

Quantenmechanik I und II

HS 13/FS 14

G.M. Graf

ETH Zürich

Inhaltsverzeichnis

1	Die frühe Quantentheorie	1
1.1	Das Plancksche Strahlungsgesetz (1900)	1
1.2	Licht als Teilchen (Einstein 1905)	5
1.3	Die Bohrsche Quantenhypothese (1913)	7
1.4	Die Quantisierung der Wirkung (Sommerfeld 1915)	8
1.5	Emission und Absorption (Einstein 1917)	12
1.6	Licht als Teilchen (Compton 1922)	14
1.7	Teilchen als Welle (de Broglie 1923)	14
2	Wellen- und Matrizenmechanik	16
2.1	Wellenmechanik und Schrödinger-Gleichung	16
2.2	Matrizenmechanik und Heisenberg-Gleichung	19
3	Die allgemeine Form der Quantenmechanik	24
3.1	Darstellung im Hilbertraum	24
3.2	Das freie Teilchen	32
3.3	Der harmonische Oszillator	34
3.4	Die WKB-Näherung	38
3.5	Symmetrien und Erhaltungssätze	41
4	Das Zweikörperproblem	43
4.1	Schwerpunkts- und Relativbewegung	43
4.2	Das Wasserstoff-Atom	46

5	Streutheorie	48
5.1	Die Greensche Funktion	48
5.2	Streuzustände	49
5.3	Das optische Theorem	51
5.4	Zerlegung in Partialwellen	52
5.5	Resonanzen	53
6	Näherungsmethoden	56
6.1	Störung des Eigenwertproblems	56
6.2	Variationsmethoden	59
6.3	Helium als Beispiel	61
7	Drehimpuls und Spin	65
7.1	Symmetrien im Hilbertraum	65
7.2	Drehungen	68
7.3	Irreduzible Darstellungen	70
7.4	Einschub: Zusammengesetzte Quantensysteme	72
7.5	Addition von Drehimpulsen	73
7.6	Die quantenmechanische Drehgruppe $SU(2)$	74
7.7	Der Spin des Elektrons	77
7.8	Der Satz von Wigner–Eckart	80
7.9	Der anomale Zeeman–Effekt	81
7.10	Einschub: Gemischte Zustände	84
8	Zeitabhängige Störungsrechnung	87
8.1	Das Wechselwirkungs–Bild	87
8.2	Atomare Übergänge	88
8.3	Die Goldene Regel	91
9	Quantentheorie der Hohlraumstrahlung	95
9.1	Das klassische Feld	95
9.2	Quantisierung des Strahlungsfeldes	99

9.3	Der Feldoperator	100
9.4	Das Atom im Strahlungsfeld	101
10	Identische Teilchen	104
10.1	Die Permutationsgruppe	104
10.2	Das Pauli-Prinzip	105
10.3	Unabhängige Fermionen oder Bosonen	107
10.4	Die Zopfgruppe und die Anyonen	110
11	Das Thomas-Fermi Atom	114
11.1	Das Atommodell	114
11.2	Die Thomas-Fermi Gleichung	114
11.3	Positive Ionen	116
11.4	Das neutrale Atom	117
12	Die Hartree-Fock Näherung	119
12.1	Das Atommodell	119
12.2	Die Hartree-Fock Näherung	119
12.3	Die Hartree-Fock Gleichungen	121
13	Schalenmodell und Periodensystem	123
13.1	Das Atommodell	123
13.2	Das Schalenmodell und seine Konfigurationen	124
13.3	Multipletts	127
13.4	Terme	129
13.5	Begründung der Hundschen Regeln	131
14	Zweite Quantisierung	133
14.1	Der Fock-Raum	133
14.2	Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren	133
14.3	Besetzungszahl-Basis	135
14.4	Observablen in der Fock-Darstellung	136

14.5	Der Feldoperator	138
14.6	Korrelationsfunktionen	139
14.7	Korrelationsfunktionen für Fermionen	141
14.8	Korrelationsfunktionen für Bosonen	143
15	Quantenstatistik	144
15.1	Zustände und Gesamtheiten	144
15.2	Unabhängige Teilchen	148
15.3	Ideale Quantengase	149
15.4	Entartetes Bose-Gas und Bose-Einstein Kondensation	151
16	Zurück zu den Grundlagen	156
16.1	Das EPR-Paradoxon	156
16.2	Verborgene Variablen	157
16.3	Die Bellsche Ungleichung	161
16.4	Quanten-Teleportation	162
16.5	Ein quantenmechanischer Suchalgorithmus	163
A	Anhang: Selbstadjungierte Operatoren	166
B	Anhang: Kugelfunktionen	183
C	Anhang: Die Methode der stationären Phase	187
D	Anhang: Symmetrien in der Quantenmechanik	189
	Literaturhinweise und Index	193

Quantenmechanik I: Abschnitte 1.1-7.3
Quantenmechanik II: Abschnitte 7.4-16.4

Dank gebührt Prof. W. Hunziker (†), auf dessen Skript das vorliegende basiert, z.T. durch Verwendung des Quelltextes; ferner Herrn I. Lenzo und Frau A. Schultze, sowie weiteren Mitarbeitern für die Textverarbeitung mehrerer Kapitel und Anhänge.

Erste Ausgabe: WS 04/05 (QMI), FS 11 (QMII).

1 Die frühe Quantentheorie

1.1 Das Plancksche Strahlungsgesetz (1900)

Nach klassischer Vorstellung ist ein **Teilchen** (z.B. ein Elektron oder ein Atom) charakterisiert durch Ort und Geschwindigkeit, deren Angabe beliebig genau sein kann; eine **Welle** hat eine bestimmte Frequenz und Wellenzahl, oder ist eine Superposition von solchen. Ein (elementares) Teilchen ist unteilbar und verläuft auf einer Bahn; eine Welle ist teilbar und die Teile können miteinander interferieren. Licht besteht aus elektromagnetischen Wellen und Materie aus Teilchen. Die beiden wechselwirken miteinander und gelangen, in einem verspiegelten Hohlraum eingeschlossen, zu einem thermischen Gleichgewicht, das Planck untersuchte.

Das zunächst freie elektromagnetische (e.m.) Feld genügt auf Grund der Maxwell-Gleichungen der Wellengleichung

$$\square \vec{E} = 0 \quad \text{mit} \quad \square = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta$$

und der Nebenbedingung

$$\text{div } \vec{E} = 0, \quad (1.1)$$

(analog für \vec{B}). Der Separationsansatz

$$\vec{E}(\vec{x}, t) = f(t) \vec{E}(\vec{x})$$

führt auf

$$\frac{1}{c^2} \ddot{f}(t) \vec{E}(\vec{x}) = f(t) \Delta \vec{E}(\vec{x})$$

und weiter

$$\ddot{f} = -\omega^2 f, \quad -\Delta \vec{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E} \quad (1.2)$$

für eine Konstante $\omega^2 (\geq 0)$: Dies sind die Bewegungsgleichung eines harmonischen Oszillators, bzw. die Eigenwertgleichung für $-\Delta$. Auf dem Rand des Hohlraums soll die Randbedingung

$$\vec{E}_{\parallel} = 0$$

ideal leitender Wände gelten. Wählt man diesen einfachheitshalber als den Würfel $0 \leq x_i \leq L$, ($i = 1, 2, 3$), so lauten die Eigenschwingungen (Moden)

$$E_i(\vec{x}) = E_i \cos(k_i x_i) \sin(k_{i+1} x_{i+1}) \sin(k_{i+2} x_{i+2}) : \quad (1.3)$$

Die Randbedingungen ($E_i = 0$ für $x_j = 0, L$ ($j \neq i$)) sind erfüllt, falls

$$k_i = \frac{\pi}{L} n_i, \quad n_i \text{ ganz, } \geq 0, \text{ höchstens ein } n_i = 0. \quad (1.4)$$

Mit $\vec{E} = (E_1, E_2, E_3)$ und $\vec{k} = (k_1, k_2, k_3)$ verlangt (1.1) $\vec{E} \cdot \vec{k} = 0$: zu jedem \vec{k} gibt es zwei linear unabhängige Eigenschwingungen mit Eigenfrequenzen $\omega = c \cdot |\vec{k}|$. Die Zahl der Eigenschwingungen $\leq \omega$ ist nach (1.4) asymptotisch für grosse ω ($\omega \gg c/L$)

$$N(\omega) = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \left(\frac{\omega L}{\pi c}\right)^3 = \frac{V}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{\omega^3}{3},$$

wobei $V = L^3$, bzw.

$$\frac{dN}{d\omega} = V \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} . \quad (1.5)$$

Planck stellt sich die Materie vor als bestehend aus Oszillatoren (“Resonatoren”) verschiedener Frequenzen ω_0 , welche die sonst unabhängigen e.m. Schwingungen ins Gleichgewicht bringen. Er geht dabei in zwei Schritten vor:

- i) Die Resonatoren der Frequenz ω_0 werden durch das e.m. Feld angeregt und strahlen auch zurück. Das resultierende dynamische Gleichgewicht zwischen mittlerer Energie der Eigenschwingung, \bar{U}_ω , und das Resonators, \bar{E}_{ω_0} , ist ($\bar{\quad}$: Zeitmittel)

$$\bar{U}_{\omega_0} = \bar{E}_{\omega_0} . \quad (1.6)$$

- ii) Danach wird \bar{E}_ω im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T bestimmt (und damit auch \bar{U}_ω).

Die Energieverteilung kann dann durch die **spektrale Energiedichte** $u(\omega, T)$ beschrieben werden:

$$V \cdot u(\omega, T) d\omega = \bar{U}_\omega \cdot dN$$

ist die Energie aller Moden mit Frequenzen in $[\omega, \omega + d\omega]$; also

$$u(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \bar{U}_\omega . \quad (1.7)$$

- i) Die Schwingung eines Resonators, $be^{-i\omega t}$, genügt der Differentialgleichung (Newtonsche Gleichung)

$$m\ddot{b} + \gamma\dot{b} + m\omega_0^2 b = e\mathcal{E}e^{-i\omega t} , \quad (1.8)$$

falls sie durch eine Mode $\mathcal{E}e^{-i\omega t}$ des elektrischen Felds angeregt wird. Dabei sind m, e die Masse, bzw. die Ladung des Resonators und $\gamma = e^2\omega_0^2/(6\pi c^3)$ ist eine summarische Beschreibung der Strahlungsverluste (s. Elektrodynamik). Also ist

$$b = \frac{\frac{e\mathcal{E}}{m}}{\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{i\gamma\omega}{m}} \approx \frac{e\mathcal{E}}{2m\omega_0} \cdot \frac{1}{\omega_0 - \omega - \frac{i\gamma}{2m}}$$

für $\omega \approx \omega_0$, mit entsprechender (ungestörter) Energie

$$\bar{E}_{\omega_0} = \frac{m}{2}(\omega^2 + \omega_0^2)|b|^2 \approx m\omega_0^2|b|^2 \approx \frac{m}{4} \frac{(\frac{e\mathcal{E}}{m})^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + (\frac{\gamma}{2m})^2} . \quad (1.9)$$

Statistisch betrachtet sind die Phasen der verschiedenen Moden (Amplituden \mathcal{E}_ω) unkorreliert und ihre Beiträge $\bar{E}_{\omega_0}(\omega)$ aus (1.9) im Mittel additiv. Die Gesamtenergie eines Resonators ist damit

$$\bar{E}_{\omega_0} = \int_0^\infty \bar{E}_{\omega_0}(\omega) dN(\omega) = 3V \overline{|\mathcal{E}_{\omega_0}|^2} = \bar{U}_{\omega_0}$$

unter Verwendung von (1.5) und von $(x^2 + a^2)^{-1} \approx \frac{\pi}{a} \delta(x)$. Die letzte Gleichung folgt aus der Isotropie der Strahlung: $3V \overline{|\mathcal{E}_{\omega_0}|^2} = V \overline{|\vec{E}_{\omega_0}|^2} = \bar{U}_{\omega_0}$.

ii) Folgende Überlegung, die Planck nicht machte, drängt sich hier auf. Die Wahrscheinlichkeit, ein Hamiltonsches System mit Phasenkoordinaten p, q in $dpdq$ zu finden, ist bei der Temperatur T nach Boltzmann

$$w(p, q)dpdq = \frac{e^{-\beta H(p, q)}}{Z(\beta)}dpdq, \quad (1.10)$$

wobei H die Hamiltonfunktion ist, $\beta = (kT)^{-1}$ die inverse Temperatur, k die Boltzmann-Konstante und

$$Z(\beta) = \int dpdq e^{-\beta H(p, q)}. \quad (1.11)$$

die sogenannte Zustandssumme. Die mittlere Energie ist damit

$$\bar{E} = \int dpdq H(p, q)w(p, q) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\beta).$$

Für einen 1-dimensionalen harmonischen Oszillator,

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 q^2,$$

ist (1.11) ein Gaußsches Integral,

$$Z(\beta) = \frac{2\pi}{\beta\omega_0},$$

und damit

$$\bar{E} = \frac{1}{\beta} = kT, \quad (1.12)$$

was unabhängig von ω_0 ist. Wendet man dies auf die Resonatoren an und, indirekt über (1.6), auf \bar{U}_{ω_0} (oder, wie Rayleigh, direkt auf die Feldoszillatoren (1.2), ohne auf die Einstellung des Gleichgewichts einzugehen), so folgt aus (1.7)

$$u(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} kT, \quad (1.13)$$

(Rayleigh 1900, berichtigt durch Jeans 1905). Dieses Verhalten führt auf die Energie pro Volumeneinheit

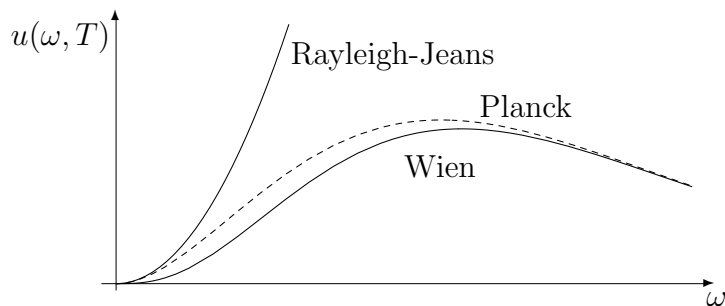
$$\int_0^\infty u(\omega, T) d\omega = \infty \quad (!)$$

(“Ultraviolett Katastrophe”) und steht im Widerspruch zum experimentellen Verhalten

$$u(\omega, T) \propto \omega^3 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \quad (1.14)$$

für grosse ω , bzw. kleine T (Wien, 1896). Die hier gewählte Notation \hbar/k für die damals anders benannte Konstante eilt ihrem späteren Bezug zu den Planck- und Boltzmann-Konstanten \hbar und k voraus. Planck bemerkte jedoch, dass \hbar/k und die Proportionalitätskonstante in (1.14) Naturkonstanten sein mussten (s. Übungen). Er folgerte über (1.7)

$$\bar{U}_\omega = \hbar\omega e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}, \quad (1.15)$$



und sodann $\bar{E}_\omega = \hbar\omega e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}$ über (1.6), wobei hier die zweite Konstante ebenso voraussetzend mit \hbar bezeichnet wird. Am 7. Oktober 1900 erfuhr Planck von Messungen, die eine Abweichung vom Wienschen Gesetz zeigten. Noch am selben Tag änderte er den Ausdruck für \bar{E}_ω ab und gelangte so zum **Strahlungsgesetz**

$$u(\omega, T) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}, \quad (1.16)$$

(s. Übungen für Details). Es interpoliert zwischen (1.14) und (1.13), letzteres wenn man k mit der Boltzmann-Konstanten identifiziert. Dies tat Planck etwas später, wenn auch aus anderen Gründen (s. unten). Aus dem Vergleich mit der neuen experimentellen Kurve fand er so

$$\begin{aligned} \hbar &= 1,04 (1,05549) \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}, \\ k &= 1,34 (1,3807) \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

(in Klammern die heutigen Werte) und auch den damals besten Wert für die Avogadro Zahl

$$N_A = \frac{R}{k} = 6,17 (6,022) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Die grossartigste Bestätigung fand das Plancksche Gesetz (1.16) in der gemessenen Spektralverteilung der kosmischen Hintergrundstrahlung bei $T = 2,73\text{K}$ (COBE 1992, WMAP 2003, Planck 2013).

Nachträglich (14. Dez. 1900) begründet Planck (1.16) so:

“Wir betrachten aber – und dies ist der wesentlichste Punkt der ganzen Berechnung – E als zusammengesetzt aus einer ganz bestimmten Anzahl endlicher Teile und bedienen uns dazu der Naturkonstanten $h = 6,55 \cdot 10^{-27} [\text{erg} \cdot \text{sec}]$.”

(hier ist E die Energie eines Resonators und $h = 2\pi\hbar$).

Die gleichen Teile setzt er dann gleich $\hbar\omega_0$, d.h. die möglichen Energien eines Resonators sind **quantisiert**:

$$E_n = n\hbar\omega_0, \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (1.17)$$

Dies bedingt die Ersetzung von (1.10) durch

$$w_n = \frac{e^{-\beta n\hbar\omega_0}}{Z(\beta)}, \quad Z(\beta) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\hbar\omega_0} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}}$$

und damit

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \log Z(\beta) = \frac{\hbar\omega_0}{e^{\beta\hbar\omega_0} - 1},$$

was über (1.6, 1.7) auf (1.16) führt. (s. Übungen für Plancks äquivalente Überlegung).

Beachte, dass Planck die Feldoszillatoren nicht quantisierte. Als Einstein dies tat (s. unten), erschien ihm der Schritt zu radikal. Umgekehrt bemängelte Einstein, dass die Quantisierungshypothese (1.17) im Widerspruch zum kontinuierlichen Energieaustausch steht, wie er in (1.8) zum Ausdruck kommt.

1.2 Licht als Teilchen (Einstein 1905)

Der 1. und 2. Hauptsatz der Thermodynamik besagen in knapper Form $dU = TdS - pdV$, d.h.

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV, \quad (1.18)$$

wobei S : Entropie, U : innere Energie, V : Volumen, p : Druck, T : Temperatur sich auf Gleichgewichtszustände eines physikalischen Systems beziehen. Diese sollen durch Angabe zweier Zustandsvariablen, z.B. U und V , bestimmt sein. So legt (1.18) die partiellen Ableitungen von $S(U, V)$ fest:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}.$$

- Für ein ideales Gas aus N Teilchen ist nach dem idealen Gasgesetz

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} = \frac{Nk}{V},$$

also

$$S(U, V) - S(U, V_0) = \int_{V_0}^V \frac{\partial S}{\partial V} dV = Nk \log \frac{V}{V_0} = k \log \left(\frac{V}{V_0}\right)^N. \quad (1.19)$$

- Ein Oszillator hat nur eine unabhängige Zustandsvariable, z.B. u oder T . Im Wienschen Grenzfall hat ein Feldoszillator der Frequenz ω nach (1.15) die (mittlere) Energie

$$u(T) = \hbar\omega e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}},$$

so dass

$$\begin{aligned} \frac{ds}{du} &= \frac{1}{T} = -\frac{k}{\hbar\omega} \log \frac{u}{\hbar\omega}, \\ s(u) &= \int \frac{ds}{du} du = -\frac{ku}{\hbar\omega} \left(\log \frac{u}{\hbar\omega} - 1 \right), \end{aligned} \quad (1.20)$$

(verwende $\int \log x dx = x(\log x - 1)$; die Wahl der Integrationskonstanten ist unwesentlich).

- Einstein betrachtet als System das e.m. Feld im Hohlraum im Frequenzbereich $[\omega, \omega + \Delta\omega)$ (monochromatische Strahlung). Dessen Entropie und Energie sind

$$S(U, V) = \Delta N \cdot s(u), \quad U = \Delta N \cdot u,$$

wobei

$$\Delta N = V \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \Delta\omega$$

die Anzahl Oszillatoren ist. Also, mit (1.20),

$$S(U, V) = -\frac{kU}{\hbar\omega} \left(\log \left(\frac{\pi^2 c^3 U}{\hbar\omega^3 \Delta\omega V} \right) - 1 \right)$$

und

$$S(U, V) - S(U, V_0) = \frac{kU}{\hbar\omega} \log \frac{V}{V_0} = k \log \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{U}{\hbar\omega}}.$$

Nun vergleicht dies Einstein mit (1.19) und schliesst:

“Monochromatische Strahlung geringer Dichte (innerhalb des Gültigkeitsbereich der Wienschen Strahlungsformel) verhält sich in wärmetheoretischer Beziehung so, wie wenn sie aus voneinander unabhängigen Energiequanten von der Grösse $\hbar\omega$ bestünde.”

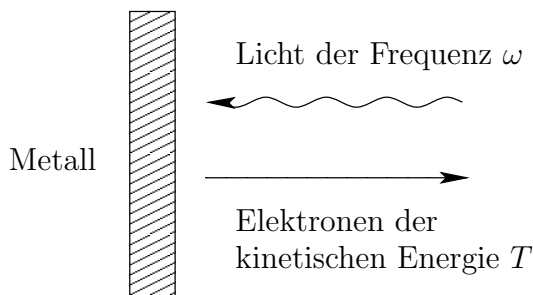
Als Gleichung:

$$E = \hbar\omega. \tag{1.21}$$

Durch diesen “heuristischen Gesichtspunkt” gewinnt er ein unabhängiges Fundament für das Strahlungsgesetz (1.16): Es folgt nun aus der Quantisierung der Energie der Eigenschwingungen des Felds; der Umweg über die Resonatoren in Plancks Überlegung wird überflüssig.

Ferner wendet Einstein (1.21) an, um “zu untersuchen, ob auch die Gesetze der Erzeugung und Verwandlung des Lichts so beschaffen sind, wie wenn das Licht aus derartigen Lichtquanten bestünde”. Eine Anwendung ist auf den **photoelektrischen Effekt** (entdeckt 1887, Hertz).

Beobachtung (Lenard 1902): Die Energie T der emittierten Elektronen hängt (monoton wachsend) nur von der Frequenz, nicht aber von der Intensität der einfallenden Strahlung ab, entgegen der klassischen Vorstellung. Davon abhängig ist hingegen die Emissionsrate.



Deutung (Einstein 1905): ein Lichtquant $\hbar\omega$ wird an ein einziges Elektron übergeben, das dann aus dem Metall mit der Energie

$$T = \hbar\omega - W \tag{1.22}$$

(W : Austrittsarbeit) entweicht. (Erst um 1915 waren die experimentellen Daten gut genug, um (1.22) zu bestätigen.)

1.3 Die Bohrsche Quantenhypothese (1913)

Atome weisen diskrete Lichtemissionsspektren (Spektrallinien) auf. Für das Wasserstoff-Atom gilt die empirisch hergeleitete Formel für die Frequenzen

$$\omega_{nm} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n, m = 1, 2, \dots, \quad n > m, \quad (1.23)$$

(Balmer 1885, aus den 4 Linien $m = 2, n = 3, 4, 5, 6$). Zur späteren Verwendung sei hier das für ein beliebiges Atom oder Molekül geltende Kombinationsprinzip (Ritz 1908) erwähnt. Es bezieht sich auf die Frequenzen der Spektrallinien und besagt, dass gewisse Summen von solchen selbst wieder im Spektrum liegen. Genauer: Die Frequenzen können mit zwei Indizes $n \neq n'$ versehen werden (nicht unbedingt blosse Zahlen), derart dass

$$\omega_{nn'} + \omega_{n'n''} = \omega_{nn''}. \quad (1.24)$$

Diese Eigenschaft ist gleichbedeutend damit (s. Übungen), dass die Frequenzen als Differenzen zweier Terme, $\omega_{nn'} = \omega_n - \omega_{n'}$, geschrieben werden können. Gl. (1.23) ist ein explizites Beispiel dafür.

Bohr nimmt an (analog zur Planckschen Quantisierung des Resonators, aber gegen klassische Vorstellungen), dass das Atom nur in Zuständen mit diskreten Energien E_n existieren kann. Strahlung (nämlich ein Lichtquant) der Frequenz

$$\omega_{nm} = \frac{1}{\hbar} (E_n - E_m) \quad (1.25)$$

wird emittiert beim Übergang $n \rightarrow m$, $E_m < E_n$. Auch der Übergang $m \rightarrow n$ ist möglich unter Absorption eines Lichtquants gleicher Frequenz (**Bohrsche Frequenzbedingung**). Mit diesem Ansatz wird der spektroskopische Befund (1.23) als Energiebilanz erklärt. Für das H-Atom ergibt sich

$$E_n = -Ry \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (1.26)$$

mit $Ry = R \cdot \hbar$.

Als Modell des Atoms verwendet Bohr das von Rutherford (1911): Ein Elektron (Masse m , Ladung $-e$) im Feld eines viel schwereren Kerns (Ladung e), den wir zunächst als fest annehmen. Längs klassischen Bahnen würde das Elektron strahlen und so dem Kern stets näher kommen. Bohr wählt die Quantenzustände unter den Kreisbahnen (Radius r , Winkelgeschwindigkeit ω , Drehimpuls L , Energie E). Für diese gilt

$$mr\omega^2 = \frac{e^2}{r^2}, \quad L = mr^2\omega, \quad E = \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}.$$

Daraus folgt

$$r = \frac{L^2}{me^2}, \quad E = -\frac{me^4}{2L^2}, \quad \omega = \frac{me^4}{L^3}.$$

Nach (1.26) muss $L \propto n$ sein. Bohr setzt als **Quantenbedingung**:

$$L_n = \hbar n, \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (1.27)$$

und findet

$$r_n = a_0 n^2, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (\text{Bohr-Radius}),$$

$$E_n = -\text{Ry} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad \text{Ry} = \frac{me^4}{2\hbar^2} \quad (\text{Rydbergkonstante}), \quad (1.28)$$

$$\omega_n = \frac{2\text{Ry}}{\hbar n^3} \quad (1.29)$$

mit den heutigen Werten

$$a_0 = 0,529177 \cdot 10^{-10} \text{ m}, \quad \text{Ry} = 13,6058 \text{ eV}.$$

Berücksichtigt man die Mitbewegung des Kerns der Masse M , so ist m durch die reduzierte Masse zu ersetzen; ebenso seine Ladung e durch Ze bei wasserstoffähnlichen Ionen wie He^+ ; also Ry in (1.28) durch

$$Z^2 \frac{M}{M+m} \text{Ry}.$$

Grosse Erfolge der Bohrschen Theorie waren u.A.:

- Der richtige Wert von R .
- a_0 als richtige Grössenordnung der Atome
- Die Erklärung des Verhältnisses $R_{\text{He}^+} : R_{\text{H}} = 4,0016$.

Bemerkung. Die Wahl von \hbar als Proportionalitätsfaktor in (1.27) ist zwingend, falls man die Gültigkeit der klassischen Strahlungstheorie für grosse n fordert: beim Übergang $n \rightarrow n-1$ soll dann Licht der klassischen Umlauffrequenz ω_n ausgestrahlt werden. In der Tat stimmt

$$\omega_{n,n-1} = \frac{\text{Ry}}{\hbar} \left(\frac{1}{(n-1)^2} - \frac{1}{n^2} \right) \approx \frac{2\text{Ry}}{\hbar n^3}, \quad (n \rightarrow \infty)$$

mit (1.29) überein. Später (1923) erhebt Bohr dies zum **Korrespondenzprinzip**: Die Quantentheorie reproduziert die klassische Physik im Grenzfall grosser Quantenzahlen. Rückblickend ist es schon im Zusammenhang mit der Strahlungsgesetzformel (1.16) ersichtlich: Der Grenzfall $kT \gg \hbar\omega$ führt sowohl auf das klassische Gesetz (1.13) wie auf grosse mittlere Quantenzahlen n in (1.17).

1.4 Die Quantisierung der Wirkung (Sommerfeld 1915)

Sommerfeld verallgemeinert die Bohrsche Bedingung (1.27). Die Quantisierung der **gebundenen** Bahnen eines Hamiltonschen System mit **einem** Freiheitsgrad ist die Quantisierung der Wirkung:

$$\oint p dq = 2\pi n \hbar = nh, \quad (n \text{ ganz}), \quad (1.30)$$

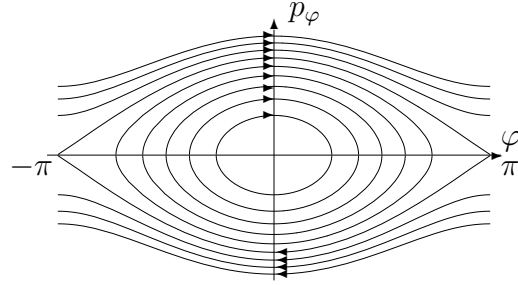
wobei das Integral sich über eine Bahnkurve erstreckt. Die möglichen Werte der **Quantenzahl** n sind ferner eingeschränkt durch die, die die Wirkung auf der linken Seite überhaupt annehmen kann. Für Bahnkurven etwa, die (zwei) Umkehrpunkte aufweisen,

ist $n \geq 0$ oder auch $n \geq 1$ (die spätere Quantenmechanik würde in diesem Fall n halb ganz vorziehen, s. Abschnitt 3.4, was wir hier ignorieren). Auch andere Typen von Bahnkurven sind möglich, wie das nächste Beispiel zeigt.

Beispiele. 1. Das ebene Pendel (Masse m , Länge l) mit Hamiltonfunktion

$$H(\varphi, p_\varphi) = \frac{p_\varphi^2}{2ml^2} - mgl \cos \varphi$$

hat je eine Bahnkurve bei Energien $E < mgl$, aber je zwei, falls $E \geq mgl$. Nur im zweiten Fall kann n auch negativ sein.

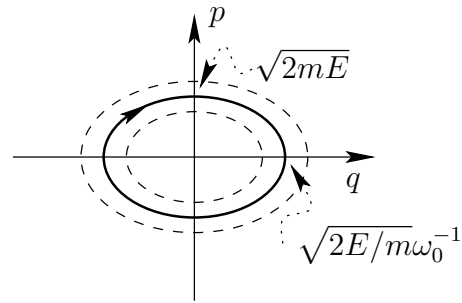


2. Harmonischer Oszillator. Die Bahnkurve der Energie E ,

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 q^2 = E,$$

ist eine Ellipse im Phasenraum, also

$$\oint p dq = \pi \sqrt{2mE} \cdot \sqrt{\frac{2E}{m}} \omega_0^{-1} = \frac{2\pi E}{\omega_0}$$



und (1.30) liefert

$$E_n = n\hbar\omega_0, \quad (n = 0, 1, \dots)$$

was überraschend mit Plancks Postulat (1.17) übereinstimmt.

3. Ein Teilchen, das sich frei längs einem Kreis bewegt (Phasenkoordinaten (φ, p_φ) , $0 \leq \varphi < 2\pi$). Der Drehimpuls $p_\varphi = L$ ist erhalten. Also ist

$$\oint p_\varphi d\varphi = 2\pi L$$

und (1.30) ist (1.27), allerdings mit $n = 0, \pm 1, \dots$

Die Bedingung (1.30) lässt sich auf **vollständig separable Systeme** (s. Allgemeine Mechanik) mit f Freiheitsgraden erweitern: Solche, für welche die zeitunabhängige Hamilton-Jacobi Gleichung

$$H\left(q, \dots, q_f, \frac{\partial S}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial S}{\partial q_f}\right) = E \equiv \alpha_1$$

($H(q, p)$: Hamiltonfunktion in passenden Koordinaten) eine vollständige Lösung der Form

$$S(q_1, \dots, q_f, \alpha_1, \dots, \alpha_f) = \sum_{k=1}^f S_k(q_k, \alpha_1, \dots, \alpha_f)$$

besitzt. Dabei sind $(\alpha_1, \dots, \alpha_f) = \alpha$ Erhaltungsgrößen. Im $2f$ -dimensionalen Phasenraum verläuft die Bewegung auf dem Schnitt von f durch α bestimmte Flächen

$$p_k = \frac{\partial S}{\partial q_k}(q, \alpha) = \frac{\partial S_k}{\partial q_k}(q_k, \alpha), \quad (k = 1, \dots, f). \quad (1.31)$$

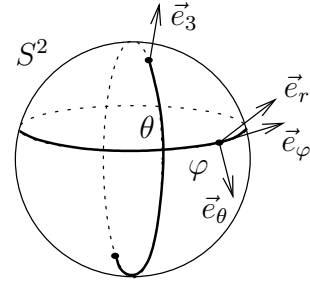
Für festes k definiert die Gleichung einen (topologischen) Kreis in der (q_k, p_k) -Ebene, falls die Bewegung beschränkt ist (wie für $f = 1$ die Kreise in der Figur). Die f -dimensionale Schnittfläche ist deren kartesisches Produkt und somit ein **Torus**. Die Sommerfeld-Bedingung ist anwendbar: Sie zeichnet als erlaubt diejenigen Tori (und nicht spezielle, darin verlaufende Bahnen) aus, für welche

$$W_k(\alpha) := \oint p_k dq_k = 2\pi n_k \hbar, \quad (n_k \text{ ganz}). \quad (1.32)$$

für alle $k = 1, \dots, f$, wo p_k durch (1.31) gegeben ist. Dies bestimmt $(\alpha_1, \dots, \alpha_f)$ als Funktion der n_k und insbesondere die möglichen Energien $E_{n_1 \dots n_f}$.

Beispiel. Das 2-Körperproblem (s. Allgemeine Mechanik). Nach Separation der Schwerpunktsbewegung und Verwendung von Polarkoordinaten (r, θ, φ) für die Relativbewegung,

$$\vec{x} = r \vec{e}_r, \quad \dot{\vec{x}} = \dot{r} \vec{e}_r + r \dot{\theta} \vec{e}_\theta + r(\sin \theta) \dot{\varphi} \vec{e}_\varphi,$$



lautet deren kinetische Energie

$$T = \frac{m}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2),$$

mit kanonischen Impulsen

$$p_r = m\dot{r}, \quad p_\theta = mr^2\dot{\theta}, \quad p_\varphi = mr^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}.$$

Der Drehimpuls ist

$$\vec{L} = m\vec{x} \wedge \dot{\vec{x}} = mr^2 \dot{\theta} \vec{e}_r \wedge \vec{e}_\theta + mr^2 (\sin \theta) \dot{\varphi} \vec{e}_r \wedge \vec{e}_\varphi = p_\theta \vec{e}_\varphi - \frac{p_\varphi}{\sin \theta} \vec{e}_\theta,$$

so dass

$$\vec{L} \cdot \vec{e}_3 = p_\varphi, \quad \vec{L}^2 = p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta}. \quad (1.33)$$

Die Hamiltonfunktion lautet

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{p_\theta^2}{r^2} + \frac{p_\varphi^2}{r^2 \sin^2 \theta} \right) + V(r)$$

und die Hamilton-Jacobi Gleichung

$$\frac{1}{2m} \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial S}{\partial \varphi} \right)^2 \right] \right\} + V(r) = E$$

ist vollständig separabel. Der Ansatz

$$S = S_r(r) + S_\theta(\theta) + S_\varphi(\varphi)$$

führt auf

$$\begin{aligned}\frac{\partial S_\varphi}{\partial \varphi} &= \alpha_\varphi , \\ \left(\frac{\partial S_\theta}{\partial \theta}\right)^2 + \frac{\alpha_\varphi^2}{\sin^2 \theta} &= \alpha_\theta^2 , \\ \left(\frac{\partial S_r}{\partial r}\right)^2 + \frac{\alpha_\theta^2}{r^2} &= 2m(E - V(r)) .\end{aligned}$$

Da der zweite Ausdruck nicht negativ ist, wurde die entsprechende Separationskonstante als α_θ^2 angesetzt, wobei wir der Eindeutigkeit halber $\alpha_\theta \geq 0$ wählen. Nun können $W_k(\alpha)$, ($k = r, \theta, \varphi$), in (1.32) berechnet werden:

$$\begin{aligned}W_\varphi(\alpha) &= 2\pi\alpha_\varphi , \\ W_\theta(\alpha) &= 2 \int_{\theta_{\min}=\pi-\theta_{\max}}^{\theta_{\max}} \sqrt{\alpha_\theta^2 - \frac{\alpha_\varphi^2}{\sin^2 \theta}} d\theta = 2\pi(\alpha_\theta - |\alpha_\varphi|) ,\end{aligned}$$

also

$$\alpha_\theta = \frac{1}{2\pi}(|W_\varphi| + W_\theta) , \quad (1.34)$$

$$W_r(\alpha) = 2 \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \sqrt{2m(E - V(r)) - \frac{\alpha_\theta^2}{r^2}} dr . \quad (1.35)$$

Nach Quantisierung der Wirkungen (1.32) sind die erlaubten **Drehimpulse** und **Energien** durch die Quantenzahlen n_r, n_φ, n_θ bestimmt, s. (1.33, 1.34, 1.35):

$$\begin{aligned}\vec{L} \cdot \vec{e}_3 &= \alpha_\varphi = n_\varphi \cdot \hbar , & (n_\varphi = 0, \pm 1, \dots) , \\ \vec{L}^2 &= \alpha_\theta^2 = \underbrace{[(|n_\varphi| + n_\theta) \hbar]^2}_{:=l} , & (n_\theta = 0, 1, \dots) , \\ E &= E_{n_r, l} .\end{aligned}$$

Die Energien hängen nur von zwei (statt $f = 3$) Quantenzahlen ab, dafür kommt jede $2l+1$ mal vor (**Entartung**), denn $|n_\varphi| \leq l$ wegen $|\vec{L} \cdot \vec{e}_3| \leq |\vec{L}|$, also $(n_\varphi, n_\theta) = (0, l), (\pm 1, l-1), \dots, (\pm l, 0)$.

Spezialfall: Wasserstoff-Atom (Kepler-Problem), d.h. $V(r) = -e^2/r$. Dann ist für $E < 0$ (damit Bahnen gebunden)

$$W_r(\alpha) = 2 \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \sqrt{2mE + \frac{2me^2}{r} - \frac{\alpha_\theta^2}{r^2}} dr = -2\pi \left(\alpha_\theta - \frac{me^2}{\sqrt{-2mE}} \right) ,$$

(verwende

$$2 \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \sqrt{-A + 2\frac{B}{r} - \frac{C}{r^2}} dr = -2\pi \left(\sqrt{C} - \frac{B}{\sqrt{A}} \right)$$

für $A, B, C > 0$), und damit

$$n_r \hbar = -l \hbar + e^2 \sqrt{\frac{m}{-2E}}, \quad (n_r = 1, 2, \dots),$$

$$E_n = -\frac{me^4}{2n^2 \hbar^2}, \quad (n = n_r + l = 1, 2, \dots).$$

Dies stimmt mit (1.26) überein. Die Entartung ist nun

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2. \quad (1.36)$$

Die Entartungen sind Ausdruck von Symmetrien: der Rotationen (Drehimpulserhaltung) beim 2-Körper-Problem und, darüber hinaus beim Kepler-Problem, der Erhaltung des Laplace-Lenz-Vektors.

Auf Systeme, die nicht separabel sind (und dies ist der generische Fall), ist Sommerfelds Bedingung nicht anwendbar.

1.5 Emission und Absorption (Einstein 1917)

Einstein gibt eine neue Herleitung des Planckschen Gesetzes (1.16). Auch er bestimmt die spektrale Energiedichte des Strahlungsfelds über das Gleichgewicht mit der Materie, ohne allerdings weder (1.6) noch ein konkretes Modell der Materie, wie die Resonatoren, zu verwenden. Die Moleküle, die einfachheitshalber alle von derselben Sorte seien, haben diskrete Energien E_n , wobei Entartungen ($E_n = E_m$ für $n \neq m$) erlaubt sind. Jedes Molekül kann folgende Übergänge eingehen:

- **spontane Emission:** Übergang $n \rightarrow m$, ($E_n > E_m$) mit

$$\text{Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit: } A_{nm}. \quad (1.37)$$

- **induzierte Emission, bzw. Absorption** in Anwesenheit von Strahlung: Übergang $n \rightarrow m$, ($E_n > E_m$, bzw. $E_n < E_m$) mit

$$\text{Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit: } B_{nm} u(\omega_{nm}). \quad (1.38)$$

wobei $u(\omega)$ die spektrale Energiedichte ist und ω_{nm} eine durch n und m festgelegte Frequenz: $\omega_{nm} = \omega_{mn}$.

Im thermischen Gleichgewicht (Temperatur T) ist die mittlere Anzahl Moleküle im Zustand E_n

$$N_n = N \cdot \frac{e^{-E_n/kT}}{Z},$$

wobei N deren Gesamtzahl und $Z = \sum_n e^{-E_n/kT}$ die Zustandsumme ist. Für die Zahl der Moleküle, die pro Zeiteinheit den Übergang $n \rightarrow m$ machen, setzt somit Einstein:

$$\dot{N}_{nm} = \frac{N}{Z} e^{-E_n/kT} \cdot \begin{cases} B_{nm} u(\omega_{nm}) + A_{nm}, & (E_n > E_m), \\ B_{nm} u(\omega_{nm}), & (E_n < E_m). \end{cases} \quad (1.39)$$

Im Gleichgewicht ist $\dot{N}_{nm} = \dot{N}_{mn}$, also für $E_n > E_m$

$$e^{-E_n/kT}(B_{nm}u(\omega_{nm}) + A_{nm}) = e^{-E_m/kT}B_{mn}u(\omega_{nm})$$

und somit

$$u(\omega_{nm}, T) = \frac{A_{nm}}{B_{nm}} \left(\frac{B_{mn}}{B_{nm}} e^{\frac{E_n - E_m}{kT}} - 1 \right)^{-1}, \quad (1.40)$$

mit expliziter T -Abhängigkeit der rechten Seite! Sodann wird gefordert, dass der Ausdruck in den Grenzfällen $T \rightarrow 0$ und $T \rightarrow \infty$ bei festen n, m konsistent mit den Strahlungsgesetzen von Wien (1.14), bzw. von Rayleigh-Jeans (1.13) sein soll. Aus Ersterem folgt so die Bohrsche Frequenzbedingung (1.25). Das Zweite verlangt zunächst $u \rightarrow \infty$ für $T \rightarrow \infty$, also

$$B_{mn} = B_{nm}, \quad (1.41)$$

und dann weiter

$$\frac{A_{nm}}{B_{nm}} \left(e^{\frac{E_n - E_m}{kT}} - 1 \right)^{-1} \rightarrow \frac{A_{nm}}{B_{nm}} \frac{kT}{\hbar\omega_{nm}} = \frac{\omega_{nm}^2}{\pi^2 c^3} kT.$$

Daraus folgt die Beziehung

$$\frac{A_{nm}}{B_{nm}} = \frac{\hbar\omega_{nm}^3}{\pi^2 c^3}, \quad (1.42)$$

zwischen spontaner und induzierter Emission und (1.40) wird zum Planckschen Strahlungsgesetz (1.16) für $u(\omega_{nm}, T)$. Weil darin alle Moleküleigenschaften entfallen, muss es für beliebige Frequenzen ω gelten. Die Berechnung der molekularen Grössen E_n, A_{nm}, B_{nm} bleibt der späteren Quantenmechanik vorbehalten (s. Kap. 9). Zum Vergleich mit ihr ist es zweckmässig, die Wahrscheinlichkeit (1.38) für induzierte Übergänge auf die mittlere Anzahl Lichtquanten $N_\omega = \bar{U}_\omega/\hbar\omega$ in einer Mode der Frequenz $\omega = \omega_{nm}$ zu beziehen, vgl. (1.7),

$$B_{nm}u(\omega_{nm}) = B_{nm} \frac{\hbar\omega_{nm}^3}{\pi^2 c^3} N_{\omega_{nm}} =: \tilde{B}_{nm} \cdot N_{\omega_{nm}}.$$

Dann vereinfacht sich (1.42) nämlich zu

$$A_{nm} = \tilde{B}_{nm}$$

und die Raten rechts der Klammer in (1.39) sind $A_{nm}(N_{\omega_{nm}} + 1)$, bzw. $A_{nm}N_{\omega_{nm}}$.

Bemerkenswert ist die Beschreibung (1.37) der spontanen Emission: Selbst im Vakuum ($u = 0$) gibt es für ein Molekül in einem **bestimmten** Quantenzustand nur eine **Wahrscheinlichkeitsaussage** für das zukünftige Verhalten. Dieser prinzipielle Verzicht auf eine (im klassischen Sinn) kausale Dynamik haftet der ganzen Quantentheorie an.

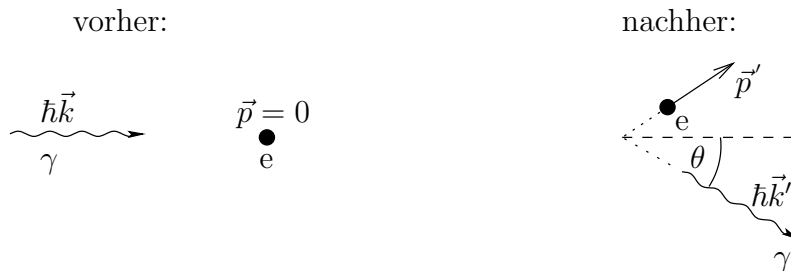
In derselben Arbeit erweitert Einstein seine Lichtquantenhypothese (1.21) zu einer relativistisch kovarianten Beziehung zwischen dem 4er-Impuls $(E/c, \vec{p})$ und dem 4er-Wellenvektor $(\omega/c, \vec{k})$,

$$\begin{pmatrix} E/c \\ \vec{p} \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} \omega/c \\ \vec{k} \end{pmatrix}, \quad \text{bzw.} \quad p^\mu = \hbar k^\mu, \quad (1.43)$$

und schliesst somit, dass ein Lichtquant auch einen Impuls $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ mit $|\vec{k}| = \omega/c$ trägt.

1.6 Licht als Teilchen (Compton 1922)

Der direkte Nachweis der Wellen-Teilchen Dualität des Lichts lieferte Compton. Bei der Streuung von Röntgenstrahlen an (ruhenden) Elektronen ändert sich der Impuls der Lichtquanten (Teilcheneigenschaft) und wegen (1.43) die Wellenlänge λ der Strahlung (Welleneigenschaft):



Aus der Energie-Impuls-Erhaltung

$$\hbar k^\mu + p^\mu = \hbar k'^\mu + p'^\mu$$

folgt

$$\lambda' - \lambda = \frac{4\pi\hbar}{mc} \sin^2 \frac{\theta}{2}. \quad (1.44)$$

Rechnung: Das Minkowski-Quadrat von $\hbar(k'^\mu - k^\mu) = p^\mu - p'^\mu$ ist $-\hbar^2 k^\mu k'_\mu = m^2 c^2 - p^\mu p'_\mu$ mit

$$k^\mu k'_\mu = |\vec{k}||\vec{k}'|(1 - \cos \theta) = 2|\vec{k}||\vec{k}'| \sin^2 \frac{\theta}{2},$$

$$p^\mu p'_\mu = mc \frac{E'}{c} = mc(mc + \hbar|\vec{k}| - \hbar|\vec{k}'|),$$

also

$$-2\hbar^2 |\vec{k}||\vec{k}'| \sin^2 \frac{\theta}{2} = mc\hbar(|\vec{k}'| - |\vec{k}|).$$

Mit $\lambda = 2\pi/|\vec{k}|$ folgt (1.44).

1.7 Teilchen als Welle (de Broglie 1923)

De Broglie überträgt die Wellen-Teilchen Dualität von Licht auf Materie: einem Teilchen mit Impuls p^μ ist eine Welle ("Materiewelle") zugeordnet mit Wellenvektor k^μ , wie in (1.43). Aus $p^\mu p_\mu = (E/c)^2 - \vec{p}^2 = m^2 c^2$ folgt das Dispersionsgesetz dieser Wellen:

$$\omega(\vec{k}) = c \sqrt{\left(\frac{mc}{\hbar}\right)^2 + \vec{k}^2}.$$

In nicht-relativistischer Näherung, wo

$$E(\vec{p}) = \underline{mc^2} + \frac{\vec{p}^2}{2m}, \quad (1.45)$$

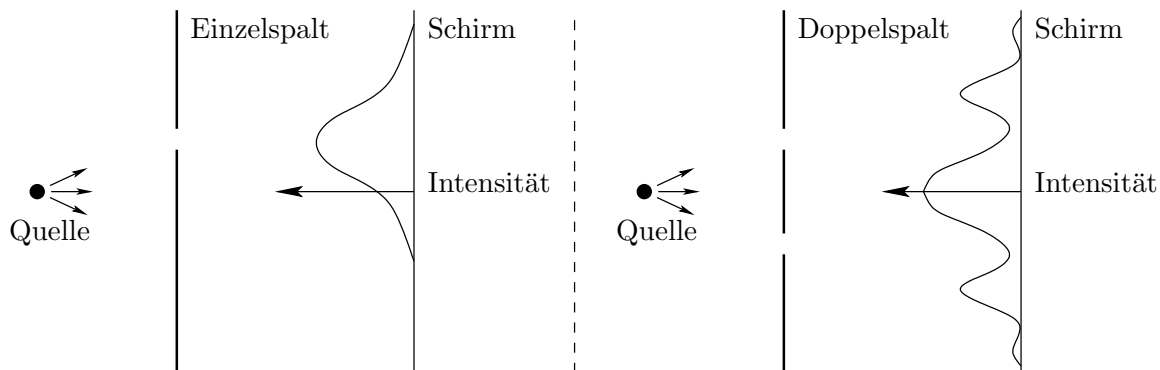
lautet es

$$\omega(\vec{k}) = \frac{mc^2}{\hbar} + \frac{\hbar \vec{k}^2}{2m}, \quad (1.46)$$

wobei die unterstrichenen Terme der Ruheenergie entsprechen. Nicht relativistisch betrachtet kann eine solche Konstante in der Energie $E(\vec{p})$ weggelassen werden und ebenso (siehe später) bei der Frequenz $\omega(\vec{k})$.

De Broglie vermutet, dass sich Beugungs- und Interferenzerscheinungen auch mit Teilchenstrahlen ergeben.

Beispiel. Doppelspaltexperiment



Die Intensität beim Doppelspalt ist nicht die Summe der Intensitäten von je einem offenen Spalt. Die Interferenz deutet darauf hin, dass stattdessen Amplituden additiv sind. Das Experiment kann heute mit Elektronen, Neutronen, ja Fulleren-Molekülen C_{60} durchgeführt werden.

Weitere Entwicklungen, auf die wir erst später eingehen werden, waren das Ausschlussprinzip (Pauli, 1925), welches mit einem weiteren, 2-wertigen Freiheitsgrad im Zusammenhang steht (Pauli, 1924); letzterer wurde sodann als **Spin** des Elektrons gedeutet (Uhlenbeck, Goudsmit 1925).

Darauf folgte die moderne Form der Quantenmechanik in der Gestalt der Matrizenmechanik (Heisenberg, dann Born und Jordan, sowie Dirac, alle 1925) und der Wellenmechanik (Schrödinger 1926), auf die im nächsten Kapitel eingegangen wird.

2 Wellen- und Matrizenmechanik

2.1 Wellenmechanik und Schrödinger-Gleichung

Es soll hier die Bewegungsgleichung der Wellen gesucht werden, die de Broglie postulierte. Nach (1.43) ist einem Teilchen mit Impuls \vec{p} und Energie E eine Welle

$$\psi_{\vec{p},E}(\vec{x}, t) = e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x}-\omega t)}, \quad (\vec{p} = \hbar\vec{k}, E = \hbar\omega), \quad (2.1)$$

zugeordnet. Für ein **freies Teilchen** ist $E = E(\vec{p})$ und allgemeine Wellen ergeben sich durch Superposition

$$\psi(\vec{x}, t) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{i(\vec{p}\cdot\vec{x}-E(\vec{p})t)/\hbar} \widehat{\psi}(\vec{p}) d^3p.$$

Die Bewegung der Welle erfüllt

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{i(\vec{p}\cdot\vec{x}-E(\vec{p})t)/\hbar} E(\vec{p}) \widehat{\psi}(\vec{p}) d^3p$$

und, falls das Teilchen **nicht-relativistisch** (1.45) ist,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi.$$

Anders gesagt: Dies erhält man aus (1.46) durch die Substitution

$$\omega \rightarrow i \frac{\partial}{\partial t}, \quad \vec{k} \rightarrow -i \vec{\nabla} \quad (2.2)$$

und Anwendung auf $\psi(\vec{x}, t)$. (Für ebene Wellen (2.1) liefern ja die rechten Seiten (2.2) die linken.)

Für ein **nicht freies** Teilchen mit klassischer Hamiltonfunktion

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}) \quad (2.3)$$

liefert (2.2) die **Schrödinger-Gleichung**

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \right) \psi. \quad (2.4)$$

Damit ist H auch quantenmechanisch die Erzeugende der Zeitentwicklung: Der Zustand $\psi(\vec{x}, t)$ ergibt sich aus jenem $\psi(\vec{x})$ zur Zeit $t = 0$. Für Wellen fester Frequenz,

$$\psi(\vec{x}, t) = \psi(\vec{x}) e^{-iEt/\hbar},$$

lautet (2.4)

$$\Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(\vec{x})) \psi = 0. \quad (2.5)$$

Schrödinger (1926) erhielt diese zeitunabhängige Gleichung als wellenoptische Verallgemeinerung der Hamilton-Jacobi Gleichung. Hier soll sein Weg skizziert werden: Im symbolischen Verhältnis

$$\frac{\text{Wellenoptik}}{\text{Strahlenoptik}} = \frac{\text{Wellenmechanik}}{\text{Mechanik}}$$

war die Wellenmechanik die unbekannte Theorie inmitten von Bekannten.

Optik. In der skalaren Wellenoptik ist eine Lichtwelle fester Frequenz $\psi(\vec{x}, t) = \psi(\vec{x})e^{-i\omega t}$ eine Lösung der Gleichung (mit Wellenzahl $k(\vec{x}) = \omega n(\vec{x})/c$ und Brechungsindex $n(\vec{x})$)

$$\Delta\psi + k^2\psi = 0. \quad (2.6)$$

Sie kann unter Umständen (siehe unten) ein Bündel von Lichtstrahlen beschreiben über die Zerlegung

$$\psi(\vec{x}) = A(\vec{x})e^{iS(\vec{x})}$$

in Amplitude $A(\vec{x})$ und Phase $S(\vec{x})$ (beide reell), und zwar als Schar der Orthogonaltrajektorien $\vec{x}(s)$ (s : Bogenlänge) der Flächen konstanter Phase:

$$\frac{d\vec{x}}{ds} = \frac{\vec{\nabla}S}{|\vec{\nabla}S|}. \quad (2.7)$$

Mit

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}(Ae^{iS}) &= (\vec{\nabla}A + iA\vec{\nabla}S)e^{iS}, \\ \Delta(Ae^{iS}) &= \text{div } \vec{\nabla}(Ae^{iS}) = (\Delta A + iA\Delta S + 2i\vec{\nabla}A \cdot \vec{\nabla}S - A(\vec{\nabla}S)^2)e^{iS} \end{aligned}$$

besagt (2.6) nach Trennung von Real- und Imaginärteil

$$\Delta A - A(\vec{\nabla}S)^2 + Ak^2 = 0, \quad (2.8)$$

$$A\Delta S + 2\vec{\nabla}A \cdot \vec{\nabla}S = 0. \quad (2.9)$$

Die Strahlenoptik ist eine gute Näherung in Gebieten, wo die Amplitude $A(\vec{x})$ wenig variiert über eine Wellenlänge $2\pi/k$, oder genauer, wo

$$\left| \frac{\Delta A}{A} \right| \ll k^2. \quad (2.10)$$

Dort wird (2.8) zur Eikonalgleichung

$$(\vec{\nabla}S)^2 = k^2 \quad (2.11)$$

und (2.7) zu

$$\vec{k} \equiv k \frac{d\vec{x}}{ds} = \vec{\nabla}S. \quad (2.12)$$

Die Lösungen $\vec{x}(s)$ beschreiben eine Schar von Lichtstrahlen.

Mechanik. Zur Hamiltonfunktion (2.3) gehört die Hamilton-Jacobi Gleichung

$$\frac{(\vec{\nabla}S)^2}{2m} + V(\vec{x}) = E. \quad (2.13)$$

Sie beschreibt über $\vec{p} = m\dot{\vec{x}}$ und

$$\vec{p} = \vec{\nabla} S \quad (2.14)$$

ein Bündel von Bahnen, denn die kanonischen Bewegungsgleichungen

$$\dot{\vec{x}} = \frac{\vec{p}}{m}, \quad \dot{\vec{p}} = -\vec{\nabla} V(\vec{x})$$

sind erfüllt. In der Tat ist

$$\dot{p}_i = \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 S}{\partial x_j \partial x_i} \dot{x}_j = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 S}{\partial x_i \partial x_j} \frac{\partial S}{\partial x_j} = -\frac{\partial V}{\partial x_i},$$

wobei die letzte Gleichung durch Ableitung von (2.13) nach x_i entsteht. Die Gleichung (2.14) steht über $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ in Übereinstimmung mit (2.12), falls S/\hbar als Phase einer Lösung von (2.5) angesetzt wird. Dann wird (2.11) zu

$$\left(\frac{\vec{\nabla} S}{\hbar}\right)^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(\vec{x})),$$

also zur HJ-Gleichung (2.13).

Analog ist die zeitabhängige HJ-Gl. für das System (2.3),

$$\hbar \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\vec{\nabla} S}{\hbar}\right)^2 + V(\vec{x}) = 0$$

die strahlenoptische Näherung für die Phase S/\hbar einer Welle $\psi(\vec{x}, t) = A(\vec{x}, t)e^{iS(\vec{x}, t)/\hbar}$, die der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (2.4) genügt. Anstelle der (noch) nicht verwendeten Gl. (2.9) tritt

$$A\Delta S + 2\vec{\nabla} A \cdot \vec{\nabla} S = -2m \frac{\partial A}{\partial t}. \quad (2.15)$$

Schrödinger vollzieht den Übergang von der Mechanik zur Wellenmechanik auch für Hamiltonsche Systeme des Typs

$$H = \frac{1}{2} g^{\alpha\beta}(q) p_\alpha p_\beta + V(q).$$

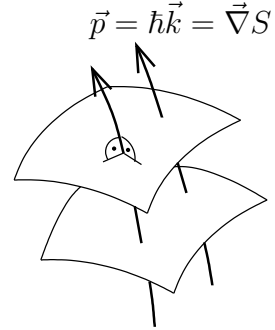
Wir formulieren die Schrödinger Gleichung aber nur für N -Teilchensysteme

$$H = \sum_{k=1}^N \frac{\vec{p}_k^2}{2m_k} + V(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) :$$

Die Wellenfunktion $\psi = \psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, t)$ erfüllt

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(\sum_{k=1}^N -\frac{\hbar^2 \Delta_k}{2m_k} + V(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \right) \psi, \quad (2.16)$$

wobei Δ_k der gewöhnliche Laplace-Operator im \mathbb{R}^3 ist, der nur auf die Variable \vec{x}_k wirkt. Wichtig ist, dass die **Wellenfunktion** $\psi(q)$ auf dem **Konfigurationsraum** des klassischen Systems lebt, hier dem \mathbb{R}^{3N} . Nur im Fall eines Teilchens kann dieser mit dem



physikalischen \mathbb{R}^3 identifiziert werden. Die Auffassung der Materiewelle als einer Welle im Raum ist somit nicht haltbar.

Unter (2.4) verhalten sich die Grössen

$$\rho(\vec{x}, t) = |\psi|^2, \quad (2.17)$$

$$\vec{j}(\vec{x}, t) = \frac{\hbar}{m} \text{Im} \bar{\psi} \vec{\nabla} \psi = \frac{\hbar}{2mi} (\bar{\psi} \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \bar{\psi}) \quad (2.18)$$

wie eine Dichte, bzw. eine Stromdichte, insofern die **Kontinuitätsgleichung**

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = 0 \quad (2.19)$$

gilt. Zum Beweis:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar}{2mi} (\bar{\psi} (\Delta \psi) - (\Delta \bar{\psi}) \psi), \\ \text{div} \vec{j} &= \frac{\hbar}{2mi} (\bar{\psi} (\Delta \psi) - (\Delta \bar{\psi}) \psi) \end{aligned}$$

nach Kürzung von $\bar{\psi}(V\psi) = (V\bar{\psi})\psi$, bzw. $\vec{\nabla} \bar{\psi} \cdot \vec{\nabla} \psi = \vec{\nabla} \psi \cdot \vec{\nabla} \bar{\psi}$. Übrigens ist $\rho = A^2$, $\vec{j}(\vec{x}, t) = A^2 \vec{\nabla} S/m$ und (2.19) folgt auch aus (2.15) nach Multiplikation mit A , also $\text{div}(A^2 \vec{\nabla} S) = -m \partial A^2 / \partial t$. In integrierter Form:

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho d^3x = - \int_{\partial\Omega} \vec{j} \cdot d\vec{\sigma}, \quad (\Omega \subset \mathbb{R}^3).$$

Insbesondere ist $\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\vec{x}, t)|^2 d^3x$ konstant in t (falls ψ für $|\vec{x}| \rightarrow \infty$ abfällt).

Eine Energieverschiebung $V(\vec{x}) \rightarrow V(\vec{x}) + E_0$ ändert zwar die Frequenz der Lösung, vgl. (1.46), gemäss $\psi(\vec{x}, t) \rightarrow \psi(\vec{x}, t) e^{-iE_0 t/\hbar}$, bzw. $A \rightarrow A$, $S \rightarrow S - E_0 t$, was aber ohne Einfluss auf (2.17, 2.18) bleibt.

Die **Deutung** der Zustände $\psi(\vec{x})$ ist **statistisch** (Born 1926): Man normiere ψ so, dass

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\vec{x})|^2 d^3x = 1. \quad (2.20)$$

Dann ist ρ eine Wahrscheinlichkeitsdichte, d.h.

$$\int_{\Omega} |\psi(\vec{x})|^2 d^3x$$

ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich das Teilchen in $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ befindet. Ebenso, in Bezug auf (2.16), $|\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N, t)|^2 d^3x_1 \dots d^3x_N$ die, die N Teilchen der Reihe nach in d^3x_1, \dots, d^3x_N um $\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N$ zu finden.

2.2 Matrizenmechanik und Heisenberg-Gleichung

Nach Sommerfeld, s. (1.30), genügt das mechanische System mit einem Freiheitsgrad

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

der Quantisierungsbedingung: Eine gebundene Bahn der Energie E ist quantentheoretisch zulässig, falls

$$n(E) := \frac{1}{2\pi\hbar} \oint p dx$$

eine ganze Zahl ($n = 0, 1, 2, \dots$) ist. Vorderhand betrachten wir beliebige Bahnen; sie entsprechen reellen $n \geq 0$. Es ist

$$n(E) = \frac{2}{2\pi\hbar} \int_{a_-}^{a_+} \sqrt{2m(E - V(x))} dx ,$$

wobei $a_{\pm} = a_{\pm}(E)$ die Umkehrpunkte der Bahn sind. Die Periode ist, mit $\dot{x} = dx/dt$,

$$T(E) = \oint dt = 2 \int_{a_-}^{a_+} \frac{dx}{\dot{x}} = 2 \int_{a_-}^{a_+} \frac{dx}{\sqrt{2(E - V(x))/m}} = 2\pi\hbar \frac{dn}{dE} ,$$

die Frequenz $\omega = 2\pi/T$ also

$$\omega(n) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dn} .$$

Funktionen $a(p, x)$ (Observablen) weisen längs der Bahn, $a(t) = a(p(t), x(t))$, diese Periode auf und sind folglich Fourier-Reihen der Form

$$a(t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} A_m(n) e^{im\omega(n)t} , \quad (2.21)$$

wobei

$$A_{-m}(n) = \overline{A_m(n)} , \quad (2.22)$$

falls a reell ist. Ebenso

$$\dot{a}(t) = i\omega(n) \sum_{m=-\infty}^{\infty} mA_m(n) e^{im\omega(n)t} . \quad (2.23)$$

Observablen können multipliziert werden, $c(p, q) = a(p, q)b(p, q)$, bzw. $c(t) = a(t)b(t)$. Gruppiert man im Produkt die Terme nach ihrer Frequenz, so resultiert die Faltung

$$C_m(n) = \sum_{m'} A_{m-m'}(n) B_{m'}(n) . \quad (2.24)$$

Insbesondere gilt (2.21) für das Dipolmoment $d(t) = ex(t)$, welches in drei Dimensionen die Ausstrahlung

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{r^3 c^2} (\vec{r} \wedge (\vec{r} \wedge \ddot{\vec{d}}))$$

($r \gg \lambda \gg |\vec{x}|$) bestimmt (vgl. Elektrodynamik): Klassisch strahlt das System in der Bahn $n \in \mathbb{R}$ mit der Frequenz $\omega(n)$ und ihren Oberschwingungen $m\omega(n)$; quantenmechanisch ($n \in \mathbb{N}$) gemäss der Bohrschen Frequenzbedingung für den Übergang $n \rightarrow n - m$:

$$\begin{array}{ccc} \text{klassisch} & \rightarrow & \text{quantenmechanisch} \\ m\omega(n) = m \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dn} & \rightarrow & \omega_{n, n-m} = \frac{E(n) - E(n-m)}{\hbar} . \end{array} \quad (2.25)$$

Für grosse n , wo $d^2 E/dn^2 \ll dE/dn$, sind die beiden Ausdrücke annähernd gleich, was das Korrespondenzprinzip auf S. 8 bekräftigt.

Die Quantisierung des klassischen Systems erfordert nach Heisenberg nicht bloss, dass in (2.21) die Frequenzen gemäss (2.25) ersetzt werden, sondern ebenso

$$A_m(n) \rightarrow A_{n,n-m} \quad (2.26)$$

was für die Phasen recht ist, kann für die Amplituden nur billig sein. Insgesamt

$$A_m(n)e^{im\omega(n)t} \rightarrow A_{n,n-m}e^{i\omega_{n,n-m}t} .$$

Links stehen lauter Eigenschaften der selben Bahn n , unabhängig von $m \in \mathbb{Z}$; rechts Eigenschaften verschiedener Paare von Zuständen $(n, n - m)$. So ist links die Summe (2.21) sinnvoll; nicht aber rechts, sozusagen gemäss dem Verbot, Äpfel und Birnen zu addieren (Heisenberg: “nicht ohne Willkür möglich und deshalb nicht sinnvoll”). Es ist somit die Gesamtheit

$$A = (A_{nn'}e^{i\omega_{nn'}t})_{nn'}$$

als Matrix aufzufassen. Wodurch ist das Produkt (2.24) zu ersetzen? Nach dem Ritzschen Kombinationsprinzip (1.24) ist $e^{i\omega_{nn'}t}e^{i\omega_{n'n''}t} = e^{i\omega_{nn''}t}$. Im Matrixprodukt $C = AB$, d.h.

$$C_{nn''}e^{i\omega_{nn''}t} = \sum_{n'} A_{nn'}e^{i\omega_{nn'}t} B_{n'n''}e^{i\omega_{n'n''}t} ,$$

kommt (1.24) zum Tragen (“ergibt sich diese Art der Zusammensetzung nahezu zwangsläufig aus der Kombinationsrelation der Frequenzen”).

Im Übrigen ist die Vorschrift (2.25) nicht eindeutig, denn auf $-m$ angewandt ergibt sie

$$m\omega(n) \rightarrow -\omega_{n,n+m} = \omega_{n+m,n} \neq \omega_{n,n-m} .$$

Der Unterschied ist aber $\hbar^{-1}O(d^2 E/dn^2)$ und damit von der selben Ungenauigkeit wie die Näherung, die der Vorschrift (2.25) zugrundeliegt. Folglich ist auch

$$A_m(n) \rightarrow A_{n+m,n}$$

ebenso passend wie (2.26). Die Anwendung beider Regeln auf die Reellitätsbedingung (2.22) liefert eine Gleichung, in der beidseits dasselbe Zustandspaar vorkommt, und zwar

$$A_{n-m,n} = \overline{A_{n,n-m}} , \quad \text{d.h. } A = A^* .$$

Die Energie H nimmt unter den Observablen eine Sonderstellung ein, da erhalten. Ihre Fourier-Entwicklung ist somit $H_m(n) = \delta_{m0}E(n)$ und quantenmechanisch entspricht ihr nach (2.26) die Diagonalmatrix

$$H_{nn'} = E(n)\delta_{nn'} . \quad (2.27)$$

Damit ist

$$A(t)_{nn'} \equiv A_{nn'}e^{i\omega_{nn'}t} = e^{iE(n)t/\hbar} A_{nn'} e^{-iE(n')t/\hbar} = (e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar})_{nn'} ,$$

kurz

$$A(t) = e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar} . \quad (2.28)$$

Es folgt $\dot{A}(t) = (i/\hbar)e^{iHt/\hbar}(HA - AH)e^{-iHt/\hbar}$ und somit die **Heisenberg-Gleichung**: die Bewegungsgleichung

$$\dot{A}(t) = \frac{i}{\hbar}[H, A(t)] \quad (2.29)$$

einer beliebigen Observablen $A(t)$.

Insbesondere gilt dies für den Ort $X(t)$ und den Impuls $P(t)$, die anstelle der Bahn $(p(t), x(t))$ treten:

$$\dot{X} = \frac{i}{\hbar}[H, X] , \quad \dot{P} = \frac{i}{\hbar}[H, P] . \quad (2.30)$$

Nun gilt es die Nabelschnur zur "halbklassischen" Quantentheorie Sommerfelds zu kappen: wo in (2.27) H noch über $E(n)$ durch die Quantisierungsbedingung (1.32) bestimmt ist, soll neu die Energie durch

$$H = \frac{P^2}{2m} + V(X) \quad (2.31)$$

gegeben sein, wobei $P^2 = P \cdot P$ und $V(X)$ (z.B. für $V(x) = \alpha x^2 + \beta x^3$) als Matrixprodukte zu verstehen sind. Die Berechnung der Kommutatoren in (2.30) verlangt schlussendlich nach jener von $(i/\hbar)[P, X]$.

Letztere wird durch Heisenberg, Born und Jordan wie folgt mit (1.32) in Verbindung gebracht. Klassisch ist nach (2.21) $\oint a(t)dt = (2\pi/\omega(n))A_0(n)$, also nach (2.23, 2.24)

$$n = \frac{1}{2\pi\hbar} \oint p dx = \frac{1}{2\pi\hbar} \oint p \dot{x} dt = \frac{i}{\hbar} \sum_{m=-\infty}^{\infty} m P_{-m}(n) X_m(n) .$$

Ableitung nach n liefert

$$1 = \frac{i}{\hbar} \sum_{m=-\infty}^{\infty} m \frac{d}{dn} P_{-m}(n) X_m(n) .$$

Das Korrespondenzprinzip verlangt $X_m(n) \rightarrow X_{n+m,n}$, $P_{-m}(n) \rightarrow P_{n,n+m}$; durch Erweiterung von (2.25) auf $E(n) \rightsquigarrow P_{n,n+m} X_{n+m,n}$ verwandelt es den Ausdruck in

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{i}{\hbar} \sum_m (P_{n,n+m} X_{n+m,n} - P_{n-m,n} X_{n,n-m}) \\ &= \frac{i}{\hbar} ((PX)_{nn} - (XP)_{nn}) = \frac{i}{\hbar} [P, X]_{nn} . \end{aligned}$$

Die Diagonalelemente von $D = (i/\hbar)[P, X]$ sind damit bestimmt. Insbesondere folgt, dass die Matrizen P, X nicht von endlicher Ordnung N sein können, denn die Summe über n würde $N = (i/\hbar)\text{tr}[P, X] = 0$ liefern. Born vermutete, dass die Ausserdiagonalelemente verschwinden, $D_{nn'} = 0$, ($n \neq n'$), und schloss insgesamt auf die **Heisenbergsche Vertauschungsrelation**

$$\frac{i}{\hbar}[P, X] = 1 . \quad (2.32)$$

Als Folge davon gilt (s. Übungen)

$$\frac{i}{\hbar}[P, f(X)] = f'(X), \quad \frac{i}{\hbar}[g(P), X] = g'(P)$$

und die Bewegungsgleichungen (2.30)

$$\dot{P} = -V'(X), \quad \dot{X} = \frac{P}{m} \quad (2.33)$$

sind formal identisch mit den kanonischen Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik.

Anstrengungen zur vollen Begründung von (2.32) folgten. Born und Jordan postulierten, wenn auch etwas verschlüsselt, die Äquivalenz der Bewegungsgleichungen (2.30) und (2.33), was als eine Erweiterung des Korrespondenzprinzips angesehen werden kann. Daraus folgt einerseits $\dot{D} = (i/\hbar)[H, D]$, d.h. $\dot{D}_{nn'} = (i/\hbar)(E(n) - E(n'))D_{nn'}$, und andererseits $\dot{D} = (i/\hbar)([-V'(X), X] + [P, P/m]) = 0$; also $D_{nn'} = 0$, ($n \neq n'$), da $E(n) \neq E(n')$. Anders Dirac, der aus der Korrespondenz zwischen klassischen und quantenmechanischen Observablen (also zwischen Funktionen auf dem Phasenraum und "Matrizen") auf die Regel stösst: Ist $a \rightarrow A$, $b \rightarrow B$, so auch

$$\{a, b\} \rightarrow \frac{i}{\hbar}[A, B], \quad (2.34)$$

wobei $\{\cdot, \cdot\}$ die Poisson-Klammer ist (s. Allgemeine Mechanik). Gl. (2.32) folgt aus $\{p, x\} = 1$.

Zur Herleitung von (2.34) benutzt er statt den Koordinaten p, x die (dimensionslose) Wirkungsvariable n und die 2π -periodische Winkelvariable w . Klassisch sind $n\hbar$ und w kanonisch konjugiert, womit

$$\{a, b\} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial a}{\partial n} \frac{\partial b}{\partial w} - \frac{\partial a}{\partial w} \frac{\partial b}{\partial n} \right),$$

und Bahnen von der Form $t \mapsto (n, w + \omega(n)t)$. Die Fourier-Entwicklung einer Observablen lautet

$$a(n, w) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} A_m(n) e^{imw}.$$

Sie enthält (2.21) als Spezialfall, und zwar durch Auswertung längs einer Bahn mit Anfangswert $w = 0$. Die Funktion c , die $C = (i/\hbar)[A, B]$ entspricht, ist nach (2.26)

$$c(n, w) = \sum_m C_{n, n-m} e^{imw} = \frac{i}{\hbar} \sum_{r, s} (A_{n, n-r} B_{n-r, n-r-s} - B_{n, n-s} A_{n-s, n-r-s}) e^{i(r+s)w}.$$

Die Klammer darin beträgt

$$(A_{n, n-r} - A_{n-s, n-r-s}) B_{n-r, n-r-s} - (B_{n, n-s} - B_{n-r, n-r-s}) A_{n-s, n-r-s}$$

und davon der erste Term, nach Multiplikation mit $e^{i(r+s)w}$,

$$\begin{aligned} (A_r(n) - A_r(n-s)) e^{irw} \cdot B_s(n-r) e^{isw} &= s \frac{\partial}{\partial n} (A_r(n) e^{irw}) \cdot B_s(n) e^{isw} \\ &= -i \frac{\partial}{\partial n} (A_r(n) e^{irw}) \frac{\partial}{\partial w} (B_s(n) e^{isw}) \end{aligned}$$

bis auf Beiträge mit höheren Ableitungen nach r, s , die in Analogie zum Korrespondenzprinzip (2.25) als vernachlässigbar gelten sollen. Desgleichen für den zweiten Term. Insgesamt ergibt sich $c = \{a, b\}$, wie behauptet.

3 Die allgemeine Form der Quantenmechanik

3.1 Darstellung im Hilbertraum

Wir fassen die Wellenfunktion $\psi(\vec{x})$ eines Teilchens (zu fester Zeit) auf als ein **Vektor** $|\psi\rangle$ im Hilbertraum $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$ der quadratintegrierbaren Funktionen mit dem Skalarprodukt

$$\langle\psi|\phi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \bar{\psi}(x)\phi(x) d^3x . \quad (3.1)$$

Er soll (2.20) entsprechend normiert sein. Allgemeiner sind Zustände eines quantenmechanischen Systems Vektoren ψ eines Hilbertraums \mathcal{H} über \mathbb{C} ($\dim \mathcal{H} \leq \infty$) mit Skalarprodukt $\langle\psi|\phi\rangle$: Sie sind stets normiert, d.h.

$$\|\psi\|^2 = \langle\psi|\psi\rangle = 1 , \quad (3.2)$$

und stellen bis auf die Äquivalenz

$$|\psi\rangle \sim e^{i\alpha}|\psi\rangle , \quad (\alpha \in \mathbb{R}) \quad (3.3)$$

die **Zustände** des Systems dar. Diese Identifikation rechtfertigt sich, da keine Messung (s. unten) die beiden Vektoren (3.3) zu unterscheiden vermag.

Observablen und Dynamik sind in der Quantenmechanik durch lineare **Operatoren** dargestellt, d.h. (etwas ungenau) durch lineare Abbildungen $A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$. Man nennt

$$\langle\phi|A|\psi\rangle := \langle\phi|A\psi\rangle$$

Matrixelemente. Der zu A **adjungierte Operator** $A^* : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ ist durch

$$\langle\phi|A^*\psi\rangle := \langle A\phi|\psi\rangle , \quad (|\phi\rangle, |\psi\rangle \in \mathcal{H}) \quad (3.4)$$

erklärt. Rechenregeln sind $(A + B)^* = A^* + B^*$, $(\lambda A)^* = \bar{\lambda}A^*$, $(\lambda \in \mathbb{C})$.

Den **Observablen** entsprechen **selbstadjungierte** Operatoren, $A^* = A$. Wir illustrieren den Begriff und die Zuordnung anhand eines Beispiels: ein Teilchen in einer Dimension, also $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$. Das Ereignis P , das Teilchen in $\Omega \subset \mathbb{R}$ zu finden (ja: $P = 1$, nein: $P = 0$) ist durch den orthogonalen Projektor $P : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$, ($P = P^2 = P^*$),

$$(P\psi)(x) = P_\Omega(x)\psi(x) , \quad (3.5)$$

(P_Ω : charakteristische Funktion von Ω) gegeben, insofern

•

$$\langle\psi|P|\psi\rangle = \int \bar{\psi}(x)P_\Omega(x)\psi(x)dx = \int_\Omega |\psi(x)|^2 dx$$

die **Wahrscheinlichkeit** des Ereignisses ist;

- Die **Eigenwerte** von P , d.h. $\lambda = 0, 1$, die möglichen **Ergebnisse** der Messung sind.
- Für die entsprechenden **Eigenvektoren**, $P|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$, das Ergebnis **deterministisch** ausfällt: $\langle\psi|P|\psi\rangle = 0$ oder 1 .

Das Ergebnis der Messung einer physikalischen Grösse (Observable) ist i.A. nicht auf 1, 0 eingeschränkt, z.B. des Orts $x \in \mathbb{R}$ des Teilchens. Damit verbunden ist der **Ortsoperator** $x : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$, ($x = x^*$)

$$x : \psi(x) \mapsto x\psi(x)$$

(Multiplikation mit x), im Sinne, dass

$$\langle x \rangle_\psi := \langle \psi | x | \psi \rangle = \int x |\psi(x)|^2 dx \quad (3.6)$$

der **Erwartungswert** der Messung ist.

Für einen allfälligen Eigenvektor $|\psi\rangle$,

$$x\psi(x) = \lambda\psi(x) , \quad (3.7)$$

gilt $\psi(x) = 0$, ($x \neq \lambda$), also $|\psi\rangle = 0$ im Sinne von $\psi \in L^2(\mathbb{R})$. Formal hat (3.7) die Lösung $\psi(x) = \delta(x - \lambda)$, aber $\psi \notin L^2(\mathbb{R})$. Bezeichnet man diesen **uneigentlichen Zustand** zum Eigenwert $\lambda = x$ mit $|x\rangle$, so ist

$$\psi(x) = \langle x | \psi \rangle$$

und, vgl. (3.5), $\langle \phi | P | \psi \rangle = \int_\Omega \bar{\phi}(x)\psi(x)dx = \int_\Omega \langle \phi | x \rangle \langle x | \psi \rangle dx$, also formal

$$P = \int_\Omega dx |x\rangle \langle x| . \quad (3.8)$$

Insbesondere ist

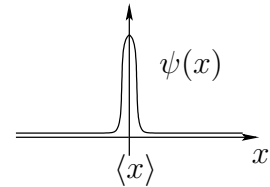
$$\langle x | x' \rangle = \delta(x - x') , \quad \int dx |x\rangle \langle x| = \mathbb{1} ,$$

womit die $\{|x\rangle\}$ eine uneigentliche Orthonormalbasis bilden (Dirac- statt Kronecker- δ , Integral statt Summe).

Das **Schwankungsquadrat** der Messung,

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle_\psi := \int (x - \langle x \rangle_\psi)^2 |\psi(x)|^2 dx = \|(x - \langle x \rangle_\psi)\psi\|^2 > 0 ,$$

ist zwar stets positiv, da x keine Eigenvektoren hat, kann aber durch passende Wahl von $\psi \in L^2(\mathbb{R})$ beliebig klein gemacht werden. Dies motiviert die auf $\dim \mathcal{H} = \infty$ zugeschnittene **Definition**:



Das **Spektrum** $\sigma(A)$ eines selbstadjungierten Operators $A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ ist erklärt durch:

$$\lambda \in \sigma(A) : \iff \text{zu jedem } \varepsilon > 0 \text{ existiert ein Zustand } \psi_\varepsilon, (\|\psi_\varepsilon\| = 1) \text{ so, dass} \\ \|(A - \lambda)\psi_\varepsilon\| \leq \varepsilon . \quad (3.9)$$

Bemerkungen. 1. Ein Eigenwert λ liegt vor, falls (3.9) mit $\varepsilon = 0$ gilt; folglich liegt er in $\sigma(A)$. Ferner ist $\lambda \in \mathbb{R}$, da $\bar{\lambda} \langle \psi | \psi \rangle = \langle A\psi | \psi \rangle = \langle \psi | A\psi \rangle = \lambda \langle \psi | \psi \rangle$ wegen $A = A^*$. Es gilt aber auch $\sigma(A) \subset \mathbb{R}$ (s. Anhang A).

2. Im **endlich-dimensionalen** Fall, $\dim \mathcal{H} < \infty$, ist die Einheitskugel $\{\psi \in \mathcal{H} | \|\psi\| = 1\}$ kompakt, also folgt aus (3.9): $\|(A - \lambda)\psi\| = 0$ für ein $\psi \in \mathcal{H}$ mit $\|\psi\| = 1$. Also: $\sigma(A) = \{\text{Eigenwerte von } A\}$.

Für den Ortsoperator ist also $\sigma(x) = \mathbb{R}$:

- Das Spektrum von x besteht aus den möglichen Ergebnisse seiner Messung.

Analog für den **Impulsoperator**. Die (uneigentlichen) Eigenzustände sind nach (2.1)

$$\psi_p(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{ipx/\hbar}$$

mit Eigenwert p , aber $\psi_p \notin L^2(\mathbb{R})$. Notation: $|p\rangle$. Für allgemeine Zustände

$$\psi(\vec{x}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}/\hbar} \widehat{\psi}(\vec{p}) d^3p.$$

ist

$$(p\psi)(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int p e^{ipx/\hbar} \widehat{\psi}(p) dp = \frac{\hbar}{i} \frac{d\psi}{dx}. \quad (3.10)$$

Der Operator

$$p = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \quad (3.11)$$

ist ebenfalls selbstadjungiert (partielle Integration) und (3.10) besagt

$$p = \mathcal{F}^{-1} x \mathcal{F}, \quad (3.12)$$

wobei $\mathcal{F} : L^2(\mathbb{R}) \rightarrow L^2(\mathbb{R})$

$$(\mathcal{F}\psi)(p) \equiv \widehat{\psi}(p) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int e^{-ipx/\hbar} \psi(x) dx = \langle p|\psi\rangle$$

die Fouriertransformation ist. \mathcal{F} ist **unitär**, $\mathcal{F}^{-1} = \mathcal{F}^*$ (Parseval Identität). Folglich ist auch $\sigma(p) = \mathbb{R}$ und die Zustände $|p\rangle$ mit Wellenfunktion ψ_p bilden eine uneigentliche Orthonormalbasis,

$$\langle p|p'\rangle = \delta(p - p'), \quad \int dp |p\rangle\langle p| = \mathbf{1},$$

Bemerkung. Eine allgemeinere, präzise Definition eines uneigentlichen Zustandes wird sich dank des Spektralsatzes erübrigen. Trotzdem sei bemerkt: Man könnte vermuten, dass ψ_p auch für $p \in \mathbb{C} \setminus \mathbb{R}$ als einen solchen zugelassen werden sollte, da ja nach wie vor $-i\hbar\psi'_p = p\psi_p$ gilt, obschon $\psi_p(x)$ nun exponentiell wachsend statt beschränkt ist. Dem ist nicht so, denn nur für $p_0 \in \mathbb{R}$ stellt ψ_{p_0} eine vernünftige Idealisierung von Zuständen $\psi_n \in L^2(\mathbb{R})$ dar: (i) " $\psi_n \rightarrow \psi_{p_0}$ " mit (ii) $\|\psi_n\|^{-1} \|(p - p_0)\psi_n\| \rightarrow 0$, ($n \rightarrow \infty$). Ersteres gilt (etwa punktweise) für die Folge $\psi_n(x) = \chi(x/n)\psi_{p_0}(x)$ mit $\chi \in C_0^\infty(\mathbb{R})$ und $\chi(0) = 1$; letzteres bedeutet aber genau $p_0 \in \sigma(p)(= \mathbb{R})$.

Die Verallgemeinerung der Wahrscheinlichkeitsinterpretation auf beliebige Observablen beruht auf dem Spektralsatz, den wir zunächst im Fall eines endlich-dimensionalen Zustandsraums \mathcal{H} in Erinnerung rufen: Selbstadjungierte Operatoren besitzen eine orthonormierte Eigenbasis $\{\phi_i\}$,

$$A|\phi_i\rangle = a_i|\phi_i\rangle, \\ \langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij}, \quad \sum_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i| = \mathbf{1},$$

und damit die Spektraldarstellung

$$A = \sum_i a_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i| = \sum_{a \in \sigma(A)} a P_a ,$$

wobei $P_a = \sum_{i: a_i=a} |\phi_i\rangle\langle\phi_i| = P_a^* = P_a^2$ der Projektor auf den Eigenraum zum Eigenwert a ist. Sie ermöglicht es, Funktionen von Operatoren zu definieren,

$$f(A) := \sum_{a \in \sigma(A)} f(a) P_a , \quad (3.13)$$

wobei $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$ eine Funktion und $f(A) : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ ein Operator ist. Die Zuordnung $f \mapsto f(A)$ hat die Eigenschaften

$$(\alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2)(A) = \alpha_1 f_1(A) + \alpha_2 f_2(A) , \quad (\alpha_1, \alpha_2 \in \mathbb{C}) , \quad (3.14)$$

$$(f_1 f_2)(A) = f_1(A) f_2(A) , \quad (3.15)$$

$$\bar{f}(A) = f(A)^* , \quad (3.16)$$

$$f(A) = \begin{cases} \mathbf{1} & \text{für } f(a) \equiv 1 , \\ A & \text{für } f(a) = a , \end{cases} \quad (3.17)$$

sowie Stetigkeit bzgl. f , auf die wir nicht näher eingehen.

Die Definition (3.13) besitzt eine Verallgemeinerung auf $\dim \mathcal{H} = \infty$, und zwar den **Spektralsatz**:

Satz. Sei $A = A^*$. Dann gibt es eine eindeutige Zuordnung

$$f \mapsto f(A) \quad (3.18)$$

mit den Eigenschaften (3.14–3.17).

Beweis. s. Anhang A.

Sei nun $I \subset \mathbb{R}$ eine Teilmenge und $P_I(a)$ deren charakteristische Funktion. Dann ist $P_I(A)$ ein orthogonaler Projektor,

$$P_I(A) = P_I(A)^* = P_I(A)^2 \quad (3.19)$$

(folgt aus (3.15, 3.16); **spektraler Projektor**), und für disjunkte Intervalle I_1, I_2 gilt

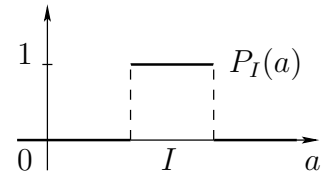
$$P_{I_1 \cup I_2}(A) = P_{I_1}(A) + P_{I_2}(A)$$

(folgt aus (3.14)). Für jeden Zustand $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ ist

$$W_\psi(I) = \langle\psi|P_I(A)|\psi\rangle$$

ein **Wahrscheinlichkeitsmass** auf \mathbb{R} :

$$\begin{aligned} W_\psi(I) &= \|P_I(A)\psi\|^2 \geq 0 \\ W_\psi(I_1 \cup I_2) &= W_\psi(I_1) + W_\psi(I_2) , \quad (I_1 \cap I_2 = \emptyset) , \\ W_\psi(\mathbb{R}) &= 1 . \end{aligned}$$



Interpretation. $W_\psi(I)$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass A im Zustand $|\psi\rangle$ einen Messwert $a \in I$ annimmt. (Dies ist konsistent mit (3.3).)

Daraus ergeben sich einige Folgerungen:

Messwerte. Allgemein sind nun $\lambda \in \sigma(A)$ die möglichen Messwerte der Observablen A :

$$\begin{aligned} \lambda \in \sigma(A) &\iff P_{(\lambda-\varepsilon, \lambda+\varepsilon)}(A) \neq 0, \quad \forall \varepsilon > 0, \\ \text{also: } &\iff \forall \varepsilon \exists \psi_\varepsilon (\|\psi_\varepsilon\| = 1) \text{ mit } W_{\psi_\varepsilon}(\lambda - \varepsilon, \lambda + \varepsilon) > 0. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Zum Beweis bemerken wir zunächst, dass

$$f \geq g \implies f(A) \geq g(A).$$

Dies folgt aus dem Spezialfall $g = 0$ (also $f = (\sqrt{f})^2 \geq 0$), der seinerseits aus

$$\langle \psi | f(A) | \psi \rangle = \langle \psi | f^{1/2}(A) f^{1/2}(A) | \psi \rangle = \langle f^{1/2}(A) \psi | f^{1/2}(A) \psi \rangle \geq 0$$

folgt.

\Leftarrow : Dann gibt es einen Zustand $|\psi_\varepsilon\rangle$ mit $P_{(\lambda-\varepsilon, \lambda+\varepsilon)}(A)|\psi_\varepsilon\rangle = |\psi_\varepsilon\rangle$. Aus $(x-\lambda)^2 P_{(\lambda-\varepsilon, \lambda+\varepsilon)}(x) \leq \varepsilon^2$ folgt

$$\|(A - \lambda)\psi_\varepsilon\|^2 = \langle \psi_\varepsilon | (A - \lambda)^2 | \psi_\varepsilon \rangle \leq \varepsilon^2 \langle \psi_\varepsilon | \psi_\varepsilon \rangle,$$

also $\lambda \in \sigma(A)$ nach (3.9).

\Rightarrow : Aus $P_{(\lambda-\varepsilon, \lambda+\varepsilon)}(A) = 0$ für ein $\varepsilon > 0$ folgt $|\psi\rangle = (1 - P_{(\lambda-\varepsilon, \lambda+\varepsilon)}(A))|\psi\rangle$ für alle $|\psi\rangle$. Wegen $(x - \lambda)^2(1 - P_{(\lambda-\varepsilon, \lambda+\varepsilon)}(x)) \geq \varepsilon^2(1 - P_{(\lambda-\varepsilon, \lambda+\varepsilon)}(x))$ folgt nun

$$\|(A - \lambda)\psi\|^2 \geq \varepsilon^2 \|\psi\|^2$$

für alle $|\psi\rangle$, also $\lambda \notin \sigma(A)$.

Erwartungswert. Die Wahrscheinlichkeit eines Messwerts in $(\lambda, \lambda + d\lambda]$ ist $dW_\psi((-\infty, \lambda])$. Der Erwartungswert von A im Zustand ψ folglich

$$\langle A \rangle_\psi = \int \lambda dW_\psi((-\infty, \lambda]) = \langle \psi | A | \psi \rangle, \quad (3.21)$$

da $\int \lambda dP_{(-\infty, \lambda]}(x) = x$, vgl. (3.14, 3.17).

Schwankungsquadrat. Das mittlere Schwankungsquadrat einer Observablen A im Zustand ψ ist gegeben als

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle_\psi := \langle (A - \langle A \rangle_\psi)^2 \rangle_\psi = \|(A - \langle A \rangle_\psi)\psi\|^2 = \langle A^2 \rangle_\psi - \langle A \rangle_\psi^2.$$

Somit ist

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle_\psi = 0 \iff A\psi = \lambda\psi : \quad (3.22)$$

Die Eigenzustände von A sind gerade diejenigen Zustände, in denen A mit Sicherheit (Schwankung Null) einen bestimmten Wert annimmt, nämlich den entsprechenden Eigenwert.

Beispiele. 1. Für den Ortsoperator x ist $f(x)$ Multiplikation mit der Funktion $f(x)$, da damit die Eigenschaften (3.14–3.17) erfüllt werden; somit ist $P_\Omega(x)$ identisch mit (3.5, 3.8). Ist f stetig, so ist nach (3.9) $\sigma(f(x)) = f(\mathbb{R})$.

2. Für den Impulsoperator p ist nach (3.12)

$$f(p) = \mathcal{F}^{-1}f(x)\mathcal{F}, \quad \text{d.h.} \quad \widehat{f(p)\psi}(p) = f(p)\widehat{\psi}(p),$$

bzw.

$$(f(p)\psi)(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int f(p)e^{ipx/\hbar}\widehat{\psi}(p)dp. \quad (3.23)$$

Das Ereignis, dass der Messwert des Impuls p in I liegt, hat die Wahrscheinlichkeit

$$\langle \psi | P_I(p) | \psi \rangle = \int_I |\widehat{\psi}(p)|^2 dp.$$

3. Die Observable A habe ein Spektrum, dass nur aus Eigenwerten besteht. Dann ist $f(A)$ durch (3.13) gegeben und damit $P_I(A) = \sum_{a \in \sigma(A) \cap I} P_a$. Das Ereignis, dass die Messung von A den Wert a ergibt, hat die Wahrscheinlichkeit

$$W_a = \langle \psi | P_a | \psi \rangle.$$

Insbesondere, falls a ein einfacher Eigenwert mit Eigenvektor $|\phi\rangle$, ($\|\phi\| = 1$) ist, so

$$W_a = |\langle \phi | \psi \rangle|^2, \quad (3.24)$$

da $P_a = |\phi\rangle\langle\phi|$.

Präparation der Zustände. Ideale Messungen zeichnen sich dadurch aus, dass falls ein bestimmter Messwert eintritt, so auch erneut bei einer unmittelbar wiederholter Messung. In der Situation von (3.24) ist folglich der Zustand nach der ersten Messung $|\phi\rangle$. Damit lassen sich quantenmechanische Systeme in bestimmten Zuständen präparieren.

Die allgemeine Interpretation der Quantenmechanik auf S. 28 setzt eine konkrete Zuordnung zwischen Observablen (als physikalischer Begriff) und selbstadjungierten Operatoren voraus, wie sie in den vorangehenden Beispielen zum Ausdruck kommt; durch die soeben erwähnte Vorschrift erlangen auch Zustände eine konkrete Bedeutung.

Unschärferelation. Zwei Observablen A, B haben in der Regel keinen gemeinsamen Eigenvektor, d.h. es gibt keinen Zustand des Systems, in dem A und B scharfe Werte annehmen. Ein quantitativer Ausdruck hierfür ist die Unschärferelation (Heisenberg 1925):

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle_\psi \langle (\Delta B)^2 \rangle_\psi \geq \frac{1}{4} |\langle [A, B] \rangle_\psi|^2. \quad (3.25)$$

Beweis. Aus $|\langle \phi | \psi \rangle| \leq \|\phi\| \|\psi\|$ folgt

$$|\langle \psi | [A, B] | \psi \rangle| = |\langle A\psi | B\psi \rangle - \langle B\psi | A\psi \rangle| \leq 2\|A\psi\| \|B\psi\|.$$

Quadriere und ersetze $A \rightarrow A - \langle A \rangle_\psi$, $B \rightarrow B - \langle B \rangle_\psi$ (also $[A, B] \rightarrow [A, B]$); es resultiert (3.25).

Bemerkung. Der Beweis beinhaltet zwei Ungleichungen: die Cauchy-Schwarz Ungleichung und die Dreiecksungleichung in der Form $|z - \bar{z}| \leq 2|z|$. Gleichheit gilt, wenn ϕ ,

ψ linear abhängig sind, bzw. wenn z rein imaginär ist. Daraus folgt: In (3.25) herrscht Gleichheit, genau dann falls

$$\alpha(A - a)\psi + \beta(B - b)\psi = 0 \quad (3.26)$$

mit $(\alpha, \beta) \neq (0, 0)$ und $\bar{\alpha}\beta$ rein imaginär; dann ist $a = \langle A \rangle_\psi$ und $b = \langle B \rangle_\psi$.

Beispiel. Auf $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$ sind

$$x_k : \psi(x) \mapsto x_k \psi(x) ; \quad p_k : \psi(x) \mapsto \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x_k} \quad (3.27)$$

die Komponenten von Ort und Impuls. Es gilt

$$i[p_k, x_l] = \hbar \delta_{kl}$$

und damit

$$\langle (\Delta p_k)^2 \rangle \langle (\Delta x_l)^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4} \delta_{kl} . \quad (3.28)$$

Im analogen 1-dimensionalen Fall, $\langle (\Delta p)^2 \rangle \langle (\Delta x)^2 \rangle \geq \hbar^2/4$, ist das Produkt der Schwankungen minimal genau für die Zustände

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{C}{\pi}} e^{iax/\hbar} e^{-C(x-b)^2/2}$$

mit $C > 0$. Dies sind in der Tat bis auf die Normierung die Lösungen der Differentialgleichung (3.26) mit $A = p$, $B = x$. Der Zusatzbedingung entspricht C reell.

Dynamik. Die Bewegungsgleichung ist die Schrödinger-Gleichung in der allgemeinen Form

$$i\hbar \frac{d|\psi_t\rangle}{dt} = H|\psi_t\rangle , \quad (H = H^*) , \quad (3.29)$$

geschrieben als gewöhnliche Differentialgleichung für die vektorwertige Funktion $t \mapsto |\psi_t\rangle \in \mathcal{H}$. Der Operator H heisst **Hamiltonoperator**.

Beispiele. 1. Ein Teilchen im Potential $V(x)$ (vgl. (2.4)):

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V = \sum_{k=1}^3 \frac{p_k^2}{2m} + V(\vec{x}) \quad (3.30)$$

mit x_k, p_k wie in (3.27). Die über die Vorschrift (3.27) erzielte Übersetzung ‘Hamiltonfunktion \rightarrow Hamiltonoperator’ heisst **kanonische Quantisierung**.

2. N -Teilchensystem (2.16):

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + V(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \quad (3.31)$$

auf $L^2(\mathbb{R}^{3N})$. Hier indiziert $k = 1, \dots, N$ die Teilchen, entsprechend wirkt $\vec{p}_k^2 = -\hbar^2 \Delta_k$ auf die Variable $\vec{x}_k \in \mathbb{R}^3$ in $\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$.

3. Ein Teilchen der Ladung e im elektromagnetischen Feld:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{x}, t) \right)^2 + e\varphi(\vec{x}, t) \quad \text{auf } L^2(\mathbb{R}^3) \quad (3.32)$$

entsteht wie (3.30) und (3.31) durch kanonische Quantisierung der klassischen Hamiltonfunktion, wobei die elektromagnetischen Potentiale $A_k(\vec{x}, t)$ und $\varphi(\vec{x}, t)$ wieder als Multiplikationsoperatoren aufzufassen sind. Falls das äussere Feld von t abhängt, ist das System nicht autonom. Bekanntlich (vgl. Elektrodynamik) bleiben die elektromagnetischen Felder unverändert unter **Eichtransformationen**

$$\varphi \rightarrow \varphi' = \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \chi}{\partial t}, \quad \vec{A} \rightarrow \vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla} \chi,$$

mit einer beliebigen Funktion $\chi = \chi(\vec{x}, t)$; nicht aber der Hamiltonoperator, $H \rightarrow H'$, noch der Zustand. Hingegen erfüllt

$$\psi'(\vec{x}, t) = e^{ie\chi(\vec{x}, t)/\hbar c} \psi(\vec{x}, t) \quad (3.33)$$

die Schrödinger-Gleichung mit Hamiltonoperator H' . Dies folgt aus

$$\begin{aligned} e^{-ie\chi/\hbar c} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\varphi' \right) e^{ie\chi/\hbar c} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\varphi, \\ e^{-ie\chi/\hbar c} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}' \right) e^{ie\chi/\hbar c} &= \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Man unterscheidet zwischen dem kanonischen Impuls \vec{p} und dem kinematischen Impuls $m\vec{v} = \vec{p} - (e/c)\vec{A}$. Letzterer ist wie in der klassischen Mechanik als Begriff eichinvariant, in dem Sinne dass seine Erwartungswerte es sind, wie alle anderen damit verbundenen physikalischen Aussagen auch. Allerdings ist der ihm zugeordnete Operator nicht eichinvariant.

Allgemein wird die Dynamik eines autonomen Systems (H in (3.29) unabhängig von t) beschrieben durch den **Propagator** (Lösungsabbildung)

$$U(t) : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}, \quad \psi_0 \mapsto \psi_t \quad (3.35)$$

von (3.29), die den (beliebigen) Anfangszustand ψ_0 in den Zustand zur Zeit t abbildet. Die Operatoren $U(t)$ bilden eine 1-parametrische Gruppe ($U(0) = \mathbf{1}$, $U(t)U(s) = U(t+s)$), die wegen

$$\frac{d}{dt} \langle \phi_t | \psi_t \rangle = \frac{i}{\hbar} [\langle H \phi_t | \psi_t \rangle - \langle \phi_t | H \psi_t \rangle] = 0$$

(benutze $H = H^*$) **unitär** ist: $\langle U(t)\phi_0 | U(t)\psi_0 \rangle = \langle \phi_0 | \psi_0 \rangle$. Die Gruppe genügt der Differentialgleichung

$$i\hbar \frac{dU(t)}{dt} = HU(t), \quad (3.36)$$

deren Lösung

$$U(t) = e^{-iHt/\hbar} \quad (3.37)$$

ist. Im Fall $\dim \mathcal{H} < \infty$ ist dies über die Exponentialreihe erklärt; ansonsten und allgemeiner über den Spektralsatz (3.18). Umgekehrt hat jede 1-parametrische unitäre Gruppe $U(t)$ eine selbstadjungierte **Erzeugende** (Satz von Stone). Sie ist bestimmt durch

$$H = i\hbar \left. \frac{dU(t)}{dt} \right|_{t=0}.$$

Für nicht-autonome Systeme tritt anstelle von $U(t)$ eine 2-parametrische unitäre Schar $U(t, s) : \psi_s \mapsto \psi_t$, die den (beliebigen) Zustand zur Zeit s in den Zustand zur Zeit t abbildet. Entsprechend ist dann $U(t, t) = \mathbf{1}$, $U(t, r)U(r, s) = U(t, s)$.

Bilder. Erwartungswerte verändern sich im Laufe der Zeit gemäss

$$\langle e^{-iHt/\hbar}\psi | A | e^{-iHt/\hbar}\psi \rangle = \langle \psi | e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar} | \psi \rangle =: \langle A \rangle_t . \quad (3.38)$$

In der Schreibweise links findet wie in (3.35) eine zeitliche Entwicklung der Zustände statt, $\psi \rightarrow e^{-iHt/\hbar}\psi$ (**Schrödinger-Bild**). In jener rechts findet wie in (2.28) eine der Observablen statt, $A(t) = e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar}$ (**Heisenberg-Bild**) und die Bewegungsgleichung ist die Heisenberg-Gleichung (2.29).

Für die Erwartungswerte selbst gilt

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \left\langle \frac{i}{\hbar} [H, A] \right\rangle_t .$$

Instruktiv ist das Beispiel (3.30) des Teilchens im Kraftfeld $\vec{F}(\vec{x}, t) = -\vec{\nabla}V(\vec{x}, t)$: Die Bewegungsgleichung berechnet sich zu

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} x_k &= \frac{1}{2m} \frac{i}{\hbar} [\vec{p}^2, x_k] = \frac{1}{m} p_k , \\ \frac{d}{dt} p_k &= \frac{i}{\hbar} [V, p_k] , = F_k \end{aligned}$$

was mit den kanonischen Bewegungsgleichungen formal übereinstimmt, und für die Erwartungswerte folgt

$$\frac{d}{dt} \langle x_k \rangle_t = \frac{1}{m} \langle p_k \rangle_t , \quad \frac{d}{dt} \langle p_k \rangle_t = \langle F_k \rangle_t .$$

Ist nun $V(\vec{x}, t)$ ein Polynom in x vom Grad ≤ 2 (Beispiele: freies Teilchen, homogenes Feld, harmonischer Oszillator), so ist $\vec{F}(\vec{x}, t)$ (affin) linear in \vec{x} und deshalb $\langle F_k \rangle_t = F_k(\langle x \rangle_t, t)$. Dann erfüllen die Erwartungswerte von Ort und Impuls exakt die klassischen Bewegungsgleichungen! Näherungsweise gilt dies, solange die Welle $\psi(\vec{x}, t)$ in Gebieten lokalisiert ist, in denen $\vec{F}(\vec{x}, t)$ annähernd linear verläuft.

Die Äquivalenz der beiden Bilder ist aus (3.38) offensichtlich. Allgemeiner ist die Darstellung eines quantenmechanischen Systems nur bis auf unitäre Äquivalenz eindeutig: Unter einer unitären Abbildung $U : \mathcal{H} \rightarrow \tilde{\mathcal{H}}$, bei der Zustände und Observablen gemäss $\psi \mapsto U\psi$, $A \mapsto UAU^*$ transformieren, bleiben die physikalischen Aussagen dieselben. Speziell entspricht (3.37) dem Übergang vom Heisenberg- zum Schrödinger-Bild.

3.2 Das freie Teilchen

Der Hamiltonoperator des freien Teilchens, $H = \vec{p}^2/2m$, hat Spektrum (vgl. Bsp. 1 und 2 auf S. 28)

$$\sigma(\vec{p}^2) = [0, \infty) . \quad (3.39)$$

Die uneigentlichen Eigenzustände sind die ebenen Wellen (2.1). Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung des freien Teilchens

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\vec{p}^2}{2m} \psi$$

(mit $\psi(t) \in L^2(\mathbb{R}^3)$) löst man am einfachsten über Fouriertransformation, vgl. (3.23),

$$\begin{array}{ccc} \psi(\vec{x}, 0) & \xrightarrow{\quad\quad\quad} & \psi(\vec{x}, t) \\ \downarrow \mathcal{F} & & \uparrow \mathcal{F}^{-1} \\ \widehat{\psi}(\vec{p}, 0) & \xrightarrow[\text{mit } e^{-i\vec{p}^2 t/2m\hbar}]{\text{Multiplikation}} & \widehat{\psi}(\vec{p}, t) \end{array}$$

d.h.:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{x}, t) &= (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{-i\vec{p}^2 t/2m\hbar} e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}/\hbar} \widehat{\psi}(\vec{p}, 0) d^3p \\ &= \int d^3y (2\pi)^{-3} \underbrace{\int d^3k e^{i[\vec{k}\cdot(\vec{x}-\vec{y}) - \frac{\hbar\vec{k}^2}{2m}t]} \psi(\vec{y}, 0)}_{g(\vec{x}-\vec{y}, t)} \end{aligned} \quad (3.40)$$

mit $\vec{k} = \vec{p}/\hbar$ (Faltung). Mit

$$\int e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x} - a\vec{k}^2)} d^3k = \underbrace{\int e^{-ia(\vec{k} - \frac{\vec{x}}{2a})^2} d^3k}_{(|a|^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\text{sgn } a)s^2} ds)^3} \cdot e^{i\frac{\vec{x}^2}{4a}}$$

und dem bedingt konvergenten (Fresnel-)Integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{\pm is^2} ds = \sqrt{\pm i\pi} \quad (3.41)$$

(Hauptzweig der Wurzel, Beweis s. Anhang C) findet man

$$g(\vec{x}, t) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar it} \right)^{3/2} e^{i\frac{m\vec{x}^2}{2\hbar t}} .$$

Für integrable $|\psi(\vec{y}, 0)|$ folgt damit aus (3.40)

$$|\psi(\vec{x}, t)| \leq \sup_{\vec{x}} |g(\vec{x}, t)| \cdot \int |\psi(\vec{y}, 0)| d^3y \leq \text{konst} \cdot |t|^{-3/2}$$

für alle \vec{x} : das Wellenpaket $\psi(\vec{x}, t)$ zerfließt. Dies ist ein weiteres Anzeichen, dass $|\psi(\vec{x}, t)|^2$ nicht etwa als Massendichte eines ausgedehnten Teilchens, sondern (vgl. (2.17)) als Wahrscheinlichkeitsdichte für das Auffinden bei \vec{x} (zur Zeit t) eines punktförmigen Teilchens aufzufassen ist.

Für grosse t lässt sich (3.40) in führender Ordnung ausrechnen: Es ist

$$\begin{aligned} \psi(\vec{x}, t) &= e^{i\frac{m\vec{x}^2}{2\hbar t}} \left(\frac{m}{it} \right)^{3/2} (2\pi\hbar)^{-3/2} \int e^{-i\frac{m\vec{x}\cdot\vec{y}}{\hbar t}} \underbrace{e^{i\frac{m\vec{y}^2}{2\hbar t}}}_{1+O(\vec{y}^2/\hbar t)} \psi(\vec{y}, 0) d^3y \\ &= e^{i\frac{m\vec{x}^2}{2\hbar t}} \left(\frac{m}{it} \right)^{3/2} \widehat{\psi}\left(\frac{m\vec{x}}{t}, 0\right) + O(t^{-5/2}) , \end{aligned}$$

gleichmässig in \vec{x} , falls $|\vec{y}^2\psi(\vec{y}, 0)|$ integrabel ist. Darin kommt der Zusammenhang von (3.40) zur klassischen freien Bewegung

$$\vec{x}(t) = \vec{x}(0) + \frac{\vec{p}(0)}{m}t, \quad \vec{p}(t) = \vec{p}(0)$$

zum Ausdruck: für Letztere ist

$$m\frac{\vec{x}(t)}{t} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \vec{p}(0),$$

für Erstere ist die Wahrscheinlichkeit, $m\vec{x}/t$ in $G \subset \mathbb{R}^3$ zu finden, gleich

$$W = \int_{\frac{m\vec{x}}{t} \in G} |\psi(\vec{x}, t)|^2 d^3x \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \int_G |\widehat{\psi}(\vec{p}, 0)|^2 d^3p,$$

d.h. für grosse t durch die Impulsverteilung im Anfangszustand gegeben.

3.3 Der harmonische Oszillator

Die klassische Hamiltonfunktion des 1-dimensionalen Oszillators

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}fx^2$$

vereinfacht sich nach der kanonischen Transformation

$$x \rightarrow \frac{1}{(fm)^{1/4}}x, \quad p \rightarrow (fm)^{1/4}p$$

zu

$$H = \frac{\omega}{2}(p^2 + x^2),$$

wobei $\omega = \sqrt{f/m}$ die Oszillatorfrequenz ist. Die Bahnen sind dann Kreise im Phasenraum:

$$x(t) + ip(t) = (x(0) + ip(0))e^{-i\omega t}. \quad (3.42)$$

Quantenmechanisch lautet der Hamiltonoperator nach kanonischer Quantisierung

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

bzgl. der dimensionslosen Variablen $\xi = x/\sqrt{\hbar}$ (oder direkt $\xi = \sqrt{\omega m \hbar^{-1}}x$ bzgl. der ersten Variablen x). Nützlich erweisen sich die Operatoren (Dirac)

$$a = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}(x + ip) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi + \frac{d}{d\xi}), \quad (\text{Vernichtungsoperator}),$$

$$a^* = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}}(x - ip) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\xi - \frac{d}{d\xi}), \quad (\text{Erzeugungsoperator}).$$

Damit ist

$$\begin{aligned}
[a, a^*] &= 2 \cdot \frac{1}{2} \left[\frac{d}{d\xi}, \xi \right] = 1, \\
N := a^* a &= \frac{1}{2} \left(\xi^2 - \frac{d^2}{d\xi^2} - \underbrace{\left[\frac{d}{d\xi}, \xi \right]}_{=1} \right), \\
H &= \hbar\omega \left(N + \frac{1}{2} \right).
\end{aligned}$$

Für die Eigenwerte E von H gilt damit

$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (3.43)$$

wobei n ein Eigenwert von N ist. Wir zeigen gleich: dies sind genau die Zahlen

$$n \in \mathbb{N}. \quad (3.44)$$

Folglich ist $E_0 = \hbar\omega/2$ die Energie des **Grundzustands** $n = 0$ (Nullpunktsenergie). Zunächst ist $n \geq 0$, denn aus $N|\psi\rangle = n|\psi\rangle$ folgt

$$n\|\psi\|^2 = \langle \psi | N | \psi \rangle = \|a\psi\|^2 \geq 0.$$

Für $n = 0$ gibt es einen Eigenvektor $|\psi_0\rangle$:

$$\begin{aligned}
a|\psi_0\rangle = 0 &\iff \frac{d\psi_0}{d\xi} + \xi\psi_0(\xi) = 0 \\
&\iff \psi_0(\xi) = \pi^{-1/4} e^{-\xi^2/2}, \quad (\text{bis auf ein Vielfaches}).
\end{aligned} \quad (3.45)$$

Die Normierung, $\|\psi_0\|^2 \equiv \int |\psi_0(\xi)|^2 d\xi = 1$, und die Wahl der Phase, $\psi_0(\xi) > 0$, machen ψ_0 eindeutig. Eigenvektoren $|\psi_n\rangle$ zu $n = 1, 2, \dots$ ($N|\psi_n\rangle = n|\psi_n\rangle$, $\|\psi_n\|^2 = 1$) findet man rekursiv dank

$$\begin{aligned}
Na^* &= a^*aa^* = a^*(a^*a + 1) = a^*(N + 1), \\
Na^*|\psi_{n-1}\rangle &= a^*(N + 1)|\psi_{n-1}\rangle = na^*|\psi_{n-1}\rangle, \\
\|a^*|\psi_{n-1}\rangle\|^2 &= \langle \psi_{n-1} | \underbrace{aa^*}_{N+1} | \psi_{n-1} \rangle = n\langle \psi_{n-1} | \psi_{n-1} \rangle
\end{aligned}$$

als

$$|\psi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} a^* |\psi_{n-1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^*)^n |\psi_0\rangle. \quad (3.46)$$

Die $|\psi_n\rangle$'s sind orthogonal, da Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerte von $N = N^*$. Die entsprechenden Wellenfunktionen sind

$$\langle \xi | \psi_n \rangle = \psi_n(\xi) = \frac{\pi^{-1/4}}{\sqrt{2^n n!}} \underbrace{\left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2/2}}_{\equiv H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}},$$

wobei $H_n(\xi)$ ein Polynom mit führendem Term $(2\xi)^n$ ist:

$$H_n(\xi) = e^{\xi^2/2} \underbrace{\left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right)^n}_{-e^{\xi^2/2} \frac{d}{d\xi} e^{-\xi^2/2}} e^{-\xi^2/2} = e^{\xi^2} \left(-\frac{d}{d\xi} \right)^n e^{-\xi^2}, \quad (\text{Hermite Polynome}).$$

Die endlichen Linearkombination der $|\psi_n\rangle$'s sind die Funktionen der Form $e^{-\xi^2/2}P(\xi)$ (P ein Polynom), und diese sind dicht in $L^2(\mathbb{R})$: Steht nämlich $|\psi\rangle \in L^2(\mathbb{R})$ orthogonal auf ihnen allen, so gilt für die analytische Funktion

$$f(z) := \int e^{-\xi^2/2} \psi(\xi) e^{iz\xi} d\xi,$$

dass

$$\left. \frac{d^n f}{dz^n} \right|_{z=0} = \int e^{-\xi^2/2} (i\xi)^n \psi(\xi) d\xi = 0,$$

also $f \equiv 0$, da f durch ihre Taylorreihe gegeben ist, und $\psi = 0$, da $e^{-\xi^2/2}\psi(\xi)$ die Fouriertransformierte von f ist. Insbesondere bilden die $|\psi_n\rangle$, ($n \in \mathbb{N}$) eine orthonormierte Basis für $L^2(\mathbb{R})$ (**Besetzungszahlbasis**) und das Spektrum von H ist durch (3.43, 3.44) ausgeschöpft.

Verschiebungsoperatoren. Die Erzeugende der 1-parametrischen Gruppe der Translationen

$$U(s) : \psi(x) \mapsto \psi(x - s)$$

ist

$$i\hbar \left. \frac{d\psi}{ds} \right|_{s=0} = -i\hbar \frac{d\psi}{ds} = p\psi, \quad \text{d.h.} \quad U(s) = e^{-ips/\hbar}.$$

Analog ist $e^{ixs/\hbar}$ eine Translation um s im Impulsraum: $|p\rangle \mapsto |p + s\rangle$. Für $\alpha \in \mathbb{C}$ lässt sich

$$V(\alpha) := e^{\alpha a^* - \bar{\alpha} a} \tag{3.47}$$

wegen

$$\alpha a^* - \bar{\alpha} a = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} [\alpha(x - ip) - \bar{\alpha}(x + ip)] = i\sqrt{2\hbar} [(\text{Im } \alpha)x - (\text{Re } \alpha)p] / \hbar \tag{3.48}$$

als Translation im Phasenraum um

$$(\Delta x, \Delta p) = \sqrt{2\hbar} (\text{Re } \alpha, \text{Im } \alpha), \quad \text{bzw.} \quad \Delta x + i\Delta p = \sqrt{2\hbar} \alpha$$

auffassen. Eigenschaften:

- i) $V(\alpha)^* = V(\alpha)^{-1} = V(-\alpha)$,
- ii) $V(\alpha) = e^{\alpha a^*} e^{-\bar{\alpha} a} e^{-|\alpha|^2/2}$,
- iii) $aV(\alpha) = V(\alpha)(a + \alpha)$.

(i) folgt aus (3.48); (ii) daraus, dass allgemein gilt

$$e^{X+Y} = e^X e^Y e^{-[X,Y]/2},$$

falls $[[X, Y], X] = [[X, Y], Y] = 0$, wie wir nun zeigen. Zunächst folgt

$$\frac{d}{dt}(e^{-tX} Y e^{tX}) = -e^{-tX} [X, Y] e^{tX} = -[X, Y], \quad (3.49)$$

also

$$e^{-tX} Y e^{tX} = Y - t[X, Y]; \quad (3.50)$$

damit ist

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(e^{-tX} e^{t(X+Y)} e^{-tY} e^{t^2[X,Y]/2}) = \\ e^{-tX} Y e^{t(X+Y)} e^{-tY} e^{t^2[X,Y]/2} + e^{-tX} e^{t(X+Y)} e^{-tY} (-Y + t[X, Y]) e^{t^2[X,Y]/2} = 0, \end{aligned} \quad (3.51)$$

da (3.50) auch für $X + Y$ anstelle von X gilt. Damit ist die Klammer in (3.51) gleich 1 für $t \in \mathbb{R}$. Die Voraussetzung ist für

$$X = \alpha a^*, \quad Y = -\bar{\alpha} a, \quad [X, Y] = -|\alpha|^2 [a^*, a] = |\alpha|^2$$

erfüllt. (iii) folgt aus (3.50) für $X = \alpha a^* - \bar{\alpha} a$, $Y = a$ und $t = 1$:

$$V(\alpha)^{-1} a V(\alpha) = a - \alpha [a^*, a] = a + \alpha.$$

Die **kohärenten Zustände** sind definiert als

$$|\alpha\rangle = V(\alpha)|0\rangle \equiv V(\alpha)|\psi_0\rangle, \quad (\alpha \in \mathbb{C}).$$

Wegen (iii), (3.45) ist

$$a|\alpha\rangle = aV(\alpha)|0\rangle = V(\alpha)(a + \alpha)|0\rangle = \alpha|\alpha\rangle,$$

d.h. $|\alpha\rangle$ ist ein Eigenvektor von a zum Eigenwert α .

Bemerkung. a^* hat hingegen keine Eigenwerte: wäre $a^*|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$, so

$$\lambda\langle\psi_n|\psi\rangle = \langle\psi_n|a^*\psi\rangle = \langle a\psi_n|\psi\rangle = \begin{cases} \sqrt{n}\langle\psi_{n-1}|\psi\rangle, & (n \neq 0), \\ 0, & (n = 0). \end{cases}$$

Ist $\lambda = 0$, so folgt $|\psi\rangle = 0$; ist $\lambda \neq 0$, so $\langle\psi_0|\psi\rangle = 0$ und damit wieder $|\psi\rangle = 0$.

Insbesondere kennzeichnet α den Erwartungswert von Ort x und Impuls p im Zustand $|\alpha\rangle$:

$$\frac{1}{\sqrt{2\hbar}}(\langle x \rangle_\alpha + i\langle p \rangle_\alpha) = \langle a \rangle_\alpha = \alpha.$$

Kohärente Zustände haben eine **klassische Dynamik**:

$$e^{-iHt/\hbar}|\alpha\rangle = e^{-\frac{i\omega t}{2}}|\alpha_t\rangle, \quad (3.52)$$

wobei $\alpha_t = \alpha e^{-i\omega t}$ die klassische Bahn (3.42) ist, die dem Phasenraumpunkt $\alpha := (x + ip)/\sqrt{2\hbar}$ entspringt. (Die Phase rechts in (3.52) könnte durch Verschiebung des Energie-nullpunkts eliminiert werden.) Dies folgt mit (ii), (3.45) aus

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle = V(\alpha)|0\rangle &= e^{-|\alpha|^2/2} e^{\alpha a^*} |0\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |\psi_n\rangle, \\ e^{-iHt/\hbar}|\psi_n\rangle &= e^{-i\omega(n+\frac{1}{2})t} |\psi_n\rangle = e^{-i\omega\frac{t}{2}} (e^{-i\omega t})^n |\psi_n\rangle. \end{aligned}$$

3.4 Die WKB-Näherung

(Jeffreys 1923; Wentzel, Kramers, Brillouin 1926) Die Eigenwerte (3.43) des harmonischen Oszillators stimmen mit den nach (1.30) erlaubten Energien überein, bis auf die Ersetzung $n \rightarrow n + 1/2$. Es soll hier anhand der Wellenmechanik begründet werden, in welchem (approximativen) Sinn die Quantisierung nach Sommerfeld (s. Abschnitt 1.4) richtig ist. Wir betrachten dazu etwas allgemeiner einen Hamiltonoperator in einer Dimension der Form

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad \text{auf } L^2(\mathbb{R})$$

und suchen Eigenwerte $E = E_n(\hbar)$ bei Energien $< \tilde{E}$, für welche die klassischen Bahnen gebunden sind; ja wir nehmen an, das klassisch erlaubte Gebiet bestehe aus einem Intervall

$$\{x | V(x) < E\} = (a_-(E), a_+(E)), \quad (E < E_0).$$

Die Energie E ist ein Eigenwert, genau dann falls unter den Lösungen von

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (3.53)$$

(sie bilden einen 2-dim. Raum, da die Differentialgleichung von 2. Ordnung ist) eine existiert mit $0 \neq \psi \in L^2(\mathbb{R})$.

$V(x) < E$: Sei

$$k(x) := \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))}, \quad (a_- < x < a_+).$$

Der Ansatz $\psi(x) = A(x)e^{iS(x)/\hbar}$. (A, S reell) führt, vgl. (2.8, 2.9), auf

$$A'' - A(S'/\hbar)^2 + Ak^2 = 0, \quad \frac{d}{dx}(A^2 S') = 0.$$

Im "strahlenoptischen Gebiet" (2.10)

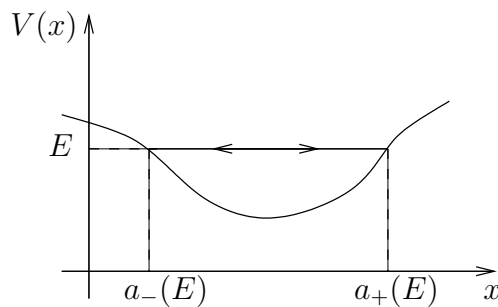
$$\left| \frac{A''(x)}{A(x)} \right| \ll k^2(x), \quad (3.54)$$

vereinfacht sich die erste zu $S' = \pm \hbar k$ mit Lösungen

$$\begin{aligned} S(x) &= \pm \hbar \int^x k(x') dx', \\ A^2(x) &= \frac{c_{\pm}^2}{k(x)}, \end{aligned} \quad (3.55)$$

(Integrationskonstanten sind c_{\pm} und im unbestimmten Integral enthalten). Durch Superposition der beiden Lösungen ψ ergibt sich die WKB-Näherung

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{k(x)}} \left(c_+ e^{i \int^x k(x') dx'} + c_- e^{-i \int^x k(x') dx'} \right).$$



Die Konsistenz der Lösung verlangt, dass (3.55) die Bedingung (3.54) erfüllt. Man findet

$$\frac{A''}{A} = \frac{1}{4} \left(\frac{5}{4} \left(\frac{V'}{E-V} \right)^2 + \frac{V''}{E-V} \right) : \quad (3.56)$$

Für festes $x \neq a_{\pm}$ ist $A''(x)/A(x)$ endlich, also (3.54) für kleine \hbar (abhängig von x) erfüllt, da $k(x) \rightarrow \infty$ für $\hbar \rightarrow 0$. In der Nähe der Umkehrpunkte, wo

$$E - V(x) \cong -V'(a_{\pm})(x - a_{\pm}) ,$$

ist der erste Term (3.56) singulärer als der zweite, so dass (3.54) liefert:

$$|x - a_{\pm}| \gg \left| \frac{\hbar^2}{2mV'(a_{\pm})} \right|^{1/3} =: \varepsilon \quad (3.57)$$

$V(x) > E$: Sei nun

$$\kappa(x) := \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)} , \quad (x < a_- \text{ oder } x > a_+) .$$

Der Ansatz $\psi(x) = A(x)e^{-S(x)/\hbar}$ führt auf

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{\kappa(x)}} \left(c'_+ e^{\int^x \kappa(x') dx'} + c'_- e^{-\int^x \kappa(x') dx'} \right) ,$$

wiederum gültig unter der Bedingung (3.57), die eine kleine Umgebung der Umkehrpunkte ausschliesst. Eine Lösung $\psi \in L^2$ liegt vor, falls

$$\begin{aligned} c'_- &= 0 & \text{bei } x < a_- , \\ c'_+ &= 0 & \text{bei } x > a_+ . \end{aligned}$$

Behauptung: Die Anschlussbedingung bei a_- lautet

$$\begin{aligned} x - a_- \ll -\varepsilon & & x - a_- \gg \varepsilon \\ \frac{1}{2\sqrt{\kappa(x)}} e^{-\int_x^{a_-} \kappa dx'} & \longleftrightarrow & \frac{1}{\sqrt{k(x)}} \cos\left(\int_{a_-}^x k dx' - \frac{\pi}{4}\right) \end{aligned} \quad (3.58)$$

für die Lösung ψ , die für $x \rightarrow -\infty$ exponentiell abfällt. Analog für a_+ .

Eine Lösung, die für $x \rightarrow \pm\infty$ abfällt, erfordert somit

$$\cos\left(\int_{a_-}^x k dx' - \frac{\pi}{4}\right) = \alpha \cos\left(\int_x^{a_+} k dx' - \frac{\pi}{4}\right)$$

für ein $\alpha \in \mathbb{C}$ und alle x mit $x - a_- \gg \varepsilon$, $x - a_+ \ll -\varepsilon$. Dies ist nur möglich für $\alpha = \pm 1$ und auch dann nur für

$$\int_{a_-}^{a_+} k dx - \frac{\pi}{2} = \begin{cases} 2m\pi , & (\alpha = +1) , \\ (2m+1)\pi , & (\alpha = -1) , \end{cases}$$

d.h. mit $n = 2m, 2m + 1$ für

$$\oint k dx = 2\pi(n + \frac{1}{2}), \quad (n = 0, 1, 2, \dots).$$

Dies ist die Sommerfeld-Bedingung (1.30) mit $n \rightsquigarrow n + 1/2$.

Zu konstruieren bleibt eine Lösung für (3.53), die den Umkehrpunkt $a = a_-$ überbrückt und zwischen den beiden Verhalten (3.58) interpoliert. Dazu verwenden wir die Variable

$$y = \frac{x - a}{\varepsilon},$$

in welcher der Gültigkeitsbereiches (3.57) von (3.58)

$$y \ll -1, \quad \text{bzw.} \quad y \gg 1 \quad (3.59)$$

lautet. Die Lösung soll ergänzt werden durch eine, die im linearen Bereich von $V(x) - E$,

$$|V''(a)(x - a)^2| \ll |V'(a)(x - a)|, \quad (3.60)$$

d.h. für

$$|y| \ll \varepsilon^{-1} \left| \frac{V'(a)}{V''(a)} \right|, \quad (3.61)$$

gilt. Da $\varepsilon \rightarrow 0$ für $\hbar \rightarrow 0$, überlappt (3.61) mit beiden Bereichen (3.59). Wegen (3.60) darf man k^2, κ^2 in $x - a$ linearisieren. Die Behauptung (3.58) lautet dann innerhalb von (3.61)

$$y \ll -1 \qquad y \gg 1$$

$$\frac{1}{2|y|^{1/4}} e^{-\frac{2}{3}|y|^{3/2}} \longleftrightarrow \frac{1}{y^{1/4}} \cos\left(\frac{2}{3}y^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right).$$

Ebenfalls darf man $V(x) - E$ in (3.53) linearisieren,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + V'(a)(x - a)\psi(x) = 0$$

oder, unter Verwendung von $V'(a) = -|V'(a)|$,

$$\ddot{\psi}(y) + y\psi(y) = 0$$

($\cdot = d/dy$). Eine Lösung davon ist

$$\psi(y) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\varphi(t,y)} dt \quad \text{mit} \quad \varphi(t,y) := \frac{1}{3}t^3 - yt \quad (3.62)$$

(ist reell, da der Imaginärteil des Integranden ungerade ist), oder genauer

$$\psi(y) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\frac{1}{3}t^3 - yt)} e^{-\varepsilon t^2} dt,$$

denn

$$\ddot{\psi}(y) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{(-t^2)}_{-\frac{d}{dt} \frac{1}{3}t^3 = -\frac{d}{dt} (\frac{1}{3}t^3 - yt) - y} e^{i(\frac{1}{3}t^3 - yt)} dt = -y\psi(y)$$

nach Integration einer Ableitung.

Die Phase φ ist stationär, $0 = \partial\varphi/\partial t = t^2 - y$, bei

$$t = \begin{cases} \pm\sqrt{y}, & (y > 0), \\ \pm i\sqrt{|y|}, & (y < 0), \end{cases}$$

ferner $\partial^2\varphi/\partial t^2 = 2t$.

$y > 0$: Die quadratische Approximation der Phase um $\pm\sqrt{y}$ ist

$$\varphi(t, y) = \mp \frac{2}{3}y^{3/2} \pm \sqrt{y}(t - \sqrt{y})^2 + \dots$$

und für $y \gg 1$ sind die beiden stationären Punkte gut getrennt. Damit ist $\psi(y)$ annähernd gleich der Summe ihrer beiden Beiträge, vgl. (3.41),

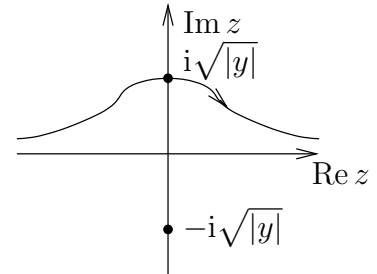
$$\begin{aligned} \psi(y) &= \frac{1}{2y^{1/4}} e^{-i\frac{2}{3}y^{3/2}} e^{i\frac{\pi}{4}} + (i \rightarrow -i) \\ &= \frac{1}{y^{1/4}} \cos\left(\frac{2}{3}y^{3/2} - \frac{\pi}{4}\right). \end{aligned}$$

$y < 0$: Die Phase nahe den Sattelpunkten $\pm i\sqrt{|y|}$ ist für $y \ll -1$ gut durch

$$i\varphi(t, y) = \mp \frac{2}{3}|y|^{3/2} \mp |y|^{1/2}(t \mp i\sqrt{|y|})^2$$

approximiert. Wir deformieren den Integrationspfad $(-\infty, \infty)$ in (3.62) in die komplexe Ebene, und zwar durch $t = +i\sqrt{|y|}$: dann hat $|e^{i\varphi(t,y)}|$ dort ein Maximum längs des Pfades, welches das Integral dominiert:

$$\psi(y) = \frac{1}{2|y|^{1/4}} e^{-\frac{2}{3}|y|^{3/2}}.$$



3.5 Symmetrien und Erhaltungssätze

Wir betrachten die durch $H = H^*$ (Hamiltonoperator) und $A = A^*$ (eine Observable) erzeugten 1-parametrischen unitären Gruppen

$$|\psi(t)\rangle = e^{-iHt/\hbar} |\psi_0\rangle : \text{Lösung von } i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = H|\psi\rangle \text{ zum Anfangszustand } |\psi_0\rangle,$$

$$|\phi(\lambda)\rangle = e^{-iA\lambda/\hbar} |\psi_0\rangle : \text{Lösung von } i\hbar \frac{d|\phi\rangle}{d\lambda} = A|\phi\rangle \text{ zum Anfangszustand } |\psi_0\rangle.$$

Dann ist

$$\left. \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle \right|_{t=0} = \langle \psi_0 | \frac{i}{\hbar} [H, A] | \psi_0 \rangle = - \langle \psi_0 | \frac{i}{\hbar} [A, H] | \psi_0 \rangle = - \left. \frac{d}{d\lambda} \langle \phi(\lambda) | H | \phi(\lambda) \rangle \right|_{\lambda=0}.$$

Folgende Aussagen sind deshalb äquivalent:

- a) A ist eine **Erhaltungsgrösse**, d.h. $\langle \psi(t)|A|\psi(t) \rangle$ ist für jeden Anfangszustand $|\psi_0\rangle$ zeitlich konstant. Oder:

$$e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar} = A ;$$

- b) $[H, A] = 0$;

- c) $\langle \phi(\lambda)|H|\phi(\lambda) \rangle$ ist unabhängig von λ für jeden Anfangszustand $|\psi_0\rangle$, oder

$$e^{iA\lambda/\hbar} H e^{-iA\lambda/\hbar} = H . \quad (3.63)$$

Man nennt dann $e^{-iA\lambda/\hbar}$ eine (1-parametrische) **Symmetriegruppe** von H .

Beispiel. Jede Drehung $R \in O(3)$ induziert im Raum $L^2(\mathbb{R}^3)$ eine unitäre Transformation

$$U(R) : \quad \psi(\vec{x}) \mapsto \psi(R^{-1}\vec{x}) . \quad (3.64)$$

Es gilt $U(1) = \mathbf{1}$, $U(R_2)U(R_1) = U(R_2R_1)$, d.h. $R \mapsto U(R)$ ist eine unitäre **Darstellung** der Drehgruppe $O(3)$. Die Drehungen $R(\lambda)$ um eine feste Achse \vec{e} , ($|\vec{e}| = 1$) mit Drehwinkel λ bilden eine 1-parametrische Untergruppe von $SO(3) \subset O(3)$, und es ist

$$\left. \frac{d}{d\lambda} R(\lambda)\vec{x} \right|_{\lambda=0} = \vec{e} \wedge \vec{x} .$$

Die zugehörigen $U(\lambda) \equiv U(R(\lambda))$ bilden eine 1-parametrische unitäre Gruppe. Ihre Erzeugende A ergibt sich aus

$$(A\psi)(\vec{x}) = i\hbar \left. \frac{d}{d\lambda} \psi(R(-\lambda)\vec{x}) \right|_{\lambda=0} = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \vec{x}} \cdot (\vec{e} \wedge \vec{x}) = \vec{e} \cdot \left(\vec{x} \wedge \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial \vec{x}} \right) , \quad (3.65)$$

d.h. es ist

$$A = \vec{e} \cdot (\vec{x} \wedge \vec{p}) = \vec{e} \cdot \vec{L} = \text{Drehimpulskomponente in Richtung der Drehachse } \vec{e} .$$

Somit ist $\vec{e} \cdot \vec{L}$ genau dann erhalten, wenn $U(\lambda)$ eine Symmetriegruppe von H ist. Für

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

findet man

$$U(R)^{-1} H U(R) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(R\vec{x}) .$$

Somit ist $\vec{e} \cdot \vec{L}$ erhalten, wenn $V(\vec{x})$ rotationssymmetrisch um die Achse \vec{e} ist. Bei voller Rotationssymmetrie, d.h. falls $V = V(|\vec{x}|)$, sind alle Drehimpulskomponenten erhalten:

$$[H, \vec{L}] = 0 . \quad (3.66)$$

Ebenfalls erhalten ist dann $\vec{L}^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_3^2$, d.h.

$$[H, \vec{L}^2] = 0 . \quad (3.67)$$

Bemerkung. In Polarkoordinaten (r, θ, φ) wirkt $R(\lambda) : (r, \theta, \varphi) \mapsto (r, \theta_\lambda, \varphi_\lambda)$ nicht auf r und $\theta_\lambda, \varphi_\lambda$ sind davon unabhängig. Wird $\psi = \psi(r, \theta, \varphi)$ in diesen Koordinaten dargestellt, so kann $U(\lambda)$ als unitäre Abbildung auf $L^2(\Omega)$, ($\Omega = \text{Einheitskugel}$) aufgefasst werden; entsprechend nach (3.65) die Erzeugenden L_i , ($i = 1, 2, 3$), und damit \vec{L}^2 , als selbstadjungierte Operatoren darauf. Beispiel: $\vec{e} = \vec{e}_3$, also $\theta_\lambda = \theta$, $\varphi_\lambda = \varphi + \lambda$:

$$L_3 = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} .$$

4 Das Zweikörperproblem

4.1 Schwerpunkts- und Relativbewegung

Der Hamiltonoperator ist

$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|) \quad \text{auf } L^2(\mathbb{R}^6). \quad (4.1)$$

Speziell beschreibt

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (4.2)$$

die Wechselwirkung eines Elektrons der Ladung $-e$ mit einem Atomkern der Ladung $Z \cdot e$ ($Z = 1$: Wasserstoff-Atom). Zunächst bleiben wir aber bei einem allgemeinen Potential $V(r)$.

Nach klassischem Muster schreibt man H in Schwerpunkts- und Relativkoordinaten

$$\vec{X} = \frac{1}{M}(m_1\vec{x}_1 + m_2\vec{x}_2), \quad \vec{x} = \vec{x}_1 - \vec{x}_2 \quad (4.3)$$

und den konjugierten Impulsen

$$\vec{P} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2, \quad \vec{p} = m\left(\frac{\vec{p}_1}{m_1} - \frac{\vec{p}_2}{m_2}\right),$$

wobei $M = m_1 + m_2$ und $m = m_1m_2/M$ (reduzierte Masse). So wird

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(|\vec{x}|), \quad P_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial X_k}; \quad p_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k}, \quad (4.4)$$

denn es ist gleichgültig, ob die Quantisierung in den Koordinaten (\vec{x}_1, \vec{x}_2) oder (\vec{X}, \vec{x}) erfolgt. Beschränken wir uns auf Wellenfunktionen der Form

$$\Psi(\vec{X}) \psi(\vec{x})$$

(die $L^2(\mathbb{R}^6)$ aufspannen), so ergeben sich zwei unabhängige Schrödingergleichungen:

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = \frac{\vec{P}^2}{2M} \Psi; \quad i\hbar \frac{d\psi}{dt} = \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} \psi + V(|\vec{x}|) \right) \psi. \quad (4.5)$$

Die erste beschreibt die freie Bewegung des Schwerpunkts (die wir nicht weiter betrachten), die zweite die Relativbewegung: ein **Zentralkraftproblem** mit dem Hamiltonoperator

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(|\vec{x}|) \quad \text{auf } L^2(\mathbb{R}^3). \quad (4.6)$$

Da H rotationssymmetrisch ist, gilt der Erhaltungssatz (3.66). Dadurch wird sich das Problem weiter auf eine eindimensionale Schrödingergleichung für die radiale Bewegung reduzieren lassen. Aus (3.67) folgt, dass H die Eigenräume von \vec{L}^2 in sich abbildet. Wir untersuchen daher zuerst das Eigenwertproblem von \vec{L}^2 , dann jenes von H .

Drehimpuls: Wir setzen $\vec{L} = \hbar\vec{M}$, $\vec{M} = -i\vec{x} \wedge \partial/\partial\vec{x}$. Es ist

$$\begin{aligned}\vec{M}^2 &= M_1^2 + M_2^2 + M_3^2 = -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 (x_i \partial_j - x_j \partial_i)^2 \\ &= - \sum_{i,j} (x_i \underbrace{\partial_j x_i}_{x_i \partial_j + \delta_{ij}} \partial_j - x_i \underbrace{\partial_j x_j \partial_i}_{\partial_i x_j \partial_j + (1 - \delta_{ij}) \partial_i}) \\ &= - \sum_{i,j} (x_i^2 \partial_j^2 - x_i \partial_i x_j \partial_j - x_i \partial_i + 2\delta_{ij} x_i \partial_i) .\end{aligned}$$

In Polarkoordinaten ist $\sum_i x_i \partial_i = \vec{x} \cdot \vec{\nabla} = r \partial/\partial r$, also

$$\vec{M}^2 = -r^2 \Delta + \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 + (3-2)r \frac{\partial}{\partial r} = -r^2 \Delta + r \frac{\partial^2}{\partial r^2} r ,$$

oder

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{1}{r^2} \vec{M}^2 . \quad (4.7)$$

Die Eigenvektoren von \vec{M}^2 (als Operator auf $L^2(\Omega)$ aufgefasst, vgl. Bemerkung auf S. 42), sind die Kugelfunktionen Y_l (Definition: s. Anhang B):

$$\vec{M}^2 Y_l = l(l+1) Y_l .$$

Weiter gilt der Satz in Anhang B. Als Operator auf $L^2(\Omega)$ hat damit \vec{M}^2 das rein diskrete Spektrum der Eigenwerte $l(l+1)$, ($l = 0, 1, 2, \dots$), die $(2l+1)$ -fach entartet sind.

Hamiltonoperator: H lässt für jedes l den Unterraum der Wellenfunktionen

$$\psi(\vec{x}) = \frac{u(r)}{r} Y_l(\vec{e}) \quad (4.8)$$

mit $u \in L^2(0, \infty)$, d.h. $\int_0^\infty |u(r)|^2 dr < \infty$, invariant. (Beachte: $\int |\psi(\vec{x})|^2 d^3x = \int_\Omega |Y_l(\vec{e})|^2 d^2e \cdot \int_0^\infty |u(r)|^2 dr$, da $d^3x = r^2 dr d^2e$.) In jedem solchen Unterraum reduziert sich $H\psi = E\psi$ auf das "radiale Eigenwertproblem", bzw. auf die radiale Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + \mathcal{V}(r) \right) u = \mathcal{E} u \quad (4.9)$$

in $L^2(0, \infty)$, wobei wir

$$\mathcal{V}(r) = \frac{2m}{\hbar^2} V(r) , \quad \mathcal{E} = \frac{2m}{\hbar^2} E$$

gesetzt haben. Zwar besitzt die Differentialgleichung (4.9) ihrer Ordnung entsprechend zwei linear unabhängige Lösungen für jede Energie \mathcal{E} , aber nicht jede ist deshalb zwingend Teil des Spektrums. Wir diskutieren dazu das Verhalten der Lösung bei $r \rightarrow 0$ und $r \rightarrow \infty$. Dabei nehmen wir an, dass $V(r) = o(r^{-2})$, ($r \rightarrow 0$) und $V(r) = o(r^{-1})$, ($r \rightarrow \infty$). In beiden Grenzfällen geht die Differentialgleichung (4.9) in eine Einfachere über und wir gehen davon aus, dass auch die Lösungen der beiden asymptotisch übereinstimmen.

Bei $r \rightarrow 0$ reduziert sich (4.9) auf

$$-u'' + \frac{l(l+1)}{r^2} u = 0$$

mit der allgemeinen Lösung

$$u(r) = ar^{l+1} + br^{-l} .$$

Falls $l > 0$, ist sie bei $r = 0$ quadratintegrierbar, nur falls $b = 0$. Auch für $l = 0$ ist die Lösung $r^{-l} = 1$ zu verwerfen: dann ist nach (4.8) $\psi(\vec{x}) = 1/r$, also $-\Delta\psi = 4\pi\delta$ nicht quadratintegrierbar. Die verbleibende Lösung ist bis auf die Konstante a bestimmt. Damit hat (4.9) für jedes \mathcal{E} nur eine einzige Lösung $u(\mathcal{E}, r) \approx r^{l+1}$, ($r \rightarrow 0$): die “reguläre Lösung”.

Bei $r \rightarrow \infty$ reduziert sich (4.9) auf

$$-u'' = \mathcal{E}u$$

mit der allgemeinen Lösung

$$ae^{ikr} + be^{-ikr} , \quad (k = \sqrt{\mathcal{E}}) .$$

Insbesondere ist zu erwarten, dass die reguläre Lösung $u(\mathcal{E}, r)$ von (4.9) für $r \rightarrow \infty$ die asymptotische Form

$$u(\mathcal{E}, r) \approx a(\mathcal{E})e^{ikr} + b(\mathcal{E})e^{-ikr} \tag{4.10}$$

besitzt. Wir unterscheiden:

- $\mathcal{E} \geq 0$. Die Wellenfunktion (4.10) ist nicht normierbar, allerdings beschränkt. Die Energien $E \in [0, \infty)$ sind Teil des kontinuierlichen Spektrums, wie beim freien Teilchen, vgl. (3.39). Die entsprechenden Zustände (**Streuzustände**) werden in Kap. 5 näher diskutiert.

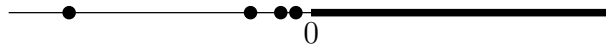
- $\mathcal{E} < 0$. Wir legen k fest durch

$$k = i\kappa , \quad \kappa = \sqrt{-\mathcal{E}} > 0 , \tag{4.11}$$

also $e^{\pm ikr} = e^{\mp \kappa r}$. Normierbare Eigenzustände $u(\mathcal{E}, \cdot) \in L^2(0, \infty)$ (**gebundene Zustände**) ergeben sich nur für $b(\mathcal{E}) = 0$: Die Eigenwerte \mathcal{E} ergeben sich als **diskrete** Nullstellen der Funktion $b(\mathcal{E})$. Dann reduziert sich (4.10) auf

$$u(\mathcal{E}, r) \approx a(\mathcal{E})e^{-\kappa r} , \quad (r \rightarrow \infty) .$$

Zusammen ergibt sich folgendes Bild des Spektrums $\sigma(H)$



Das diskrete Spektrum kann auch fehlen. Der kontinuierliche Anteil $[0, \infty)$ kann auch wie folgt eingesehen werden, vgl. (3.9): Man konstruiere zu jedem $E \geq 0$ und beliebig kleinem $\varepsilon > 0$ einen Zustand ψ mit der Eigenschaft

$$\|(H - E)\psi\| \leq \varepsilon .$$

Verwende dazu ein approximierter Eigenzustand des freien Teilchens, weit weg vom Kern.

4.2 Das Wasserstoff-Atom

Wir behandeln nun den Fall (4.2) des Coulombpotentials

$$\mathcal{V}(r) = -\frac{\gamma}{r}, \quad \gamma = \frac{2mZe^2}{\hbar^2}.$$

Die allgemeine Diskussion motiviert den Ansatz

$$u(r) = e^{-\kappa r} \sum_{k=l+1}^{\infty} c_k r^k. \quad (4.12)$$

Einsetzen in die Differentialgleichung liefert unter Benutzung von (4.11) die einfache Rekursion

$$c_{k+1} = c_k \frac{\gamma - 2\kappa k}{l(l+1) - k(k+1)}, \quad (k = l+1, l+2, \dots). \quad (4.13)$$

Falls die Rekursion nicht abbricht (d.h. alle $c_k \neq 0$), so ist für $k \rightarrow \infty$

$$c_{k+1} \approx c_k \frac{2\kappa}{k+1}, \quad \text{also} \quad c_k \approx C \frac{(2\kappa)^k}{k!},$$

was auf

$$u(r) \approx e^{-\kappa r} \cdot C e^{2\kappa r} = C e^{\kappa r}$$

führt. Falls (4.13) hingegen abbricht, d.h. falls für ein n

$$c_n \neq 0, \quad c_{n+1} = 0,$$

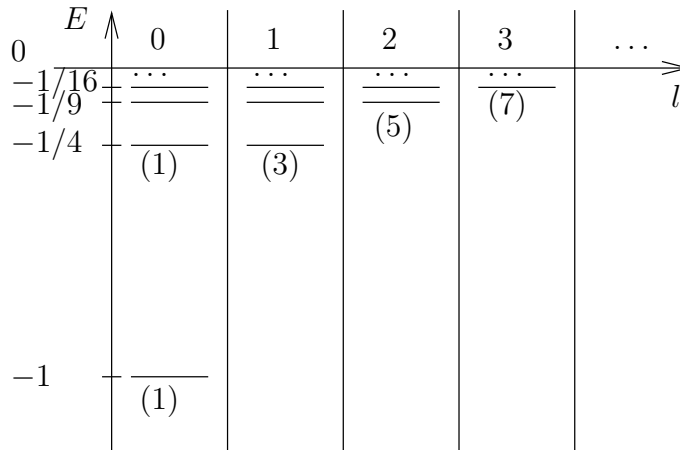
so ist die Lösung eine Eigenfunktion. Die Bedingung dafür ist

$$\kappa_n = \frac{\gamma}{2n}, \quad (n = l+1, l+2, \dots),$$

d.h.

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \kappa_n^2 = -\frac{m(Ze^2)^2}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}, \quad (4.14)$$

(Schrödinger 1926). Dies ist die von Bohr im Rahmen der ‘alten Quantentheorie’ hergeleitete Formel (1.28) für die Energieniveaus. Das Schema der Eigenwerte stellen wir so dar:



Die Eigenwerte sind aufgetragen in der Einheit 1Ry (Rydberg); die Zahlen in Klammern sind die Vielfachheiten $2l+1$ der Eigenwerte zu gegebenem l , entsprechend der Dimension des Raums der Kugelfunktionen zum Index l . Zu gegebenem n ist die Vielfachheit (oder Entartung) von E_n gleich

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 ,$$

was mit (1.36) übereinstimmt.

Fundamental ist die Existenz eines energetisch tiefsten Zustands ($l = 0, n = 1$): die Energie des H-Atom ist nach unten beschränkt und es ist damit stabil! Dies im Gegensatz zum klassischen H-Atom, wo das (beschleunigte) Elektron beliebig viel Energie durch Ausstrahlung abgeben würde (vgl. Elektrodynamik). Die Wellenfunktion des Grundzustandes ist nach (4.12)

$$u(r) = e^{-\kappa_1 r} , \quad \kappa_1 = \frac{\gamma}{2} = \frac{me^2}{\hbar^2} ,$$

also (bis auf Normierung), da Y_0 eine Konstante ist,

$$\psi(\vec{x}) = e^{-|\vec{x}|/a} , \quad a = \frac{\hbar^2}{me^2} .$$

Der Bohr-Radius a ist der Radius des Atoms in der Bohrschen Theorie. Durch (4.14) sind alle Eigenwerte von H (vgl. (4.6, 4.2)) gefunden (ohne Beweis). Hinzu kommt das kontinuierliche Spektrum $[0, \infty)$.

5 Streutheorie

5.1 Die Greensche Funktion

Als Vorbereitung zur Streutheorie soll die Helmholtz-Gleichung

$$(\Delta + k^2)\psi = \rho \quad (5.1)$$

für eine lokalisierte Quelle $\rho(\vec{x})$, z.B. $\rho \in L^2(\mathbb{R}^3)$ gelöst werden. Zu beachten ist, dass $k^2 \in \sigma(-\Delta) = [0, \infty)$. In welchem Sinn ist die Lösung ψ zu verstehen? Sie ist nicht eindeutig, zumindest nicht unter beschränkten Funktionen (die ebene Welle $\psi_0(\vec{x}) = e^{ik\vec{e}_0 \cdot \vec{x}}$, ($|\vec{e}_0| = 1$) ist Lösung der homogenen Gleichung); und sie existiert i.A. nicht, falls $\psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$ gefordert wird (es würde $\hat{\rho}(k\vec{e}_0) = 0$ folgen). Dazwischen liegen die nützlichen Lösungen

$$\psi_{\pm}(\vec{x}) = \lim_{\varepsilon \downarrow 0} (\Delta + k^2 \pm i\varepsilon)^{-1} \rho \equiv (\Delta + k^2 \pm i0)^{-1} \rho . \quad (5.2)$$

Wir zeigen weiter unten: Die **Greensche Funktion**

$$G_{\pm}(k, \vec{x} - \vec{y}) = \langle \vec{x} | (\Delta + k^2 \pm i0)^{-1} | \vec{y} \rangle \quad (5.3)$$

ist

$$G_{\pm}(k, \vec{x}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ikr}}{r} , \quad (r = |\vec{x}|) . \quad (5.4)$$

Damit wird (5.2) zu

$$\psi_{\pm}(\vec{x}) = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{\pm ik|\vec{x}-\vec{y}|}}{|\vec{x}-\vec{y}|} \rho(\vec{y}) d^3 y . \quad (5.5)$$

Für grosse r fällt die Lösung ab,

$$\psi_{\pm}(\vec{x}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ikr}}{r} \int e^{\mp ik\vec{e} \cdot \vec{y}} \rho(\vec{y}) d^3 y + O(r^{-2}) , \quad (r \rightarrow \infty, \vec{e} = \vec{x}/r) , \quad (5.6)$$

wenn auch $\psi_{\pm} \notin L^2(\mathbb{R}^3)$. Dies folgt aus $|\vec{x} - \vec{y}| = |\vec{x}| - \vec{e} \cdot \vec{y} + O(r^{-1})$.

Bemerkung. Man erkennt in (5.5) die retardierten und avancierten Lösungen der Wellengleichung

$$(\square\psi)(\vec{x}, t) = -\rho(\vec{x}, t) , \quad (5.7)$$

und zwar (vgl. Elektrodynamik)

$$\psi_{\pm}(\vec{x}, t) = -\frac{1}{4\pi} \int \frac{\rho(\vec{y}, t \mp |\vec{x} - \vec{y}|/c)}{|\vec{x} - \vec{y}|} d^3 y : \quad (5.8)$$

Für $\rho(\vec{x}, t) = \rho(\vec{x})e^{i\omega t}$ ist $\psi(\vec{x}, t) = \psi(\vec{x})e^{i\omega t}$ und (5.7, 5.8) werden zu (5.1, 5.5) mit $k = \omega/c$.

Beweis von (5.4). Nach (5.3) ist

$$G_+(k, \vec{x}) = (2\pi)^{-3} \int (-\vec{q}^2 + k^2 + i0)^{-1} e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}} d^3 q .$$

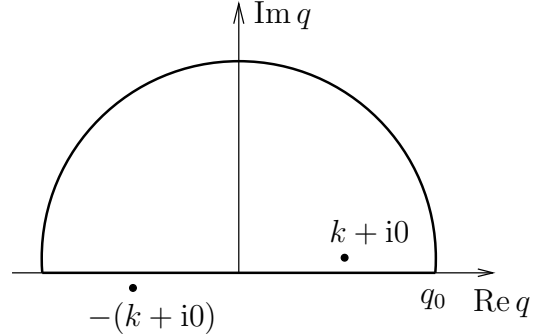
In Polarkoordinaten (q, θ, φ) ist $d^3q = q^2 dq d\varphi d(\cos \theta)$ und $\vec{q} \cdot \vec{x} = qr \cos \theta$. Mit $\cos \theta = u$ ist

$$\begin{aligned} G_+(k, \vec{x}) &= (2\pi)^{-3} \int_0^\infty dq \frac{q^2}{k^2 - q^2 + i0} \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_{-1}^1 e^{iqr u} du \\ &= (2\pi)^{-2} \int_0^\infty dq \frac{q^2}{k^2 - q^2 + i0} \frac{1}{iqr} (e^{iqr} - e^{-iqr}) \\ &= (2\pi)^{-2} \frac{1}{ir} \int_{-\infty}^\infty dq \frac{q}{k^2 - q^2 + i0} e^{iqr} . \end{aligned}$$

Das Integral kann mit dem Residuensatz anhand der Contour der Figur berechnet werden. Der Integrand

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{q - (k + i0)} + \frac{1}{q + (k + i0)} \right) e^{iqr}$$

hat Pole bei $q = \pm(k + i0)$ und ist in der oberen Halbebene exponentiell abfallend. Somit verschwindet der Betrag des Halbkreises für $q_0 \rightarrow \infty$ und der umschlossene Pol $q = k + i0$ hat Residuum $-e^{ikr}/2$. Daraus folgt (5.4).

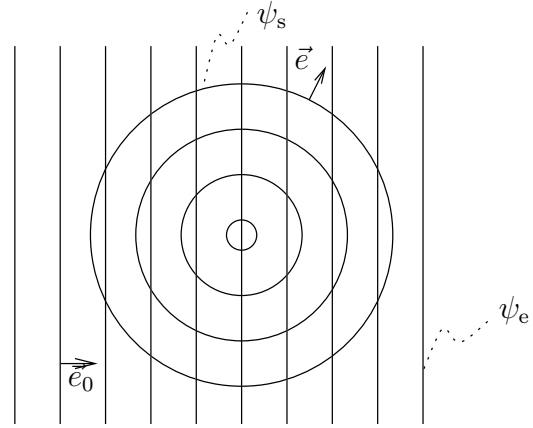


5.2 Streuzustände

Eine ebene Welle $\psi_e(k, \vec{x}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}$, ($\vec{k} = k\vec{e}_0$) der Richtung \vec{e}_0 ist eine (nicht normierbare) Lösung der freien Schrödinger-Gleichung zur Energie k^2 : $(-\Delta - k^2)\psi_e = 0$. In Anwesenheit eines Potentials kann nach einer Lösung ψ von

$$(-\Delta + \mathcal{V}(\vec{x}))\psi = k^2\psi \quad (5.9)$$

(mit \mathcal{V} wie in (4.9)) gesucht werden, die sich von der einfallenden Welle ψ_e durch eine Streuwelle ψ_s unterscheidet:



$$\begin{aligned} \psi(k, \vec{x}) &= \psi_e(k, \vec{x}) + \psi_s(k, \vec{x}) , \\ \psi_s(k, \vec{x}) &= f(k, \vec{e}) \frac{e^{ikr}}{r} + O(r^{-2}) , \quad (r \rightarrow \infty, \vec{e} = \vec{x}/r) . \end{aligned} \quad (5.10)$$

Hier ist $f(k, \vec{e})$ die **Streuamplitude**. Der Abfall $\sim r^{-1}$ der Amplitude der Streuwelle drückt die zu erwartende Verdünnung der Wahrscheinlichkeitsdichte auf eine Kugel der Fläche $\sim r^2$ aus.

Aus (5.9) folgt

$$(-\Delta - k^2)(\psi - \psi_e) = -\mathcal{V}\psi .$$

Für $k \rightarrow k + i\varepsilon$ ist die Streuwelle $\psi_s = \psi - \psi_e$ wegen $e^{i(k+i\varepsilon)r} = e^{ikr}e^{-\varepsilon r}$ exponentiell abfallend. So ist im Limes $\varepsilon \downarrow 0$

$$\psi(k, \vec{x}) - e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} = (\Delta + k^2 + i0)^{-1}\mathcal{V}\psi,$$

und mit (5.5) wird daraus die inhomogene, lineare Integralgleichung

$$\psi(k, \vec{x}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} - \frac{1}{4\pi} \int d^3y \frac{e^{ik|\vec{x}-\vec{y}|}}{|\vec{x}-\vec{y}|} \mathcal{V}(\vec{y})\psi(k, \vec{y}) \quad (5.11)$$

(**Lippmann-Schwinger Gleichung**). Nach (5.6) folgt für $r \rightarrow \infty$ das asymptotische Verhalten (5.10) mit

$$f(k, \vec{e}) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3y e^{-ik\vec{e}\cdot\vec{y}} \mathcal{V}(\vec{y})\psi(k, \vec{y}). \quad (5.12)$$

Also: Die Integralgleichung (5.11) ist äquivalent zur Schrödinger-Gleichung (5.9) inklusive der asymptotischen Bedingung (5.10) einer auslaufenden Streuwelle.

Durch Iteration von Gl. (5.11) entsteht die Bornsche Reihe. Die einfachste Näherungslösung derselben entsteht, indem man $\psi(k, \vec{y})$ im Bereich des Potentials $\mathcal{V}(\vec{y})$ ersetzt durch die einfallende Welle $e^{i\vec{k}\cdot\vec{y}}$. Der entsprechende Ausdruck

$$f_B(k, \vec{e}) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3y e^{-ik(\vec{e}-\vec{e}_0)\cdot\vec{y}} \mathcal{V}(\vec{y}) \quad (5.13)$$

für die Streuamplitude heisst **Bornsche Näherung**. Bis auf Vorfaktoren ist sie die Fourier-Transformierte des Potentials beim Impulsübertrag $\Delta\vec{p} = \hbar k(\vec{e} - \vec{e}_0)$.

Interpretation. Obschon die Streulösungen $\psi(k, \vec{x})$ nicht quadratintegrierbar sind, lassen sie sich plausibel interpretieren. Für jede Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung gilt die Kontinuitätsgleichung (2.19) für Wahrscheinlichkeitsdichte ρ und Wahrscheinlichkeits-Stromdichte \vec{j} . Für stationäre Lösungen, und insbesondere für obige Streulösung $\psi(k, \vec{x})e^{-ihk^2t/2m}$, gilt dabei $\partial\rho/\partial t = 0$. Zur einfallenden ebenen Welle ψ_e und zur Streuwelle ψ_s gehören die Stromdichten

$$\vec{j}^{(e)} = \frac{\hbar}{m} k \vec{e}_0, \quad \vec{j}^{(s)}(\vec{x}) = \frac{\hbar}{m} k \frac{|f(k, \vec{e})|^2}{r^2} \vec{e} + O(r^{-3}).$$

Die Streustromdichte ist asymptotisch radial nach aussen gerichtet, und der gesamte Streustrom durch die Kugel vom Radius r in einem Raumwinkelement $d\Omega$ wird unabhängig von r :

$$j^{(s)} r^2 d\Omega = j^{(e)} |f|^2 d\Omega.$$

Das Verhältnis

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(k, \vec{e}) := \frac{\text{Streustrom durch } d\Omega}{d\Omega \times \text{einfallende Stromdichte}} = |f(k, \vec{e})|^2 \quad (5.14)$$

ist der **differentielle Streuquerschnitt** in Richtung \vec{e} . Die Notation $d\sigma/d\Omega$ rührt von der klassischen Mechanik her: Dort stiften die Streubahnen eine Zuordnung $d\sigma \ni \vec{b} \mapsto \vec{e} \in d\Omega$ zwischen Zielfehler \vec{b} und Streurichtung \vec{e} . Dementsprechend ist $j^{(e)} d\sigma = j^{(s)} r^2 d\Omega$.

Der **totale Streuquerschnitt** entsteht daraus durch Integration über alle Streurichtungen:

$$\sigma(k) \equiv \int d^2e |f(k, \vec{e})|^2 . \quad (5.15)$$

In den Notationen (5.14, 5.15) nicht explizit widerspiegelt ist die Abhängigkeit der Größen von der einfallenden Richtung \vec{e}_0 . Für ein Zentralpotential $\mathcal{V}(r)$ hängt $f(k, \vec{e})$ von \vec{e}_0 nur über den Winkel $\sphericalangle(\vec{e}, \vec{e}_0)$ ab. Dieser Fall wird im übernächsten Abschnitt näher behandelt.

5.3 Das optische Theorem

Die Vorwärtsrichtung ist durch die Richtung des einfallenden Strahls \vec{e}_0 definiert. Das optische Theorem bringt die Stromerhaltung zum Ausdruck: Der Wahrscheinlichkeitsstrom, der in alle anderen Richtungen gestreut wird, geht dem Strahl in Vorwärtsrichtung verloren:

$$\sigma(k) = \frac{4\pi}{k} \text{Im} f(k, \vec{e}_0) . \quad (5.16)$$

Die rechte Seite entspricht diesem Verlust. Der folgende Beweis bringt zum Ausdruck, dass er durch Interferenz zwischen den beiden Teilen von (5.10) zustande kommt.

Beweis. Aus (5.10) folgt

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}\psi &= i\vec{k}e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} + ik\vec{e}f(k, \vec{e})\frac{e^{ikr}}{r} + O(r^{-2}) , \\ \bar{\psi}\vec{\nabla}\psi &= i\vec{k} + \frac{i}{r}(k\vec{e}f(k, \vec{e})e^{i(kr-\vec{k}\cdot\vec{x})} + \vec{k}\bar{f}(k, \vec{e})e^{-i(kr-\vec{k}\cdot\vec{x})}) + \frac{i\vec{k}\vec{e}}{r^2}|f(k, \vec{e})|^2 , \end{aligned}$$

woraus sich die Stromdichte \vec{j} aus (2.18) ergibt: insbesondere mit $\vec{k} = k\vec{e}_0$ die Radialkomponente

$$\frac{m}{\hbar k} \vec{j} \cdot \vec{e} = \vec{e}_0 \cdot \vec{e} + \frac{1}{r} \text{Im} i (f(k, \vec{e})e^{ikr(1-\vec{e}_0\cdot\vec{e})} + \vec{e}_0 \cdot \vec{e} \bar{f}(k, \vec{e})e^{-ikr(1-\vec{e}_0\cdot\vec{e})}) + \frac{|f(k, \vec{e})|^2}{r^2} . \quad (5.17)$$

Das Integral über $\vec{e} \in S^2$ der linken Seite verschwindet wegen $\text{div} \vec{j} = 0$; jenes des ersten Terms rechts, da dieser ungerade in \vec{e} ist. Das Integral der Klammer lässt sich für grosse $\rho = kr$ mit der Methode der stationären Phase berechnen, wie allgemein in Anhang C und hier speziell für S^2 dargelegt:

$$\int f(\vec{e})e^{i\rho h(\vec{e})} d^2e = \frac{2\pi}{\rho} \sum_i \frac{e^{i\frac{\pi}{4} \text{sgn}(\partial^2 h)(\vec{e}_i)}}{|\det(\partial^2 h)(\vec{e}_i)|^{1/2}} f(\vec{e}_i)e^{i\rho h(\vec{e}_i)} + O(\rho^{-2}) , \quad (\rho \rightarrow \infty) ,$$

wobei \vec{e}_i die stationären Punkte von $h : S^2 \rightarrow \mathbb{R}$ sind und $\partial^2 h$ die Hesse-Matrix ist. Die Funktion $h(\vec{e}) = 1 - \vec{e}_0 \cdot \vec{e} = 1 - \cos \theta$, ($\theta = \sphericalangle(\vec{e}, \vec{e}_0)$) ist stationär bei $\vec{e} = \pm\vec{e}_0$ (bzw. $\theta = 0, \pi$) mit $h(\pm\vec{e}_0) = 0, 2$ und $\partial^2 h(\pm\vec{e}_0) = \pm 1$. Das Integral des Ausdrucks, dessen Imaginärteil in (5.17) vorkommt, ist somit

$$\begin{aligned} \frac{2\pi i}{\rho} &[(e^{i\pi/2} f(k, \vec{e}_0) + e^{-i\pi/2} \bar{f}(k, \vec{e}_0)) + (e^{-i\pi/2} f(k, -\vec{e}_0)e^{2i\rho} - e^{i\pi/2} \bar{f}(k, -\vec{e}_0)e^{-2i\rho})] \\ &= \frac{2\pi}{\rho} [-(f(k, \vec{e}_0) - \bar{f}(k, \vec{e}_0)) + (f(k, -\vec{e}_0)e^{2i\rho} + \bar{f}(k, -\vec{e}_0)e^{-2i\rho})] . \end{aligned}$$

Beachte, dass der Beitrag der Rückwärtsrichtung $-\vec{e}_0$ reell ist. So folgt aus (5.17) nach Multiplikation mit r^2 schliesslich

$$0 = \frac{2\pi}{k}(-2\text{Im } f(\vec{k}, \vec{e}_0)) + \int d^2e |f(k, \vec{e})|^2 ,$$

d.h. (5.16).

5.4 Zerlegung in Partialwellen

Die ebene Welle $e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} = e^{ikr\cos\theta}$ hat, für festes $\rho = kr$, eine Zerlegung nach Kugelfunktionen $Y_{lm}(\theta, \varphi)$. Da $L_3 e^{ikr\cos\theta} = 0$, ($L_3 = -i\partial/\partial\varphi$) kommen nur solche mit $m = 0$ vor oder, was dasselbe ist, s. (B.10), nur Legendre-Polynome $P_l(\cos\theta)$:

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} = \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) \tilde{j}_l(kr) P_l(\cos\theta) . \quad (5.18)$$

Die Faktoren $i^l(2l+1)$ sind Konvention. Die Entwicklung definiert die Partialwellen $j_l(\rho) = \tilde{j}_l(\rho)/\rho$ (sphärische Besselfunktionen). Da sie der Form (4.8) entsprechen und $e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}$ eine Lösung der freien Schrödinger-Gleichung zur Energie $(\hbar\vec{k})^2/2m$ ist, sind die $\tilde{j}_l(\rho)$ im Ursprung reguläre Lösungen von

$$-u''(\rho) + \frac{l(l+1)}{\rho^2}u(\rho) = u(\rho) . \quad (5.19)$$

Die Partialwellen können anhand der Orthogonalitätsrelation (B.13) bestimmt werden:

$$\frac{\tilde{j}_l(\rho)}{\rho} = \frac{(-i)^l}{2} \int_{-1}^1 e^{i\rho u} P_l(u) du ,$$

wobei wir $\cos\theta = u$, $\vec{k}\cdot\vec{x} = \rho u$ geschrieben haben. Partielle Integration liefert dann

$$\frac{\tilde{j}_l(\rho)}{\rho} = \frac{(-i)^l}{2i\rho} \left(e^{i\rho u} P_l(u) \Big|_{u=-1}^{u=1} - \int_{-1}^1 e^{i\rho u} P_l'(u) du \right) ,$$

wobei das verbleibende Integral durch nochmalige partielle Integration für $\rho \rightarrow \infty$ abgeschätzt werden kann. Es resultiert

$$\begin{aligned} \tilde{j}_l(\rho) &= \frac{1}{2i} (-i)^l e^{i\rho u} P_l(u) \Big|_{-1}^1 + O(\rho^{-1}) \\ &= \frac{1}{2i} (e^{i(\rho - \frac{l\pi}{2})} - e^{-i(\rho - \frac{l\pi}{2})}) + O(\rho^{-1}) \\ &= \sin(\rho - \frac{l\pi}{2}) + O(\rho^{-1}) , \end{aligned} \quad (5.20)$$

wobei $(-i)^l = e^{-il\pi/2}$, $P_l(1) = 1$, $P_l(-1) = (-1)^l = e^{i\pi l}$, s. (B.9), verwendet wurde.

Ist das Potential **sphärisch symmetrisch**, so ist die Streulösung $\psi(k, \vec{x})$ achsialsymmetrisch ($L_3\psi = 0$) und hat eine Partialwellenentwicklung der Form

$$\psi(k, \vec{x}) = \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) u_l(k, r) P_l(\cos\theta) , \quad (5.21)$$

wobei die $u_l(k, r)$ im Ursprung reguläre Lösungen von (4.9) mit $\mathcal{E} = k^2$ sind. Auf letzterer Grundlage ist $u_l(k, r)$ nur bis auf einen Faktor bestimmt; immerhin ist u_l reell bis auf eine Phase,

$$u_l(k, r) = e^{2i\delta_l(k)} \bar{u}_l(k, r) .$$

Der Faktor, und somit die **Streuphase** $\delta_l(k)$, sind aber durch (5.10) absolut bestimmt, wie wir nun zeigen. Für $r \rightarrow \infty$ geht $u_l(k, r)$ in eine Lösung der freien radialen Schrödinger-Gleichung über und ist somit eine Linearkombination von $e^{\pm ikr}$:

$$u_l(k, r) = \frac{1}{2i} (A_+ e^{i(kr-l\pi/2)} - A_- e^{-i(kr-l\pi/2)}) + O(r^{-1}) ,$$

wobei $A_+ = \bar{A}_- e^{2i\delta_l}$. Aus (5.10) folgt, dass $u_l(k, r)$ denselben **einlaufenden** Teil ($\sim e^{-ikr}$) hat wie $\tilde{j}_l(kr)$, vgl. (5.20), also $A_- = 1$. So ist schliesslich

$$\begin{aligned} u_l(k, r) &= \frac{1}{2i} (e^{i(kr-l\pi/2+2\delta_l)} - e^{-i(kr-l\pi/2)}) + O(r^{-1}) \\ &= e^{i\delta_l} \sin(kr - l\pi/2 + \delta_l) + O(r^{-1}) . \end{aligned}$$

Beachte, dass die Streuphase δ_l aus einer beliebigen regulären Lösung von (4.9) gewonnen werden kann, da sie unter dem Sinus (und nicht nur als Vorfaktor $e^{i\delta_l}$) vorkommt. Für die Streuwelle ergibt sich so die asymptotische Darstellung

$$\psi_s(k, \vec{x}) = \psi(k, \vec{x}) - e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} = \frac{e^{ikr}}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{1}{2i} (e^{2i\delta_l} - 1) P_l(\cos \theta) + O(r^{-2}) ,$$

und damit die Streuamplitude:

$$f(k, \theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta) . \quad (5.22)$$

Für den totalen Streuquerschnitt erhält man daraus unter Benutzung von (B.13), bzw. (B.9) die beiden Ausdrücke:

$$\sigma(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l \quad (5.23)$$

$$= \frac{4\pi}{k} \text{Im} f(k, 0) . \quad (5.24)$$

Die zweite Form reproduziert das Optische Theorem (5.16) im Fall eines Zentralpotentials. Zusammenfassend ist das Streuproblem reduziert auf die Berechnung der Streuphasen $\delta_l(k)$. Dazu braucht man nur die reguläre Lösung $u_l(k, r)$ der radialen Wellengleichung zu bestimmen.

5.5 Resonanzen

Resonanzen sind Energien $\mathcal{E} = k^2$, bei welchen der (partielle) Streuquerschnitt

$$\sigma_l(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k)$$

besonders gross ist. Nach (5.14, 5.22) äussert sich l in der Verteilung $d\sigma/d\Omega \propto P_l^2(\cos\theta)$ der gestreuten Teilchen. Wir nehmen für \mathcal{V} einen kompakten Träger an: $\mathcal{V}(r) = 0$ für $r > R_0$. Die Streuphase $S_l(k) = e^{2i\delta_l(k)}$ beschreibt die Beziehung zwischen ein- und auslaufenden Anteilen in der regulären Lösung u_l :

$$2iu_l(k, r) = S_l(k)\tilde{h}_l(kr) - \overline{\tilde{h}_l(kr)}, \quad (r > R_0), \quad (5.25)$$

wobei $\tilde{h}_l(\rho)$ die Lösung der freien Gleichung (5.19) mit der Asymptotik

$$\tilde{h}_l(\rho) = e^{i(\rho - l\pi/2)}(1 + O(\rho^{-1}))$$

einer auslaufenden Welle ist. Insbesondere ist $\tilde{h}_0(\rho) = e^{i\rho}$ und $\tilde{h}_1(\rho) = (\rho^{-1} - i)e^{i\rho}$. Die Funktionen $\tilde{h}_l(\rho)$ haben analytische Fortsetzungen für $\rho \in \mathbb{C} \setminus \{0\}$ mit

$$\tilde{h}_l(-\rho) = (-1)^l \overline{\tilde{h}_l(\bar{\rho})}.$$

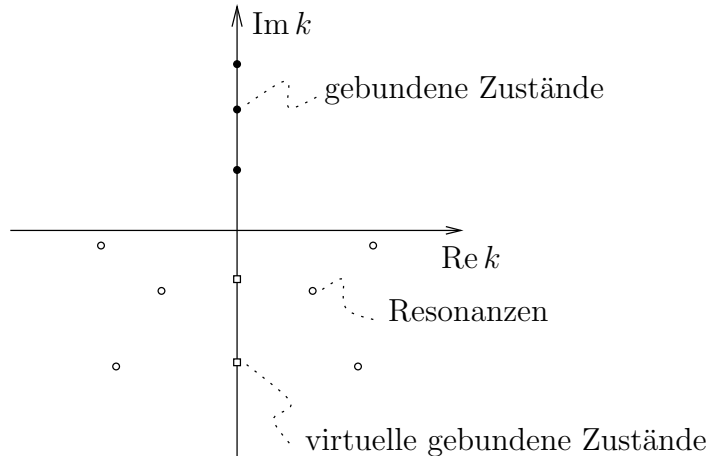
In der radialen Schrödinger-Gleichung (4.9) ist die Abhängigkeit nach $\mathcal{E} = k^2$ analytisch. Sie wird an die reguläre Lösung $u_l(k, r)$ vererbt, sofern diese z.B. durch $r^{-(l+1)}u_l(k, r) \rightarrow 1$, ($r \rightarrow 0$) eindeutig gemacht wird. Es folgt $u_l(k, r) = u_l(-k, r) = \overline{u_l(\bar{k}, r)}$, da die weiteren Ausdrücke alle erwähnten Eigenschaften der Lösung $u_l(k, r)$ mit ihr teilen. Für $r > R_0$ kann u_l nach Lösungen der freien Gleichung (5.19) zerlegt werden,

$$2iu_l(k, r) = f_l^+(k)\tilde{h}_l(kr) - f_l^-(k)\overline{\tilde{h}_l(\bar{k}r)},$$

wobei die Koeffizienten $f_l^\pm(k)$ (Jost-Funktionen) wiederum analytisch sind. Die für $k > 0$ geltende Lösung (5.25) stimmt mit dieser bis auf einen Faktor überein, womit $S_l(k) = f_l^+(k)/f_l^-(k)$ eine analytische Fortsetzung bis auf Pole hat mit

$$S_l(-k) = S_l(k)^{-1} = \overline{S_l(\bar{k})}. \quad (5.26)$$

In der Halbebene $\text{Re } k > 0$ steht $\tilde{h}_l(kr)$ für eine auslaufende Welle; in $\text{Im } k > 0$ für eine exponentiell abfallende. Ein Pol in der oberen Halbebene steht für eine Welle ohne exponentiell anwachsenden Teil, d.h. für einen gebundenen Zustand. Solche kann es dort nur für k rein imaginär geben, da der Eigenwert $\mathcal{E} = k^2$ reell ist. Es ergibt sich folgende allgemeine Lage der Pole.



Nach (5.26) ist das Bild symmetrisch bzgl. Spiegelung an der imaginären Achse; jene an der reellen liefert die Lage der Nullstellen. Eine **Resonanz** liegt vor, wenn sich ein Pol-Nullstellen-Paar nahe der reellen Achse befindet. Deren Lage sei $E := E_r \mp i\Gamma/2$, ($E_r, \Gamma > 0$), wenn sie durch E statt k parametrisiert wird. Dann ist

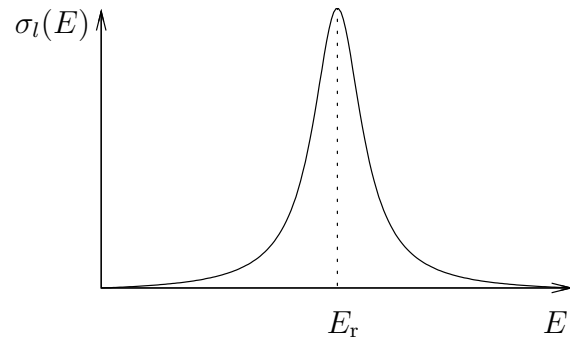
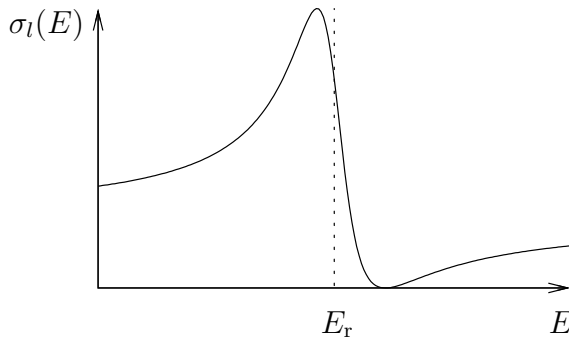
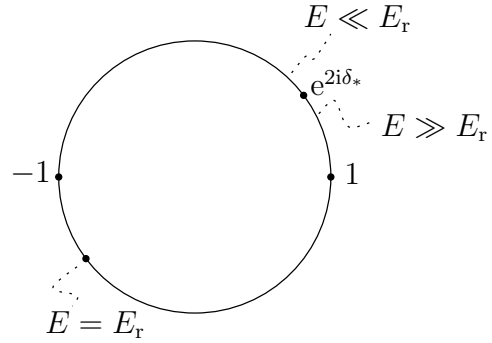
$$e^{2i\delta_l(E)} = \frac{E - (E_r + i\Gamma/2)}{E - (E_r - i\Gamma/2)} \cdot e^{2i\delta_*(E)},$$

wobei der ‘‘Hintergrund’’ $e^{2i\delta_*(E)}$ eine analytische Funktion ohne Pole noch Nullstellen nahe der Resonanzenergie ist, also $\delta_*(E) \approx \delta_*$ für $E \approx E_r$.

Der Verlauf von $\sigma_l(E)$ kann anhand von

$$4 \sin^2 \delta_l(E) = |e^{2i\delta_l(E)} - 1|^2 \quad (5.27)$$

und des Bilds abgelesen werden: Für $\delta_* \neq 0$ durchläuft (5.27) ein Maximum bei $e^{2i\delta_l(E)} = -1$ und ein Minimum bei $e^{2i\delta_l(E)} = 1$, wie in der Figur links (Fano-Feshbach Resonanz).



Oft (aber nicht immer) ist aber $\delta_* \approx 0$ und damit

$$\tan \delta_l = \frac{\Gamma/2}{E_r - E}, \quad \sigma_l(E) = \frac{4\pi}{k^2} (2l + 1) \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_r)^2 + (\Gamma/2)^2}$$

(**Breit-Wigner Resonanz**), vgl. Figur rechts. Dabei hat Γ die Bedeutung der Halbwertsbreite.

Ein Wellenpaket der Energie $\approx E$ weist nach der Streuung eine Verzögerung $\tau = \hbar d\delta_l/dE$ auf gegenüber einem vor der Streuung gleichen, aber stets freien Wellenpaket (vgl. Übungen). Mit $\tan' x = 1 + \tan^2 x$ ergibt sich hier

$$\frac{d\delta_l}{dE} = \frac{\Gamma/2}{(E - E_r)^2 + (\Gamma/2)^2}$$

und mit $E \approx E_r \pm \Gamma/2$ liefert dies

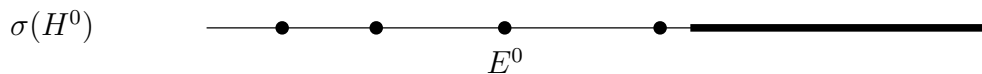
$$\tau \approx \hbar/\Gamma$$

für die mittlere **Lebensdauer** der Resonanz.

6 Näherungsmethoden

6.1 Störung des Eigenwertproblems

$H^0 = H^{0*}$ habe den vom Rest des Spektrums isolierten Eigenwert E^0 :



Es sei M^0 der Eigenraum von H^0 zum Eigenwert E^0 , $\dim M^0 \equiv n^0 < \infty$, und P^0 die Projektion auf M^0 . Dann ist $Q^0 \equiv 1 - P^0$ die Projektion auf $M^{0\perp}$. M^0 und $M^{0\perp}$ sind invariant unter H^0 , und die Teile von H^0 in M^0 bzw. $M^{0\perp}$ haben die Spektren $\{E^0\}$, bzw. $\sigma(H^0) \setminus \{E^0\}$. Insbesondere existiert $(E^0 - H^0)^{-1}$ auf $M^{0\perp}$, d.h. auch die reduzierte Resolvente

$$R^0 = (E^0 - H^0)^{-1}Q^0 = Q^0(E^0 - H^0)^{-1}Q^0. \tag{6.1}$$

Wir untersuchen nun das Verhalten des Eigenwerts E^0 unter dem Einfluss einer **Störung**

$$H^0 \rightsquigarrow H^0 + \varepsilon H^1, \quad (H^1 = H^{1*}) \tag{6.2}$$

für kleine Werte des Störparameters ε . Das triviale Beispiel $H^0 = E^0 \cdot \mathbf{1}$ zeigt schon, was passieren kann: der Eigenwert E^0 spaltet auf in n^0 Eigenwerte

$$E_k = E^0 + \varepsilon E_k^1, \quad (k = 1, \dots, n^0),$$

wobei die E_k^1 die Eigenwerte von H^1 sind. Im Allgemeinen nehmen wir an, dass E^0 in n^0 Eigenwerte $E_k(\varepsilon)$ mit Eigenvektoren $\psi_k(\varepsilon)$ aufspaltet, und dass $E_k(\varepsilon)$ und $\psi_k(\varepsilon)$ Entwicklungen nach Potenzen von ε besitzen. So setzen wir an:

$$(H^0 + \varepsilon H^1 - E^0 - \varepsilon E_k^1 - \varepsilon^2 E_k^2 - \dots)(\psi_k^0 + \varepsilon \psi_k^1 + \varepsilon^2 \psi_k^2 + \dots) = 0, \quad (k = 1, \dots, n^0)$$

und finden durch Koeffizientenvergleich:

$$(H^0 - E^0)\psi_k^0 = 0, \tag{6.3}$$

$$(H^0 - E^0)\psi_k^1 + (H^1 - E_k^1)\psi_k^0 = 0, \tag{6.4}$$

$$(H^0 - E^0)\psi_k^2 + (H^1 - E_k^1)\psi_k^1 - E_k^2\psi_k^0 = 0, \tag{6.5}$$

.....

Nullte Ordnung. Gl. (6.3) bedeutet nur

$$Q^0\psi_k^0 = 0, \tag{6.6}$$

d.h. $\psi_k^0 \in M^0$. Weiter sind die ψ_k^0 in nullter Ordnung nicht bestimmt. Nur wenn E^0 ein einfacher Eigenwert ist, ist ψ_k^0 (bis auf Vielfache) dadurch bestimmt. Denn ansonsten hängen sie tatsächlich von der Störung ab: sie sind die Grenzwerte der gestörten Eigenvektoren $\psi_k(\varepsilon)$ für $\varepsilon \rightarrow 0$.

Die ψ_k^0 können somit innerhalb von M^0 erst in höherer Ordnung bestimmt werden. Die Reihe $E_k(\varepsilon)$ wird sich dann eindeutig ergeben, nicht aber ohne Weiteres die des Eigenvektors $\psi_k(\varepsilon)$, denn dieser bleibt einer (mit Grenzwert ψ_k^0) selbst nach Multiplikation mit

einer beliebigen Reihe der Form $1 + c_1\varepsilon + c_2\varepsilon^2 + \dots$. Diese Freiheit wird beseitigt durch die Normierung $\langle \psi_k^0 | \psi_k(\varepsilon) \rangle = 1$, d.h.

$$\langle \psi_k^0 | \psi_k^l \rangle = 0, \quad (l = 1, 2, \dots). \quad (6.7)$$

Erste Ordnung. Wir operieren mit P^0 auf (6.4). Wegen $P^0(E^0 - H^0) = 0$ und (6.6) ergibt sich

$$P^0 H^1 P^0 \psi_k^0 = E_k^1 \psi_k^0, \quad (k = 1, \dots, n^0). \quad (6.8)$$

Die Eigenwertstörungen erster Ordnung E_k^1 sind die Eigenwerte des Operators $P^0 H^1 P^0$ auf M^0 : ein n^0 -dimensionales Eigenwertproblem. Dieses bestimmt die ψ_k^0 (bis auf Normierung), soweit keine Entartungen auftreten. Praktisch wählt man in M^0 eine orthonormierte Basis $\{\phi_r\}$ ungestörter Eigenvektoren. Dann ist der Operator $P^0 H^1 P^0$ dargestellt durch die Matrix

$$\langle \phi_r | H^1 | \phi_s \rangle, \quad (r, s = 1, \dots, n^0).$$

Die E_k^1 sind die Eigenwerte dieser Matrix, die zugehörigen Eigenvektoren (Spaltenvektoren) die Entwicklungskoeffizienten von ψ_k^0 in der Basis $\{\phi_r\}$. Im Spezialfall $n^0 = 1$ ist bei Normierung $\|\psi^0\| = 1$

$$E^1 = \langle \psi^0 | H^1 | \psi^0 \rangle \quad (6.9)$$

die **Eigenwertverschiebung 1. Ordnung**. Wir operieren noch mit Q^0 auf (6.4) und finden wegen $Q^0 \psi_k^0 = 0$:

$$(H^0 - E^0) Q^0 \psi_k^1 = -Q^0 H^1 \psi_k^0,$$

also

$$Q^0 \psi_k^1 = R^0 H^1 \psi_k^0. \quad (6.10)$$

Im nicht entarteten Fall ($n^0 = 1$) folgt mit (6.7)

$$\psi^1 = R^0 H^1 \psi^0. \quad (6.11)$$

Zweite Ordnung. Wir greifen einen n^1 -fachen Eigenwert E^1 von (6.8) heraus mit Eigenvektoren ψ_k^0 , ($k = 1, \dots, n^1$), welche den zugehörigen Eigenraum $M^1 \subset M^0$ von $P^0 H^1 P^0$ aufspannen ($n^1 \leq n^0$). Es sei P^1 die Projektion auf M^1 , also $P^1 \psi_k^0 = \psi_k^0$; $P^1 = P^1 P^0$; $P^1(H^0 - E^0) = 0$ und $P^1 P^0(H^1 - E^1) P^0 = 0$. Operieren wir mit P^1 auf (6.5) so ergibt sich damit:

$$\begin{aligned} E_k^2 \psi_k^0 &= P^1 (H^1 - E^1) \psi_k^1 = P^1 P^0 (H^1 - E^1) (P^0 + Q^0) \psi_k^1 \\ &= P^1 H^1 Q^0 \psi_k^1, \end{aligned}$$

und aus (6.10):

$$P^1 H^1 R^0 H^1 P^1 \psi_k^0 = E_k^2 \psi_k^0. \quad (6.12)$$

Dies ist ein n^1 -dimensionales Eigenwertproblem zur Bestimmung der Eigenwertstorungen E_k^2 und derjenigen ψ_k^0 , die in erster Ordnung noch unbestimmt geblieben sind. Im Fall $n^1 = 1$ ist ψ^0 schon durch (6.8) bestimmt, und für $\|\psi^0\| = 1$ ist

$$E^2 = \langle \psi^0 | H^1 R^0 H^1 | \psi^0 \rangle \quad (6.13)$$

die **Eigenwertverschiebung 2. Ordnung**. Wenn E^0 der tiefste Eigenwert von H^0 ist (Grundzustand), so ist $(E^0 - H^0) < 0$ auf $M^{0\perp}$, also $R^0 \leq 0$ und folglich auch $E^2 \leq 0$. Das Auftreten der reduzierten Resolvente R^0 verunmöglicht oft die exakte Auswertung der Störungsformeln 2. Ordnung. Im Fall, dass H^0 nebst E^0 rein diskretes Spektrum besitzt, mit Eigenwerte $E_m^\perp \neq E^0$ und normierten Eigenvektoren ψ_m^\perp , so ist

$$R^0|\phi\rangle = \sum_m |\psi_m^\perp\rangle \frac{\langle \psi_m^\perp | \phi \rangle}{E^0 - E_m^\perp}$$

mit entsprechenden Ausdrücke für (6.11, 6.13):

$$|\psi^1\rangle = \sum_m |\psi_m^\perp\rangle \frac{\langle \psi_m^\perp | H^1 | \psi^0 \rangle}{E^0 - E_m^\perp}, \quad E^2 = \sum_m \frac{|\langle \psi_m^\perp | H^1 | \psi_k^0 \rangle|^2}{E^0 - E_m^\perp}.$$

Beispiel: Stark-Effekt. Wir untersuchen die Störung des Niveaus $n = 2$ des Wasserstoffatoms

$$H^0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$$

durch ein homogenes elektrisches Feld $\vec{E} = (0, 0, E)$:

$$H^1 = -eEx_3.$$

Hier spielt E die Rolle des Störparameters. Die 4 Funktionen

$$\psi_{2lm}(\vec{x}) = \frac{u_{2l}(r)}{r} Y_{lm}(\vec{e}), \quad (l = 0, 1; m = -l, \dots, l).$$

bilden eine orthonormierte Basis im Raum der Eigenfunktionen von H^0 zur Energie $E_2 = -1/4 \text{ Ry}$. Allgemein ist

$$\langle \psi_{nlm} | x_3 | \psi_{n'l'm'} \rangle = 0, \quad (6.14)$$

falls $m \neq m'$, da M_3 mit x_3 vertauscht. Ebenso gilt (6.14) falls $l \neq l'$, da dann die beiden Faktoren des Skalarprodukts ungleiche Parität haben. Die 4×4 -Matrix $\langle \psi_{2lm} | H^1 | \psi_{2l'm'} \rangle$ hat also die sehr einfache Form:

$$\begin{array}{c|cccc} & \psi_{200} & \psi_{210} & \psi_{211} & \psi_{21-1} \\ \hline \psi_{200} & 0 & \varepsilon & 0 & 0 \\ \psi_{210} & \bar{\varepsilon} & 0 & 0 & 0 \\ \psi_{211} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \psi_{21-1} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \quad (6.15)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon &= -eE \langle \psi_{200} | x_3 | \psi_{210} \rangle = -eE \underbrace{\int_0^\infty dr u_{20}(r) r u_{21}(r)}_{-3\sqrt{3}a_0} \underbrace{\int d\Omega Y_{00} \cos(\theta) Y_{10}}_{1/\sqrt{3}} \\ &= 3ea_0E, \quad (a_0 = \text{Bohr-Radius}). \end{aligned}$$

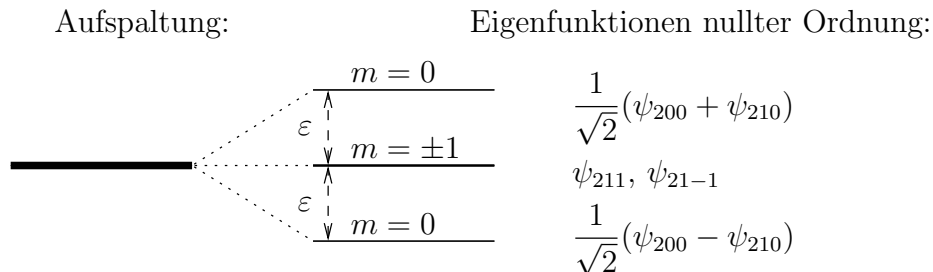
Diese Werte erhält man durch Berechnung der normierten radialen Eigenfunktionen $u_{20}(r)$ und $u_{21}(r)$ unter Benutzung von (4.13). Ausgedrückt durch das Feld des Kerns

$$E_{\text{Bohr}} \equiv \frac{e}{a_0^2} = 5.14 \cdot 10^{11} \text{ Volt} \cdot \text{m}^{-1}$$

im Abstand eines Bohr-Radius schreibt sich

$$\varepsilon = 3 \frac{E}{E_{\text{Bohr}}} \cdot E_{\text{Bohr}} a_0 e = 6 \frac{E}{E_{\text{Bohr}}} \frac{me^4}{2\hbar^2} = 6 \frac{E}{E_{\text{Bohr}}} \text{Ry} ,$$

ist also praktisch sehr klein gegen die Bindungsenergie des H -Atoms. Aus der Lösung des Eigenwertproblems für die Matrix (6.15) ergibt sich folgendes Bild:

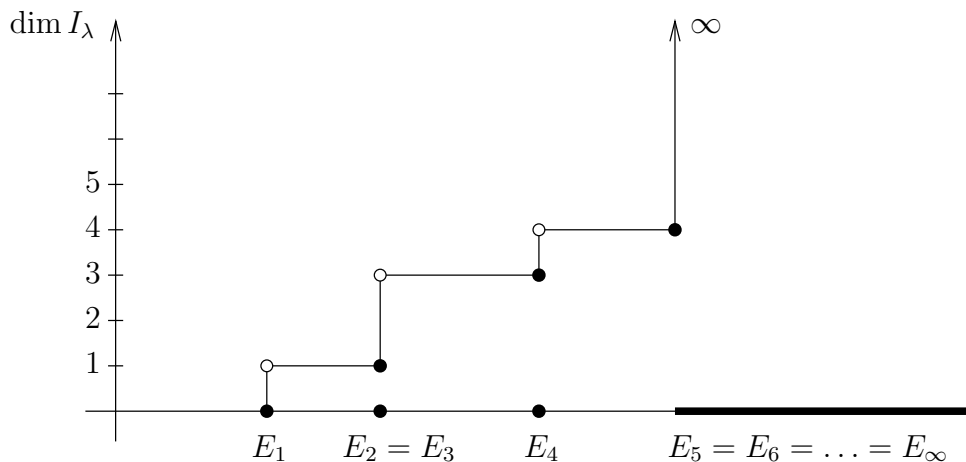


6.2 Variationsmethoden

Es sei $H = H^*$ nach unten beschränkt, I_λ das Intervall $(-\infty, \lambda)$ und $I_\lambda(H)$ der spektrale Projektor (3.19) von H für dieses Intervall. Definition:

$$E_N \equiv \inf\{\lambda \mid \dim I_\lambda(H) \geq N\} , \quad (N = 1, 2, \dots) , \quad (6.16)$$

wobei $\dim P$ für die Dimension des Bildraumes des Projektors P steht. Typischer Fall:



Es ist $E_1 \leq E_2 \leq E_3 \dots$, also existiert $\lim_{N \rightarrow \infty} E_N \equiv E_\infty$, wobei auch $E_\infty = \infty$ möglich ist. Die Zahlen $E_N < E_\infty$ bilden die Folge der aufsteigend geordneten, endlich entarteten Eigenwerte von H unterhalb E_∞ , wobei mehrfache Eigenwerte entsprechend oft auftreten.

Satz 1. (Min–Max Prinzip)

$$E_N = \inf_{\dim M=N} \max_{\psi \in M} \langle \psi | H | \psi \rangle , \quad (6.17)$$

wobei das Infimum über alle Unterräume M der Dimension N zu nehmen ist und stets $\|\psi\| = 1$ vorausgesetzt wird. Im Fall $E_N < E_\infty$ ist das Infimum ein Minimum.

Bemerkung. Das Beispiel $H = \vec{p}^2$ (kinetische Energie eines Teilchens) zeigt, warum die Unterscheidung von Infimum und Minimum nötig ist. Hier ist

$$\dim I_\lambda(H) = \begin{cases} \infty, & (\lambda > 0), \\ 0, & (\lambda \leq 0), \end{cases} \quad \text{also} \quad E_1 = E_2 = \dots = E_\infty = 0,$$

aber es gibt keinen Zustand ψ mit $\langle \psi | H | \psi \rangle = 0$.

Beweis von Satz 1. Die Eigenvektoren von H zu allen Eigenwerten $< E_N$ spannen einen Raum der Dimension $< N$ auf. Jeder N -dimensionale Unterraum M enthält also einen Zustand ψ , der zu all diesen Eigenvektoren orthogonal ist, so dass

$$E_N \leq \langle \psi | H | \psi \rangle \leq \max_{\psi \in M} \langle \psi | H | \psi \rangle.$$

Da dies für jeden Unterraum M der Dimension N gilt, ist auch

$$E_N \leq \inf_{\dim M=N} \max_{\psi \in M} \langle \psi | H | \psi \rangle.$$

Sei nun $\lambda > E_N$. Dann ist $\dim I_\lambda(H) \geq N$. Der Bildraum von $I_\lambda(H)$ enthält also einen N -dimensionalen Unterraum M und es ist

$$\max_{\psi \in M} \langle \psi | H | \psi \rangle \leq \lambda.$$

Somit ist

$$\inf_{\dim M=N} \max_{\psi \in M} \langle \psi | H | \psi \rangle \leq \lambda$$

für alle $\lambda > E_N$, also auch für $\lambda = E_N$. Falls $E_N < E_\infty$, so wählen wir M aufgespannt durch N Eigenvektoren ψ_1, \dots, ψ_N zu den Eigenwerten E_1, \dots, E_N . Dann ist

$$E_N = \max_{\psi \in M} \langle \psi | H | \psi \rangle$$

für dieses M , und

$$E_N \leq \max_{\psi \in M} \langle \psi | H | \psi \rangle$$

für alle M der Dimension N , also das Infimum in (6.17) ein Minimum.

Satz 2. Sei $H^{(1)} \leq H^{(2)}$, beide beschränkt nach unten. Dann gilt für die entsprechenden Folgen

$$E_N^{(1)} \leq E_N^{(2)}, \quad (N = 1, 2, \dots). \quad (6.18)$$

Beweis. Sei $\dim M = N$. Für alle $\psi \in M$ ist

$$\langle \psi | H^{(1)} | \psi \rangle \leq \langle \psi | H^{(2)} | \psi \rangle \leq \max_{\psi \in M} \langle \psi | H^{(2)} | \psi \rangle,$$

also

$$E_N^{(1)} \leq \max_{\psi \in M} \langle \psi | H^{(2)} | \psi \rangle$$

für alle M der Dimension N und folglich $E_N^{(1)} \leq E_N^{(2)}$.

Satz 3. Sei M ein m -dimensionaler Unterraum ($m < \infty$) und ψ_1, \dots, ψ_m eine ortho-normierte Basis in M . Dann ist

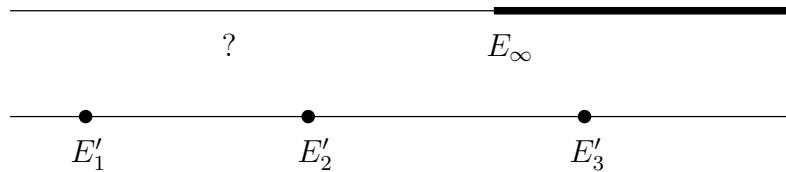
$$E_N \leq E'_N, \quad (N = 1, \dots, m), \quad (6.19)$$

wobei die E'_N die aufsteigend geordneten Eigenwerte der Matrix $\langle \psi_i | H | \psi_k \rangle$ sind.

Beweis. Die E'_N , ($N = 1, \dots, m$) sind die Eigenwerte des Operators PHP auf M , P =Projektion auf M . Es sei $N \leq m$ und M_N der Unterraum, aufgespannt durch Eigenvektoren ψ_1, \dots, ψ_N von PHP zu den Eigenwerten E'_1, \dots, E'_N . Dann ist

$$E'_N = \max_{\psi \in M_N} \langle \psi | H | \psi \rangle \geq \inf_{\dim M=N} \max_{\psi \in M} \langle \psi | H | \psi \rangle = E_N.$$

Beispiel.



In dieser Situation kann man nur schliessen, dass H mindestens zwei Eigenwerte $E_1 \leq E'_1$ und $E_2 \leq E'_2$ besitzt — die $E'_N \geq E_\infty$ geben keine Information. Ein wichtiger Spezialfall ist

Satz 4. (Grundzustand) Sei $\langle \psi | H | \psi \rangle < E_\infty$ für irgend ein ψ , ($\|\psi\| = 1$). Dann hat H einen endlich entarteten Grundzustand der Energie

$$E_1 \leq \langle \psi | H | \psi \rangle. \quad (6.20)$$

6.3 Helium als Beispiel

Das Helium-Atom besteht aus einem Kern ($Z = 2$) und zwei Elektronen, deren Wechselwirkung wir als Störung auffassen: $H = H^0 + H^1$ auf $L^2(\mathbb{R}^6)$ mit

$$H^0 = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - 2e^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right), \quad H^1 = \frac{e^2}{r_{12}},$$

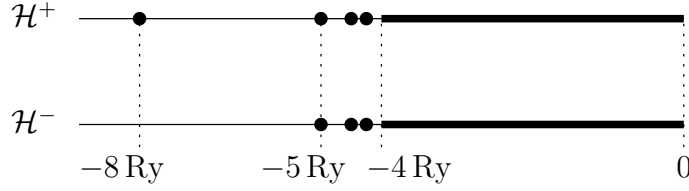
wobei $r_k = |\vec{x}_k|$ und $r_{12} = |\vec{x}_1 - \vec{x}_2|$. Der Kern ist fest bei $\vec{x} = 0$ angenommen. H vertauscht mit

$$U : \quad \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \mapsto \psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1)$$

und lässt daher die beiden Eigenräume von U (Symmetrie-Sektoren) invariant, nämlich

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^+ &= \{ \psi \mid U\psi = \psi \}, & (\psi \text{ symmetrisch}), \\ \mathcal{H}^- &= \{ \psi \mid U\psi = -\psi \}, & (\psi \text{ antisymmetrisch}). \end{aligned} \quad (6.21)$$

Dies gilt auch für H^0 , man kann daher das Störungsproblem in \mathcal{H}^+ und \mathcal{H}^- getrennt betrachten. Die entsprechenden Spektren von H^0 sind:



mit den normierten Eigenfunktionen

$$\begin{aligned}\psi_{100}^+(\vec{x}_1, \vec{x}_2) &= \phi_{100}(\vec{x}_1)\phi_{100}(\vec{x}_2), & (n = 1), \\ \psi_{nlm}^\pm(\vec{x}_1, \vec{x}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{nlm}(\vec{x}_1)\phi_{100}(\vec{x}_2) \pm \phi_{nlm}(\vec{x}_2)\phi_{100}(\vec{x}_1)), & (n > 1),\end{aligned}$$

zu den isolierten Eigenwerten

$$E_n^0 = -4 \cdot \frac{me^4}{2\hbar^2} \left(1 + \frac{1}{n^2}\right). \quad (6.22)$$

Dabei sind die ϕ_{nlm} die Wasserstoff-Zustände für die Kernladung $Z = 2$ (He^+ -Ion). Im Intervall $(-4\text{Ry}, 0)$ hat H^0 noch ∞ viele Eigenwerte, die im Kontinuum eingebettet sind — diese betrachten wir hier nicht. Unter dem Einfluss der positiven Störung H^1 werden die Eigenwerte (6.22) nach oben verschoben, s. (6.18). Die Schwelle -4Ry zum Kontinuum bleibt jedoch unverändert, da der Grundzustand von He^+ von der Abstossung der Elektronen nicht berührt wird.

Der Grundzustand. Im normierten Zustand

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = f(r_1)f(r_2), \quad f(r) = (\pi a^3)^{-1/2} e^{-r/a}, \quad (a > 0)$$

wird

$$\begin{aligned}\langle \Delta_1 \rangle &= \langle \Delta_2 \rangle = - \int d^3x (\nabla f)^2 = -4\pi \int_0^\infty dr r^2 |f'(r)|^2 = -a^{-2}, \\ \langle r_1^{-1} \rangle &= \langle r_2^{-1} \rangle = 4\pi \int_0^\infty dr r |f(r)|^2 = a^{-1}, \\ \langle r_{12}^{-1} \rangle &= 2 \int d^3x_1 f^2(r_1) \int_{r_2 \leq r_1} d^3x_2 r_{12}^{-1} f^2(r_2) \\ &= 2 \int d^3x_1 f^2(r_1) 4\pi r_1^{-1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 f^2(r_2) \\ &= a^{-1} \int_0^\infty dx x e^{-x} \int_0^x dy y^2 e^{-y} \\ &= -a^{-1} \frac{\partial^3}{\partial \sigma \partial \rho^2} \int_0^\infty dx e^{-\sigma x} \int_0^x dy e^{-\rho y} \Big|_{\sigma=\rho=1} = \frac{5}{8} a^{-1}.\end{aligned}$$

Bei der Berechnung von $\langle r_{12}^{-1} \rangle$ wurde verwendet, dass das Coulombpotential einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung ausserhalb von ihr so ist, als ob sich die gesamte

Ladung in ihrem Mittelpunkt befände. Insgesamt:

$$\langle H^0 \rangle = 2 \text{ Ry} \cdot (\alpha^2 - 4\alpha), \quad \langle H^1 \rangle = 2 \text{ Ry} \cdot \frac{5}{8} \alpha,$$

$$\text{Ry} = \frac{me^4}{2\hbar^2}, \quad \alpha = \frac{a_0}{a}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = \text{Bohr-Radius}.$$

• **Störungsrechnung 1. Ordnung.** Hier wählt man ψ als Grundzustand von H^0 ($f =$ Grundzustand von He^+), d.h. α so dass $\langle H^0 \rangle$ minimal wird:

$$\alpha = 2 : \quad \left. \begin{array}{l} \langle H^0 \rangle = E_1^0 = -8 \text{ Ry} \\ \langle H^1 \rangle = +2.5 \text{ Ry} \end{array} \right\} \quad \langle H \rangle = -5.5 \text{ Ry},$$

entsprechend einer Energiedifferenz (Ionisierungsenergie) von 1.5 Ry zur Grundzustandsenergie des He^+ .

• **Variationsrechnung.** Hier wählt man α so dass

$$\langle H \rangle = 2 \text{ Ry} \cdot \left(\alpha^2 - \frac{27}{8} \alpha \right)$$

minimal wird:

$$\alpha = \frac{27}{16} : \quad \langle H \rangle = -2 \text{ Ry} \left(\frac{27}{16} \right)^2 = -5.695 \text{ Ry}.$$

Da die Eigenwerte in $\mathcal{H}^- \geq -5 \text{ Ry}$ sind, liegt der Grundzustand von Helium in \mathcal{H}^+ , mit einer Ionisierungsenergie $\geq 1.695 \text{ Ry}$. Das Resultat kann als Abschirmung interpretiert werden: Die Anziehung auf ein Elektron entspricht nicht der vollen Kernladung, $\alpha = 2$, sondern effektiv nur $\alpha = 27/16 = 1.687$.

Ein verbesserter Variationszustand (Hylleraas, 1929) liefert die Energie $\langle H \rangle = -5.807 \text{ Ry}$. Sie stimmt bis auf hier nicht behandelte relativistische Korrekturen (Feinstruktur) mit dem experimentellen Wert der Grundzustandsenergie überein.

Angeregte Zustände. In erster Ordnung Störungsrechnung ist die Verschiebung der Eigenwerte in \mathcal{H}^\pm :

$$\Delta E_{nl}^\pm = \langle \psi_{nlm}^\pm | \frac{e^2}{r_{12}} | \psi_{nlm}^\pm \rangle > 0,$$

unabhängig von m . (Dies ist eine Folge des auf Seite 81 behandelten Satzes von Wigner–Eckart.) Die l -Entartung hingegen wird aufgehoben, ebenso die Entartung zwischen \mathcal{H}^+ und \mathcal{H}^- : man findet

$$\Delta E_{nl}^\pm = D_{nl} \pm A_{nl},$$

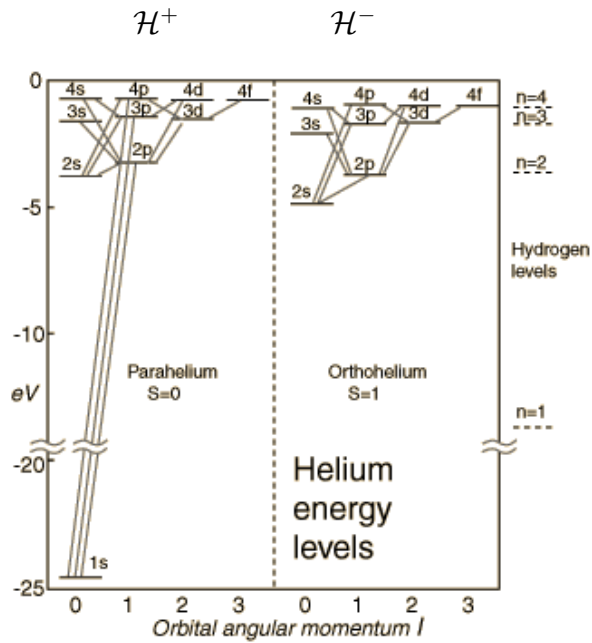
$$D_{nl} = e^2 \int d^3x_1 d^3x_2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_{100}(\vec{x}_1) \phi_{nlm}(\vec{x}_2)|^2,$$

$$A_{nl} = e^2 \int d^3x_1 d^3x_2 \frac{1}{r_{12}} \overline{\phi_{100}(\vec{x}_1)} \phi_{nlm}(\vec{x}_1) \phi_{100}(\vec{x}_2) \overline{\phi_{nlm}(\vec{x}_2)},$$

beide unabhängig von m . Nebst dem **direkten Integral** D_{nl} ist auch das **Austauschintegral** A_{nl} positiv, denn A_{nl} ist von der Form

$$A_{nl} = \int d^3x d^3y \frac{\rho(\vec{x}) \overline{\rho(\vec{y})}}{|\vec{x} - \vec{y}|} = \frac{1}{4\pi} \int d^3x \vec{E}(\vec{x}) \cdot \overline{\vec{E}(\vec{x})} > 0, \quad (6.23)$$

wobei — in Analogie zur Elektrostatik — $\vec{E}(\vec{x})$ das von der komplexen Dichte $\rho(\vec{x})$ erzeugte elektrische Feld ist. Das Austauschintegral sorgt also für die Aufhebung der Entartung zwischen \mathcal{H}^+ und \mathcal{H}^- , und zwar so, dass die entsprechenden Eigenwerte in \mathcal{H}^- tiefer liegen als in \mathcal{H}^+ .



Experimentell findet man 2 Termschemata, zwischen denen es keine (oder nur sehr schwache) Übergänge gibt. Denn: Auch die Störung durch ein elektromagnetisches Feld erhält die Symmetrie bezüglich Vertauschung der beiden Elektronen.

Quelle: hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/helium.html

7 Drehimpuls und Spin

7.1 Symmetrien im Hilbertraum

Bevor wir zum eigentlichen Thema des Kapitels gelangen, soll der Zustandsbegriff und insbesondere (3.3) nochmals erörtert werden. Dem folgenden Satz gehen zwei Definitionen voran.

Der Zustandsraum eines quantenmechanischen Systems ist ein Hilbertraum \mathcal{H} über \mathbb{C} . Ein (reiner) Zustand ist ein **Strahl**: $\{\lambda\psi\}$, wobei $\psi \in \mathcal{H}$, $\|\psi\| = 1$ fest und $\lambda \in \mathbb{C}$, $|\lambda| = 1$ beliebig ist, und umgekehrt. Eindeutig sind reine Zustände gegeben durch **1-dimensionale orthogonale Projektoren** Π auf \mathcal{H} :

$$\Pi \phi = |\psi\rangle\langle\psi|\phi\rangle$$

(bzw. $\Pi = |\psi\rangle\langle\psi|$). Sei $\Pi(\mathcal{H})$ die Menge aller solcher Projektoren.

Definition. Eine **Symmetrie** ist eine Abbildung $S : \Pi(\mathcal{H}) \rightarrow \Pi(\mathcal{H})$, $\Pi \mapsto \Pi'$, derart dass

$$\text{tr}(\Pi_1\Pi_2) = \text{tr}(\Pi'_1\Pi'_2) . \quad (7.1)$$

Durch Strahlen ausgedrückt:

$$|\langle\psi_1|\psi_2\rangle|^2 = |\langle\psi'_1|\psi'_2\rangle|^2 ,$$

d.h. invariant sind die Wahrscheinlichkeiten, deren Bedeutung aus (3.24) erhellt. Auch der Erwartungswert einer Observablen A lässt sich durch Π ausdrücken:

$$\langle A \rangle_{\Pi} = \text{tr}(A\Pi) = \langle\psi|A|\psi\rangle .$$

Definition. Ein **antilinearer Operator** $A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ ist eine Abbildung mit

$$A(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) = \bar{\lambda}_1 A|\psi_1\rangle + \bar{\lambda}_2 A|\psi_2\rangle , \quad (\lambda_i \in \mathbb{C}, |\psi_i\rangle \in \mathcal{H}) .$$

Sein adjungierter Operator ist durch

$$\langle\phi|A^*\psi\rangle = \langle\psi|A\phi\rangle , \quad (|\psi\rangle, |\phi\rangle \in \mathcal{H})$$

definiert (beachte den Unterschied zu (3.4)). Eine antilineare **Isometrie** liegt vor, falls

$$\langle A\phi|A\psi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle ,$$

d.h. $A^*A = 1$. Ist ferner A invertierbar oder, äquivalent dazu, $AA^* = 1$, so heisst A **antiunitär**.

Es gelten die Regeln wie im linearen Fall. Beachte allerdings

$$(\lambda A)^* = A^* \bar{\lambda} = \lambda A^* . \quad (7.2)$$

Satz. (Wigner) Jede Symmetrie ist dargestellt als

$$S(\Pi) = U\Pi U^* \quad (7.3)$$

(d.h. $\psi' = U\psi$) mit U einer entweder linearen oder antilinearen Isometrie. Dabei ist U eindeutig bis auf Multiplikation mit einer Phase $c \in \mathbb{C}$, $|c| = 1$.

Beweis. s. Anhang D.

Bemerkung. Ist die Symmetrie umkehrbar, so ist U unitär oder antiunitär.

Diskrete Symmetrien. Wir betrachten zunächst ein klassisches Teilchen im Raum (oder stillschweigend mehrere), bei dem dynamischer und kinematischer Impuls übereinstimmen: $\vec{p} = m\vec{x}$. Die diskreten Symmetrien **Raumspiegelung** P und **Zeitumkehr** T sind

$$\begin{aligned} P &: (\vec{x}, \vec{p}) \rightarrow (-\vec{x}, -\vec{p}) , \\ T &: (\vec{x}, \vec{p}) \rightarrow (\vec{x}, -\vec{p}) . \end{aligned}$$

Sollen P, T auch Symmetrien im Sinne obiger quantenmechanischer Definition sein, so ist ihrer Bedeutung entsprechend zu fordern, dass die Erwartungswerte $\langle x_i \rangle_{\Pi}$, $\langle p_i \rangle_{\Pi}$ so transformieren. Für die Operatoren U_P, U_T aus Gl. (7.3) bedeutet dies

$$\begin{aligned} U_P^* x_i U_P &= -x_i , & U_P^* p_i U_P &= -p_i , \\ U_T^* x_i U_T &= x_i , & U_T^* p_i U_T &= -p_i . \end{aligned}$$

Insbesondere ist $U_P^*[p_i, x_j]U_P = [p_i, x_j]$, $U_T^*[p_i, x_j]U_T = -[p_i, x_j]$. Vergleich mit $[p_i, x_j] = -i\hbar\delta_{ij}$ zeigt, dass U_P **linear** und U_T **antilinear** sein muss.

Für eine Symmetrie S mit $S^2 = 1$ folgt aus (7.3) für das entsprechende U

$$U^2 = c$$

mit $|c| = 1$. Im linearen Fall kann durch Wahl der (unbestimmten) Phase von U erreicht werden, dass $c = 1$. Im antilinearen bringt dies nichts; hingegen folgt aus $U^2 U = U U^2$, dass $c = \bar{c}$. Also

$$U^2 = \begin{cases} 1 , & \text{(linear),} \\ \pm 1 , & \text{(antilinear),} \end{cases}$$

wobei das Vorzeichen eindeutig durch S bestimmt ist. Insbesondere folgt aus $P^2 = T^2 = 1$

$$U_P^2 = 1 , \quad U_T^2 = c_T = \pm 1 .$$

Beispiel. Für ein Teilchen im \mathbb{R}^3 ohne weitere Freiheitsgrade (Spin), also $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$, erfüllen die Abbildungen

$$(U_P\psi)(\vec{x}) = \psi(-\vec{x}) , \quad (U_T\psi)(\vec{x}) = \overline{\psi(\vec{x})}$$

alle obigen Vorgaben und zwar mit $c_T = +1$. Später (s. Übungen): Für ein Teilchen mit Spin j ist $c_T = (-1)^{2j}$.

Allgemein ist S eine **Symmetrie des Hamiltonoperators** H , falls für das entsprechende U gilt

$$U e^{-iHt/\hbar} = \begin{cases} e^{-iHt/\hbar} U , & \text{(unitär),} \\ e^{+iHt/\hbar} U , & \text{(antiunitär),} \end{cases} \quad (7.4)$$

Äquivalent zu (7.4), und zwar in beiden Fällen, ist $[U, H] = 0$, wie man durch Ableitung nach t sieht; also auch

$$U^*HU = H ,$$

was die gewählte Bezeichnung erklärt, vgl. (3.63). Insbesondere beinhaltet eine solche Symmetrie eine Zeitumkehr, genau dann falls sie antiunitär ist. (Dies gilt somit auch für Systeme, bei welchen \vec{x}, \vec{p} keine Observablen sind.)

Bemerkung. Die umgekehrte Zuordnung in (7.4) würde auf $U^*HU = -H$ führen. Nicht nur ist das keine Symmetrie von H , sondern sein Spektrum müsste symmetrisch bzgl. $\lambda \rightarrow -\lambda$ sein. Diese an sich schon restriktive Bedingung steht im Widerspruch zum Spektrum typischer Hamiltonoperatoren, welches nach unten beschränkt, nach oben aber unbeschränkt ist.

Kontinuierliche Symmetrien. Sei G eine zusammenhängende Lie-Gruppe. Eine **projektive Darstellung** von G in \mathcal{H} ist eine (umkehrbare) Symmetrie $S_g : \Pi(\mathcal{H}) \rightarrow \Pi(\mathcal{H})$ für $g \in G$ mit

$$S_g \circ S_h = S_{gh} , \quad S_g(\Pi) \text{ stetig in } g. \quad (7.5)$$

Nach dem Satz entspricht der Symmetrie S_g eine (bis auf eine Phase eindeutigen) Abbildung $U_g : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ mit

$$S_g(\Pi) = U_g \Pi U_g^*$$

und (7.5) bedeutet

$$U_g U_h = \omega(g, h) U_{gh}$$

mit $\omega(g, h) \in U(1) = \{z \in \mathbb{C} \mid |z| = 1\}$. ($g \mapsto U_g$ heisst ebenfalls projektive Darstellung von G). Insbesondere ist U_g unitär (und nicht antiunitär), da jedes $g \in G$ von der Form $g = h^2$ ist. Durch Betrachtung von $U_f U_g U_h$ folgt

$$\omega(f, g)\omega(fg, h) = \omega(f, gh)\omega(g, h) \quad (7.6)$$

und speziell $\omega(g, e) = \omega(e, g) = \omega(e, e)$, (e : Einheit in G). Die Phase $\omega(g, h)$ ist nicht eindeutig: Unter der "Eichtransformation" $U_g \mapsto \lambda(g)U_g$ mit $\lambda(g) \in U(1)$ geht sie über in die äquivalente Phase

$$\omega'(g, h) = \omega(g, h)\lambda(g)\lambda(h)\lambda(gh)^{-1} . \quad (7.7)$$

Insbesondere ist U_g äquivalent zu einer (üblichen) Darstellung, falls $\omega'(g, h) \equiv 1$ erzielt werden kann.

Satz. Betrachte die Listen von zusammenhängenden Lie-Gruppen:

- (i) $SO(n)$, Euklidische Bewegungsgruppe, $\Lambda(4)$ (Lorentz-Gruppe), $\mathcal{P}(4)$ (inhomogene Lorentz-Gruppe);
- (ii) \mathbb{R} (bzgl. +), $SU(n)$, $Spin(n)$ ($n \geq 2$), universelle Überlagerungsgruppen aus (i).

In einer genügend kleinen Umgebung von $e \in G$ kann $\omega(g, h) = 1$ gewählt werden. Für die **einfach zusammenhängenden** unter ihnen (Liste (ii)) gilt dies global. Dann ist jede projektive Darstellung von G zu einer (üblichen) unitären Darstellung äquivalent.

Nicht in die Liste aufgenommen werden dürfen \mathbb{R}^n ($n \geq 2$), sowie die Galilei-Gruppe.

7.2 Drehungen

Unter einer Drehung $R \in \text{SO}(3)$, $\vec{x} \mapsto R\vec{x}$ eines quantenmechanischen Systems ändern sich seine Zustände $\psi \in \mathcal{H}$ gemäss $\psi \mapsto U(R)\psi$, wobei $U(R)$ eine **unitäre Darstellung** von $\text{SO}(3)$ ist, d.h.

$$\begin{aligned} U : \text{SO}(3) &\rightarrow \mathcal{L}(\mathcal{H}) = \{\text{lineare Abbildungen } \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}\}, \\ R &\mapsto U(R) \end{aligned} \quad (7.8)$$

ein Homomorphismus ist,

$$U(R_1)U(R_2) = U(R_1R_2), \quad U(1) = \mathbb{1},$$

der unitär ist: $U(R)^{-1} = U(R)^*$.

Beispiel. Vgl. (3.64):

$$\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3), \quad (U_0(R)\psi)(\vec{x}) = \psi(R^{-1}\vec{x}). \quad (7.9)$$

Bemerkung. Nach dem vorigen Abschnitt erfordert die Quantenmechanik bloss, dass die Darstellung der $\text{SO}(3)$ eine projektive ist. Wir übersehen dies zunächst, kommen aber später auf Seite 77 darauf zurück.

Infinitesimale Drehungen sind Elemente Ω des Tangentialraums an $\text{SO}(3)$ im Punkt $\mathbb{1}$,

$$\Omega = \left. \frac{d}{dt} R(t) \right|_{t=0}, \quad (7.10)$$

wobei $t \mapsto R(t)$ eine differenzierbare Kurve in $\text{SO}(3)$ durch $R(0) = \mathbb{1}$ ist. Mit Ω_1 und Ω_2 sind dann auch

$$\begin{aligned} \alpha_1\Omega_1 + \alpha_2\Omega_2 &= \left. \frac{d}{dt} R_1(\alpha_1t)R_2(\alpha_2t) \right|_{t=0}, \quad (\alpha_1, \alpha_2 \in \mathbb{R}), \\ R\Omega_1R^{-1} &= \left. \frac{d}{dt} RR_1(t)R^{-1} \right|_{t=0}, \quad (R \in \text{SO}(3)), \\ [\Omega_1, \Omega_2] &= \left. \frac{d}{dt} R_1(t)\Omega_2R_1(t)^{-1} \right|_{t=0} \end{aligned} \quad (7.11)$$

infinitesimale Drehungen: Diese bilden mit der Klammer $[\cdot, \cdot]$ die **Lie-Algebra** $\mathfrak{so}(3)$ von $\text{SO}(3)$. Wegen

$$\begin{aligned} R^T(t)R(t) = \mathbb{1} &\quad \Rightarrow \quad \Omega^T + \Omega = 0, \\ \Omega^T + \Omega = 0 &\quad \Rightarrow \quad (e^{\Omega t})^T (e^{\Omega t}) = e^{(\Omega^T + \Omega)t} = \mathbb{1} \end{aligned}$$

besteht $\mathfrak{so}(3)$ aus allen antisymmetrischen 3×3 -Matrizen. Jede solche Matrix ist von der Form

$$\Omega(\vec{\omega}) = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_3 & \omega_2 \\ \omega_3 & 0 & -\omega_1 \\ -\omega_2 & \omega_1 & 0 \end{pmatrix},$$

d.h.

$$\Omega(\vec{\omega})\vec{x} = \vec{\omega} \wedge \vec{x} \quad (7.12)$$

mit $\vec{\omega} = (\omega_1, \omega_2, \omega_3) \in \mathbb{R}^3$. So ist $\dim_{\mathbb{R}} \mathfrak{so}(3) = 3$, z.B. mit Basisvektoren

$$\Omega_i := \Omega(\vec{e}_i), \quad (i = 1, 2, 3),$$

wobei $\{\vec{e}_i\}$ die Standardbasis für \mathbb{R}^3 ist. Für $\vec{\omega} = \omega\vec{e}$, ($|\vec{e}| = 1$) ist $e^{\Omega(\vec{\omega})t} = R(\vec{e}, \omega t)$ die Drehung um Achse \vec{e} und Winkel ωt . Es gilt:

$$R\Omega(\vec{\omega})R^{-1} = \Omega(R\vec{\omega}), \quad (R \in \text{SO}(3)),$$

also $[\Omega(\vec{\omega}_1), \Omega(\vec{\omega}_2)] = \Omega(\vec{\omega}_1 \wedge \vec{\omega}_2)$ und insbesondere

$$[\Omega_1, \Omega_2] = \Omega_3 \quad (\text{und zyklisch}). \quad (7.13)$$

Jeder unitären Darstellung (7.8) der $\text{SO}(3)$ auf \mathcal{H} entspricht nun eine Darstellung der $\mathfrak{so}(3)$:

$$U(\Omega) := \left. \frac{d}{dt} U(R(t)) \right|_{t=0} \quad (7.14)$$

mit Ω , $R(t)$ wie in (7.10). (1. Genau: falls $\dim \mathcal{H} < \infty$; ansonsten ist $U(\Omega)$ ein unbeschränkter Operator mit $\psi \in D(U(\Omega))$ genau dann, falls $U(R(t))\psi$ differenzierbar ist. 2. $U(\Omega)$ ist eindeutig durch Ω bestimmt, obschon es $R(t)$ in (7.10) nicht ist.) Die Abbildung $\Omega \mapsto U(\Omega)$ ist nämlich ein Homomorphismus der $\mathfrak{so}(3)$:

$$\begin{aligned} U(\alpha_1\Omega_1 + \alpha_2\Omega_2) &= \alpha_1U(\Omega_1) + \alpha_2U(\Omega_2), & (\alpha_1, \alpha_2 \in \mathbb{R}), \\ U([\Omega_1, \Omega_2]) &= [U(\Omega_1), U(\Omega_2)], \end{aligned} \quad (7.15)$$

wobei letzteres aus

$$U(R\Omega R^{-1}) = U(R)U(\Omega)U(R)^{-1}, \quad (R \in \text{SO}(3))$$

folgt. Dass die Darstellung unitär ist, bedeutet nun

$$U(\Omega)^* = -U(\Omega).$$

Für jedes $\vec{\omega} \in \mathbb{R}^3$ definieren wir den selbstadjungierten **Drehimpulsoperator**

$$M(\vec{\omega}) := iU(\Omega(\vec{\omega})), \quad (7.16)$$

also

$$M(\vec{\omega}) = \sum_{i=1}^3 M_i \omega_i,$$

wobei die Vertauschungsrelationen der $M_i = M(\vec{e}_i)$

$$[M_1, M_2] = iM_3 \quad (\text{und zyklisch}) \quad (7.17)$$

lauten.

7.3 Irreduzible Darstellungen

Eine Darstellung auf \mathcal{H} heisst **irreduzibel**, falls $\{0\}$, \mathcal{H} ihre einzigen invarianten Teilräume sind. Jede Darstellung zerfällt in eine direkte Summe irreduzibler, so dass es genügt, Letztere zu klassifizieren. Wir tun dies für $\mathfrak{so}(3)$, denn damit erfasst man wegen (7.14) auch die von $\mathrm{SO}(3)$. Ferner setzen wir voraus, dass die Darstellung unitär ist ($M_i^* = M_i$, $i = 1, 2, 3$). Sei

$$M_{\pm} = M_1 \pm iM_2 ,$$

(**Auf- und Absteigeoperatoren**), sodann (7.17) gleichbedeutend ist mit

$$[M_3, M_{\pm}] = \pm M_{\pm} , \quad [M_+, M_-] = 2M_3 , \quad (7.18)$$

wobei sich Ersteres auch als $M_3 M_{\pm} = M_{\pm} (M_3 \pm 1)$ schreibt. Ferner ist

$$\vec{M}^2 := M_1^2 + M_2^2 + M_3^2 = M_{\mp} M_{\pm} + M_3 (M_3 \pm 1) , \quad [\vec{M}^2, M_i] = 0$$

und die Unitarität bedeutet $M_{\pm}^* = M_{\mp}$, $M_3^* = M_3$.

Sei λ ein Eigenwert von \vec{M}^2 . Da sein Eigenraum invariant ist unter $M_i^* = M_i$, ($i = 1, 2, 3$) und sowieso $\neq \{0\}$, folgt aus der Irreduzibilität der Darstellung, dass $\vec{M}^2 = \lambda \mathbf{1}$. Sei nun ψ ein Eigenvektor von M_3 :

$$M_3 \psi = m \psi \quad (7.19)$$

für ein $m \in \mathbb{R}$. Damit ist auch $m \pm 1$ ein Eigenwert, sofern $M_{\pm} \psi \neq 0$:

$$M_3 M_{\pm} \psi = M_{\pm} (M_3 \pm 1) \psi = (m \pm 1) M_{\pm} \psi . \quad (7.20)$$

$$M_{\mp} M_{\pm} \psi = (\lambda - m(m \pm 1)) \psi \quad (7.21)$$

Die so sukzessiv gebildeten Vektoren $M_{\pm} \psi$ spannen einen invarianten Teilraum auf, der somit ganz \mathcal{H} ausmacht. Da $\langle \psi | M_{\mp} M_{\pm} \psi \rangle = \|M_{\pm} \psi\|^2 \geq 0$, folgt aus (7.21), dass nur endlich viele Werte von m auftreten, also $\dim \mathcal{H} < \infty$. Es gibt folglich einen Eigenwert $j \in \mathbb{R}$ mit Eigenvektor ψ_j , derart dass

$$M_3 \psi_j = j \psi_j , \quad M_+ \psi_j = 0 \quad (7.22)$$

und $\|\psi_j\|^2 = 1$. Insbesondere ist $\lambda = j(j+1)$ und (7.21) wird zu

$$M_+ M_- \psi = \mu_m \psi , \quad \mu_m = j(j+1) - m(m-1) = (j+m)(j+1-m) . \quad (7.23)$$

Wir setzen rekursiv und soweit möglich

$$M_- \psi_m =: c_m \psi_{m-1} \quad (7.24)$$

für $m = j, j-1, \dots$, womit $M_3 \psi_m = m \psi_m$; dabei ist $c_m > 0$ so, dass ψ_{m-1} normiert ist. Nach (7.23) ist $c_m^2 = \|M_- \psi_m\|^2 = \mu_m$ und die Rekursion ist möglich, solange es nicht zum Abbruch $\mu_m = 0$ kommt: $m = -j$ (die andere Lösung, $m = j+1 > j$, ist zu verwerfen). Wir schliessen: Die Zahlen $j, j-1, \dots, -j$ liegen in Schritten von 1; deren Anzahl ist $2j+1 \in \{1, 2, \dots\}$, also

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots . \quad (7.25)$$

Satz. Die unitären irreduziblen Darstellungen \mathcal{D}_j der $\mathfrak{so}(3)$, s. (7.13), sind parametrisiert durch (7.25) mit $\dim \mathcal{D}_j = 2j + 1$. Es gilt

$$\vec{M}^2 \psi = j(j+1)\psi, \quad (\psi \in \mathcal{D}_j). \quad (7.26)$$

Wir halten noch fest: Die Vektoren ψ_m bilden eine orthonormierte Basis (**Normalbasis**), üblicherweise notiert als

$$\{|j, m\rangle\}_{m=-j}^j$$

Diesbezüglich ist

$$\begin{aligned} \vec{M}^2 |j, m\rangle &= j(j+1)|j, m\rangle, \\ M_3 |j, m\rangle &= m|j, m\rangle, \\ M_{\pm} |j, m\rangle &= \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle. \end{aligned} \quad (7.27)$$

Die Normalbasis ist für eine gegebene irreduzible Darstellung eindeutig bis auf eine gemeinsame Phase.

Beispiele. 1. Die 1-dim. Darstellung \mathcal{D}_0 ist **trivial**: $M_i = 0$.

2. Die **fundamentale** Darstellung ist auf $\mathcal{H} = \mathbb{R}^3$ (besser: \mathbb{C}^3) mit $U(R) = R$, bzw. $U(\Omega) = \Omega$. Sie ist irreduzibel, hat Dimension 3 und ist somit isomorph zu \mathcal{D}_1 . Dasselbe gilt für die **adjungierte** Darstellung auf $\mathcal{H} = \mathfrak{so}(3)$ (besser: die Komplexifizierung $\mathfrak{so}(3)_{\mathbb{C}}$) mit, s. (7.11, 7.14),

$$U(R)\Omega = R\Omega R^{-1}, \quad U(\Omega_1)\Omega_2 = [\Omega_1, \Omega_2].$$

Für späteren Gebrauch sei hier die Normalbasis $\{|1, m\rangle\}_{m=-1}^1$ der Darstellung \mathcal{D}_1 auf \mathbb{C}^3 angegeben:

$$|1, 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_1 + i\vec{e}_2), \quad |1, 0\rangle = -\vec{e}_3, \quad |1, -1\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_1 - i\vec{e}_2) (= -\overline{|1, 1\rangle}). \quad (7.28)$$

Es ist nämlich $M_i \vec{x} = i\vec{e}_i \wedge \vec{x}$, also $M_{\pm} \vec{x} = i(\vec{e}_1 \pm i\vec{e}_2) \wedge \vec{x}$. Offenbar genügt der erste Vektor $\langle 1, 1 | 1, 1 \rangle = 1$ und $M_+ |1, 1\rangle = 0$, und die restlichen beiden folgen durch Anwendung von M_- . Damit ist (7.27) erfüllt.

3. Der Raum \mathcal{Y}_l der Kugelfunktionen zum Index $l = 0, 1, 2, \dots$ (s. Anhang B) trägt die Darstellung \mathcal{D}_l , da $\vec{M}^2 = l(l+1)$ und $\dim \mathcal{Y}_l = 2l + 1$.

Bemerkungen. 1. Für jede Darstellung \mathcal{D}_j , die aus $\mathfrak{SO}(3)$ stammt, ist j ganzzahlig, d.h. $j = 0, 1, 2, \dots$, denn wegen $U(R(\vec{e}_3, \varphi)) = e^{-iM_3\varphi}$ und $R(\vec{e}_3, 2\pi) = 1$ ist $|j, m\rangle = e^{-2\pi i m} |j, m\rangle$, also $m \in \mathbb{Z}$.

2. Im Satz kann “unitären” durch “endlich dimensionalen” ersetzt werden. Die (linear unabhängige) Vektoren, die sukzessive aus (7.20) entstehen, sind nach wie vor endlich viele, da nun $\dim \mathcal{H} < \infty$ postuliert wird. Auch gelten (7.19, 7.22) nach wie vor, wenn auch vorderhand mit $m, j \in \mathbb{C}$. Die Rekursion (7.24), nun mit $c_m := 1$, muss abbrechen, d.h. es gibt ein $k \in \mathbb{N}$, so dass

$$\psi_{j-k} \neq 0, \quad M_- \psi_{j-k} = 0. \quad (7.29)$$

Aus (7.23) folgt $\mu_{j-k} = 0$, also $2j = k$ und damit (7.25) wie vorher.

3. Es gibt ∞ -dimensionale irreduzible Darstellungen der $\mathfrak{so}(3)$, die nicht unitär sind.

7.4 Einschub: Zusammengesetzte Quantensysteme

Wie baut man zwei Teilsysteme zu einem Gesamtsystem zusammen? Beispiel: der Hilbertraum $L^2(\mathbb{R}^6)$ der 2-Teilchen-Wellenfunktionen $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$ wird aufgespannt durch die (Tensor)produkte:

$$\psi^{(1)}(\vec{x}_1)\psi^{(2)}(\vec{x}_2) = (\psi^{(1)} \otimes \psi^{(2)})(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

von 1-Teilchen Wellenfunktionen $\psi^{(i)} \in L^2(\mathbb{R}^3)$. Allgemein: der Hilbertraum des Gesamtsystems ist das **Tensorprodukt** der Hilberträume der Teilsysteme:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)}. \quad (7.30)$$

Die Definition davon ist durch folgenden Satz gegeben:

Satz. Das Tensorprodukt $\mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)}$ zweier Vektorräume, $\mathcal{H}^{(i)}$, ($i = 1, 2$), und eine Abbildung $\otimes : \mathcal{H}^{(1)} \times \mathcal{H}^{(2)} \rightarrow \mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)}$ sind (bis auf Isomorphie) durch folgende Eigenschaft bestimmt: Zu jeder Bilinearform $b : \mathcal{H}^{(1)} \times \mathcal{H}^{(2)} \rightarrow \mathbb{C}$ gibt es genau eine Linearform $l : \mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)} \rightarrow \mathbb{C}$ mit

$$l(v^{(1)} \otimes v^{(2)}) = b(v^{(1)}, v^{(2)}), \quad (v^{(i)} \in \mathcal{H}^{(i)}), \quad \text{d.h.}$$

$$\begin{array}{ccc} \mathcal{H}^{(1)} \times \mathcal{H}^{(2)} & \xrightarrow{b} & \mathbb{C} \\ \downarrow \otimes & \nearrow l & \\ \mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)} & & \end{array}$$

Sind $\mathcal{H}^{(i)}$ Hilberträume, so auch $\mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)}$, und zwar mit Skalarprodukt bestimmt durch

$$(v^{(1)} \otimes v^{(2)}, w^{(1)} \otimes w^{(2)}) = (v^{(1)}, w^{(1)}) \cdot (v^{(2)}, w^{(2)}).$$

Eine konkrete Implementierung des Tensorprodukts ist: Sind $\{e_m^{(i)}\}_{m=1}^{n_i}$, ($n_i = \dim \mathcal{H}^{(i)}$), Basen für $\mathcal{H}^{(i)}$, so ist die **Produktbasis**

$$\{e_{m_1}^{(1)} \otimes e_{m_2}^{(2)}\}_{m_1, m_2=1}^{n_1, n_2}$$

eine für $\mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)}$.

Eine Motivation des Postulats (7.30) ist: Der Raum der Zustände des zusammengesetzten Systems enthält solche die durch Angabe der Zustände der Teilsysteme gegeben sind, $\psi^{(1)} \otimes \psi^{(2)}$ (reine Tensoren), sowie auch deren linearen Superpositionen. Man beachte den Unterschied zu klassischen Systemen, wo es beim kartesischen Produkt $\Omega_1 \times \Omega_2$ der Zustandsräume der Teilsysteme bleibt. Der Unterschied ist weniger eklatant, wenn auf der klassischen Seite nicht Zustände, sondern Wahrscheinlichkeitsverteilungen über diesen herangezogen werden. Solche Verteilungen werden ebenfalls über das Tensorprodukt aus denjenigen der Teilsystemen erzeugt: $M(\Omega_1 \times \Omega_2) = M(\Omega_1) \otimes M(\Omega_2)$, wobei $M(\Omega)$ der Raum der Masse über Ω bezeichnet. Dadurch entstehen mehr Superpositionen als aus den Teilsystemen selbst. (Diese Tatsache widerspiegelt sich in der Möglichkeit von Korrelationen zwischen den Teilsystemen.) In Anbetracht der probabilistischen Interpretation der Quantenmechanik ist letzterer Vergleich eher berechtigt, wenn auch die Superposition anders geartet ist.

7.5 Addition von Drehimpulsen

Drehungen eines zusammengesetzten Systems sind durch die **Tensorprodukt-darstellung**

$$U(R) = U^{(1)}(R) \otimes U^{(2)}(R), \quad (R \in \text{SO}(3)) \quad (7.31)$$

gegeben, wobei das Tensorprodukt von Operatoren $A^{(i)}$ auf $\mathcal{H}^{(i)}$, ($i = 1, 2$), erklärt ist durch

$$(A^{(1)} \otimes A^{(2)})(\psi^{(1)} \otimes \psi^{(2)}) = A^{(1)}\psi^{(1)} \otimes A^{(2)}\psi^{(2)}$$

auf $\mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)}$. Aus (7.14) folgt für die Drehimpulsoperatoren (7.16)

$$M_i = M_i^{(1)} \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes M_i^{(2)}, \quad (i = 1, 2, 3), \quad (7.32)$$

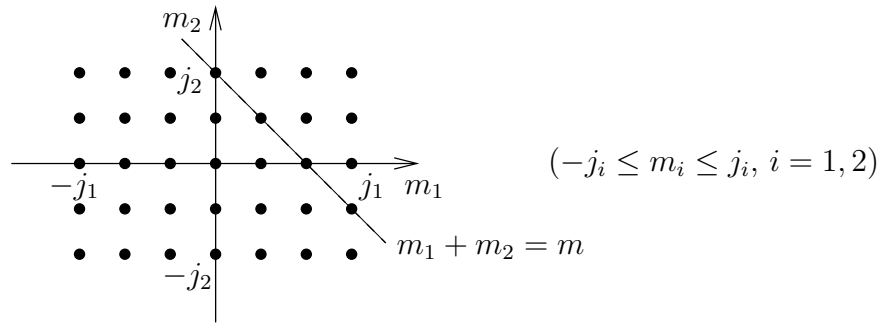
und dies soll auch die Definition des Produkts zweier Darstellungen der $\text{so}(3)$ sein, die nicht notwendigerweise von $\text{SO}(3)$ stammen.

Das Produkt von zwei irreduziblen Darstellungen \mathcal{D}_j zerfällt gemäss der **Clebsch-Gordan Reihe**

$$\mathcal{D}_{j_1} \otimes \mathcal{D}_{j_2} = \mathcal{D}_{j_1+j_2} \oplus \mathcal{D}_{j_1+j_2-1} \oplus \dots \oplus \mathcal{D}_{|j_1-j_2|}. \quad (7.33)$$

Beweis. Die Vektoren der Produktbasis sind Eigenvektoren von M_3 , vgl. (7.27, 7.32),

$$M_3|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle = (m_1 + m_2)|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle.$$



Aus der Figur ersieht man: Die Vielfachheiten des Eigenwertes $m = m_1 + m_2$ ist

$$\begin{aligned} \text{für } m = j_1 + j_2 & : 1 \\ \text{für } m = j_1 + j_2 - 1 & : 2 \\ \vdots & \vdots \\ \text{für } m = |j_1 - j_2| & : 2 \min(j_1, j_2) + 1 \\ \text{für } m = |j_1 - j_2| - 1 & : 2 \min(j_1, j_2) + 1 \\ \vdots & \vdots \end{aligned} \quad (7.34)$$

falls $m \geq 0$ und gleich unter $m \rightarrow -m$. Daraus folgt: Keine irreduzible Darstellung \mathcal{D}_j mit $j > j_1 + j_2$ kommt in $\mathcal{D}_{j_1} \otimes \mathcal{D}_{j_2}$ vor; \mathcal{D}_j mit $j = j_1 + j_2$ kommt einmal vor und enthält je einen Eigenvektor mit Eigenwert mit $m = -j, \dots, j$. Der verbleibende Eigenvektor mit $m = j_1 + j_2 - 1$ bedingt eine Darstellung $\mathcal{D}_{j_1+j_2-1}$, und so weiter bis $\mathcal{D}_{|j_1-j_2|}$. \square

Bemerkung. Im Fall $j_1 = j_2 \equiv j$ kann man auf $\mathcal{D}_j \otimes \mathcal{D}_j$ die Vertauschung $P_{(12)} : \psi_1 \otimes \psi_2 \mapsto \psi_2 \otimes \psi_1$ definieren. Dadurch wird (7.33) präzisiert zu

$$\mathcal{D}_j \otimes \mathcal{D}_j = \mathcal{D}_{2j}^+ \oplus \mathcal{D}_{2j-1}^- \oplus \dots \oplus \mathcal{D}_0^\pm, \quad (7.35)$$

wobei $+$ ($-$) für symmetrische ($P_{(12)}\psi = \psi$), (bzw. antisymmetrische ($P_{(12)}\psi = -\psi$)) Zustände unter Vertauschung steht, und $\pm = (-1)^{2j}$. Dies folgt als Nachtrag zu obigem Beweis. Da $[P_{(12)}, M_i] = 0$, sind die Teilräume der symmetrischen, bzw. antisymmetrischen Zustände invariant unter der Darstellung und die Zerlegung nach Irreduziblen erfolgt separat, also mit separaten Dimensionen (7.34) der Eigenräume $M_3\psi = m\psi$. Zustände $|j, m_1\rangle \otimes |j, m_2\rangle$ mit $m_1 = m_2$ sind symmetrisch; solche mit $m_1 \neq m_2$ liefern zusammen mit ihren Vertauschten je einen Zustand beider Sorten als Summe und Differenz. Dies und die Figur zeigen: Bei $m \rightsquigarrow m-1$ wachsen die erwähnten Dimensionen alternierend (bis zu $m=0$). Die Behauptung folgt induktiv.

Beispiel. Es ist $\mathcal{D}_{\frac{1}{2}} \otimes \mathcal{D}_{\frac{1}{2}} \cong \mathcal{D}_1 \oplus \mathcal{D}_0$ mit Tensorproduktbasis $\{|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, |-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle\}$. Basisvektoren für die Teildarstellung \mathcal{D}_1 (**Tripletzustände**) sind $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle \equiv |1, 1\rangle$, da $M_3|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = (\frac{1}{2} + \frac{1}{2})|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$, sowie die weiteren durch M_- erzeugten Vektoren:

$$\begin{aligned} |1, 1\rangle &= |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle, \\ |1, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle + |-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle), \\ |1, -1\rangle &= |-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle; \end{aligned} \quad (7.36)$$

für die Teildarstellung \mathcal{D}_0 (**Singlett**) einer zu (7.36) orthogonaler Vektor $|0, 0\rangle$ mit $M_3|0, 0\rangle = 0$:

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle - |-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle). \quad (7.37)$$

Die Symmetrieeigenschaften von Triplet- und Singlettzuständen sind evident.

7.6 Die quantenmechanische Drehgruppe SU(2)

SU(2) ist die Gruppe der komplexen 2×2 -Matrizen V mit

$$V^*V = 1, \quad \det V = 1.$$

Infinitesimale Elemente

$$A = \left. \frac{dV(t)}{dt} \right|_{t=0} \quad (7.38)$$

($V(t)$ differenzierbar, $V(0) = 1$) sind komplexe Matrizen mit

$$A^* + A = 0, \quad \text{tr } A = 0,$$

(verwende $\log \det V(t) = \text{tr } \log V(t)$). Sie bilden die Lie-Algebra $\mathfrak{su}(2)$, versehen mit

$$[A_1, A_2] = A_1A_2 - A_2A_1,$$

vgl. (7.11). Wieder enthält sie nämlich mit A auch

$$A' = VAV^*, \quad (V \in \text{SU}(2)). \quad (7.39)$$

Die Elemente $A \in \mathfrak{su}(2)$ sind von der Form

$$A \equiv A(\vec{a}) = -\frac{i}{2} \begin{pmatrix} a_3 & a_1 - ia_2 \\ a_1 + ia_2 & -a_3 \end{pmatrix} = -\frac{i}{2} \sum_{j=1}^3 \sigma_j a_j \equiv -\frac{i}{2} \vec{\sigma} \cdot \vec{a}$$

($\vec{a} = (a_1, a_2, a_3) \in \mathbb{R}^3$) mit **Pauli-Matrizen**

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (7.40)$$

Insbesondere ist $\dim_{\mathbb{R}} \mathfrak{su}(2) = 3$ und eine Basis ist

$$A_j = -i \frac{\sigma_j}{2}, \quad (j = 1, 2, 3).$$

Die Matrizen (7.40) erfüllen

$$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} \mathbf{1} + i \varepsilon_{ijk} \sigma_k$$

($\varepsilon_{123} = +1$ und ε_{ijk} total antisymmetrisch), d.h.

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{a})(\vec{\sigma} \cdot \vec{b}) = (\vec{a} \cdot \vec{b}) \mathbf{1} + i \vec{\sigma} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b}). \quad (7.41)$$

Damit ist

$$[A(\vec{a}), A(\vec{b})] = A(\vec{a} \wedge \vec{b}), \quad (7.42)$$

bzw.

$$[A_1, A_2] = A_3 \quad (\text{und zyklisch}).$$

Die Lie-Algebren $\mathfrak{su}(2)$ und $\mathfrak{so}(3)$, s. (7.13), sind isomorph über

$$R : \mathfrak{su}(2) \rightarrow \mathfrak{so}(3), \quad A(\vec{\omega}) \mapsto \Omega(\vec{\omega}), \quad (7.43)$$

d.h. $A_j \mapsto \Omega_j$, ($j = 1, 2, 3$). Die Abbildung $R : A \mapsto \Omega$ ist durch

$$[A, A(\vec{a})] = A(\Omega \vec{a}) \quad (7.44)$$

charakterisiert, wie man mit $A = A(\vec{\omega})$, $\Omega = \Omega(\vec{\omega})$ aus (7.12, 7.42) sieht. Die irreduziblen Darstellungen der $\mathfrak{su}(2)$ sind damit die \mathcal{D}_j aus dem Satz auf Seite 71.

Jede Darstellung $U(V)$ der $SU(2)$ liefert eine der $\mathfrak{su}(2)$ durch, vgl. (7.14, 7.15),

$$U(A) = \left. \frac{d}{dt} U(V(t)) \right|_{t=0} \quad (7.45)$$

mit $A, V(t)$ wie in (7.38). Diese bestimmt $U(V)$ wegen

$$U(e^{At}) = e^{U(A)t}.$$

Beispiele. 1. Die fundamentale Darstellung der $SU(2)$ ist auf $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$ mit $U(V) = V$, bzw. $U(A) = A$. Sie ist irreduzibel, hat Dimension 2 und ist somit isomorph zu $\mathcal{D}_{\frac{1}{2}}$.

2. Die adjungierte Darstellung der $SU(2)$ auf $\mathcal{H} = \mathfrak{su}(2)$ (oder $\mathcal{H} = \mathfrak{su}(2)_{\mathbb{C}}$) ist, s. (7.39),

$$U(V)A = VAV^{-1}, \quad (V \in SU(2)).$$

Als Darstellung der $\mathfrak{su}(2)$, $U(A)B = [A, B]$, ist sie wegen (7.42) isomorph zur fundamentalen Darstellung \mathcal{D}_1 der $\mathfrak{so}(3)$. Insbesondere hat sie Dimension 3.

Im Unterschied zum Fall von $\mathrm{SO}(3)$ gilt hier auch die Umkehrung von (7.45):

Satz. Jeder Darstellung \mathcal{D}_j , ($j = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots$), der $\mathfrak{su}(2)$ entspricht eine, U_j , der $\mathrm{SU}(2)$. Dabei gilt

$$U_j(-V) = (-1)^{2j}U_j(V). \quad (7.46)$$

Beweis: induktiv nach j . Die Behauptung gilt für $j = 0, \frac{1}{2}$. Gilt sie für j , so ist $U(V) := U_j(V) \otimes V$ eine Darstellung auf $\mathcal{D}_j \otimes \mathcal{D}_{\frac{1}{2}} = \mathcal{D}_{j-\frac{1}{2}} \oplus \mathcal{D}_{j+\frac{1}{2}}$, s. (7.33), mit $U(-V) = (-1)^{2j+1}U(V)$. Dies gilt auch für die irreduzible Teildarstellung $\mathcal{D}_{j+\frac{1}{2}}$. \square

Notation. Die entsprechenden Darstellungsmatrizen bzgl. der Normalbasis bezeichnen wir mit $U_{m'm}^{(j)}(V)$:

$$U(V)|j, m\rangle = \sum_{m'=-j}^j U_{m'm}^{(j)}(V)|j, m'\rangle, \quad (V \in \mathrm{SU}(2)) \quad (7.47)$$

(Normalform der Darstellung).

Nach dem Satz lässt sich die Darstellung (7.43) zu einer von $\mathrm{SU}(2)$ heben. So erscheint $\mathrm{SO}(3)$ als Darstellung der $\mathrm{SU}(2)$:

$$R : \mathrm{SU}(2) \rightarrow \mathrm{SO}(3), \quad V \mapsto R = R(V) \quad (7.48)$$

mit

$$V = e^{A(\vec{a})t} \mapsto R = e^{\Omega(\vec{a})t}. \quad (7.49)$$

Die Abbildung ist charakterisiert durch

$$VA(\vec{a})V^{-1} = A(R\vec{a}), \quad (7.50)$$

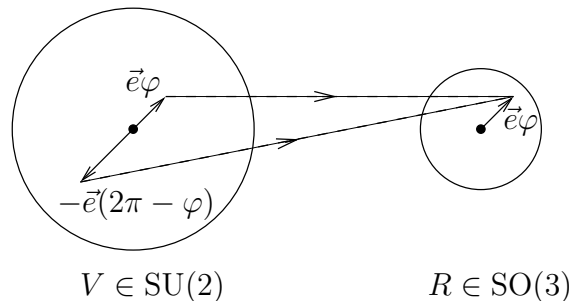
denn infinitesimal ist dies (7.44), vgl. Bsp. 2. Der Homomorphismus (7.48) ist surjektiv (da jedes $R \in \mathrm{SO}(3)$ von der Form (7.49) ist), nicht aber injektiv, da

$$R(V) = R(-V), \quad (7.51)$$

s. (7.50); ja es ist $VAV^{-1} = A$ für alle $A \in \mathfrak{su}(2)$ genau dann, wenn $V = \pm 1$. Also:

$$\mathrm{SO}(3) \cong \mathrm{SU}(2)/\{\pm 1\}. \quad (7.52)$$

Die Zuordnung (7.48) kann anhand zweier Vollkugeln der Radien 2π und π veranschaulicht werden:



- Durch $R = R(\vec{e}, \varphi) = e^{\Omega(\vec{e}\varphi)}$ ist jede Drehung eindeutig durch einen Punkt $\vec{e}\varphi$ der Vollkugel vom Radius π , $\{\vec{e}\varphi \mid |\vec{e}| = 1, 0 \leq \varphi \leq \pi\}$, gegeben, bis auf die Identifikation der Diametralpunkte $(\pm\vec{e}, \pi)$ wegen

$$R(\vec{e}, \varphi) = R(-\vec{e}, 2\pi - \varphi)$$

für $\varphi = \pi$. Insbesondere ist $SO(3)$ nicht einfach zusammenhängend. Eine zweimal durchlaufene, nicht zusammenziehbare Schleife wird es aber. (Genauer: die 1. Homotopiegruppe ist $\pi_1(SO(3)) = \mathbb{Z} \bmod 2$, vgl. (10.28).)

- Wegen $(\vec{\sigma} \cdot \vec{e})^2 = \mathbf{1}$ für $|\vec{e}| = 1$ ist durch Summation der Exponentialreihe

$$e^{A(\vec{e}\varphi)} = e^{-\frac{i}{2}(\vec{\sigma} \cdot \vec{e})\varphi} = \mathbf{1} \cos \frac{\varphi}{2} - i(\vec{\sigma} \cdot \vec{e}) \sin \frac{\varphi}{2} ;$$

damit ist jedes $V = e^{A(\vec{a})} \in SU(2)$ eindeutig durch einen Punkt $\vec{e}\varphi$ der Vollkugel vom Radius 2π gegeben, bis auf die Identifikation aller Punkte des Randes wegen $e^{A(2\pi\vec{e})} = -\mathbf{1}$. Insbesondere ist $SU(2)$ einfach zusammenhängend.

Bemerkung. Mit (7.51, 7.46) liefert jede Darstellung \mathcal{D}_j mit j halbzahlig, d.h. $j = 1/2, 3/2, \dots$, eine projektive Darstellung der $SO(3)$. Umgekehrt sind die \mathcal{D}_j 's alle solche Darstellungen der $SO(3)$, denn sie stiften ebensolche der $SU(2)$, also nach dem Satz auf Seite 67 Darstellungen im engeren Sinn.

7.7 Der Spin des Elektrons

In einer Theorie ohne Spin wäre ein Atom mit festem Kern (bei $\vec{x} = 0$) und N Elektronen in einem äusseren homogenen Magnetfeld (in 3-Richtung $\vec{B} = B\vec{e}_3$) beschrieben durch

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (\vec{p}_i - (e/c)\vec{A}(\vec{x}_i))^2 + V(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N), \quad \vec{A}(\vec{x}) = \frac{1}{2}(\vec{B} \wedge \vec{x}). \quad (7.53)$$

Hier ist m die Masse eines Elektrons und V das Coulomb-Potential der Wechselwirkung der Elektronen zum Kern sowie untereinander. Es ist rotationssymmetrisch:

$$V(R\vec{x}_1, \dots, R\vec{x}_N) = V(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N), \quad (R \in SO(3)).$$

Behält man nur die in B linearen Glieder, so ist

$$(\vec{p} - (e/c)\vec{A})^2 = \vec{p}^2 - (e/c)(\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + (e/c)^2 \vec{A}^2 = \vec{p}^2 - (e/c)\vec{B} \cdot (\vec{x} \wedge \vec{p}) + O(B^2),$$

da $\vec{p} \cdot \vec{A} = (1/2)\varepsilon_{ijk}p_i B_j x_k = (1/2)\varepsilon_{ijk}B_j x_k p_i = \vec{A} \cdot \vec{p}$, und folglich

$$H = H_0 + \mu_B B M_3, \quad (\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2mc} = \mathbf{Bohrsches\ Magneton}), \quad (7.54)$$

wobei H_0 das ungestörte Atom beschreibt und

$$\sum_{i=1}^N \vec{x}_i \wedge \vec{p}_i = \vec{L} =: \hbar \vec{M} \quad (7.55)$$

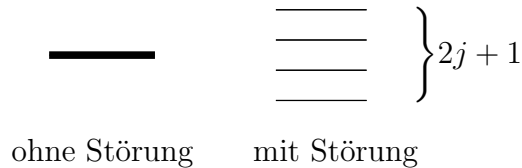
der Gesamtdrehimpuls ist. Im Unterschied zu H ist H_0 invariant unter Drehungen

$$(U_0(R)\psi)(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \psi(R\vec{x}_1, \dots, R\vec{x}_N), \quad (R \in \text{SO}(3)).$$

Sei E_0 ein endlich entarteter Eigenwert von H_0 . Der zugehörige Eigenraum ist ebenfalls invariant unter U_0 und trägt somit eine Darstellung der $\text{SO}(3)$. In der Regel ist diese irreduzibel, denn die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen heben allfällige Entartungen zwischen verschiedenen Darstellungen auf, vgl. Abschnitt 6.1. Jeder solche "einfache Term" E_0 von H_0 trägt eine Drehimpulsquantenzahl $j = 0, 1, \dots$ und die natürliche Vielfachheit $2j + 1$. Diese Entartung kann erst durch eine nicht rotationssymmetrische Störung des Hamiltonoperators aufgehoben werden, wie z.B. jene in (7.54). In diesem Fall ist

$$H|j, m\rangle = (E_0 + \mu_B B m)|j, m\rangle, \quad (m = j, \dots, -j), \quad (7.56)$$

wobei $|j, m\rangle$ die durch \mathcal{D}_j begründete Normalbasis des Eigenraums von E_0 ist. Demnach wäre die Aufspaltung $\Delta E_m = \mu_B B m$ proportional zu B und ansonsten universell, d.h. unabhängig von N und E_0 .



Aus der Beobachtung der Spektren (**Zeeman-Effekt**) findet man hingegen

- $2j + 1$ gerade, also j halbganz, für N ungerade;
- die Aufspaltung ist nicht universell.

Die theoretische Möglichkeit, dass die Drehimpulsquantenzahl j eines Systems halbzahlig ist, wird offenbar durch das Elektron verwirklicht. Zu ihrer Implementierung soll der Hilbertraum eines einzelnen Elektrons nicht $L^2(\mathbb{R}^3)$, sondern (Pauli 1927)

$$\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2$$

sein. Darauf wirkt $V \in \text{SU}(2)$ gemäss

$$U(V) = U_0(R(V)) \otimes V,$$

wobei $U_0(R)$ die Darstellung von $R \in \text{SO}(3)$, s. (7.9), in der Theorie ohne Spin ist und $R(V)$ der Abbildung (7.48) entspricht. Der Freiheitsgrad mit Hilbertraum \mathbb{C}^2 und Darstellung $\mathcal{D}_{\frac{1}{2}}$ heisst **Spin**

$$\vec{S} = \hbar \vec{M} \quad (7.57)$$

des Elektrons. In der (fundamentalen) Darstellung $\mathcal{D}_{\frac{1}{2}}$ ist $M_j = iU(A_j)$ gegeben durch

$$M_j = \frac{\sigma_j}{2}.$$

Damit ist

$$M_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad M_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

und die Basis (7.27) ist gerade die Standardbasis für \mathbb{C}^2 ,

$$|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \equiv |\vec{e}_3\rangle, \quad |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \equiv |-\vec{e}_3\rangle : \quad (7.58)$$

Spin nach oben, bzw. unten bezüglich der Quantisierungsrichtung \vec{e}_3 . Eigenbasen für M_1 bzw. M_2 sind

$$\begin{aligned} M_1 : \quad |\vec{e}_1\rangle &= \frac{e^{-i\pi/4}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, & |-\vec{e}_1\rangle &= \frac{e^{i\pi/4}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}; \\ M_2 : \quad |\vec{e}_2\rangle &= \frac{e^{i\pi/4}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}, & |-\vec{e}_2\rangle &= \frac{e^{-i\pi/4}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i \\ 1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Der **Gesamtdrehimpuls** des Elektrons ist nun, vgl. (7.32),

$$\vec{J} = \vec{L} \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes \vec{S}, \quad (7.59)$$

wobei $\vec{L} = \vec{x} \wedge \vec{p}$ neu als Bahndrehimpuls bezeichnet wird.

Für die Zustände $\psi \in L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2$ gibt es verschiedene Schreibweisen. In der Spinorschreibweise wird $\psi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}^2, \vec{x} \mapsto \psi(\vec{x})$ aufgefasst als 2-komponentige Wellenfunktion von \vec{x} mit dem Skalarprodukt

$$\langle \psi | \varphi \rangle = \int d^3x (\psi(\vec{x}), \varphi(\vec{x}))_{\mathbb{C}^2}.$$

In der Basis (7.58) wird man also $\psi(\vec{x})$ darstellen durch den Spaltenvektor

$$\psi(\vec{x}) = \begin{pmatrix} \psi_{+1/2}(\vec{x}) \\ \psi_{-1/2}(\vec{x}) \end{pmatrix}, \quad \text{bzw.} \quad \psi(\vec{x}) = \psi_{+1/2}(\vec{x})|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \psi_{-1/2}(\vec{x})|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle,$$

auf den die Spinoperatoren in offensichtlicher Weise wirken. Alternativ lässt sich ψ auffassen als komplexe Funktion von zwei Variablen \vec{x}, s :

$$\psi : \mathbb{R}^3 \times \{-1/2, 1/2\} \rightarrow \mathbb{C}, \quad (\vec{x}, s) \mapsto \psi(\vec{x}, s), \quad (7.60)$$

mit dem Skalarprodukt

$$\langle \psi | \varphi \rangle = \sum_{s=\pm 1/2} \int d^3x \overline{\psi(\vec{x}, s)} \varphi(\vec{x}, s).$$

Der Zusammenhang mit der Spinorschreibweise ist $\psi(\vec{x}, s) = \psi_s(\vec{x})$, und die Bedeutung der Spinvariablen s erhellt aus

$$(S_3\psi)(\vec{x}, s) = \hbar s \psi(\vec{x}, s).$$

Zur Beschreibung der Zustände mehrerer Elektronen wird sich diese zweite Form besser eignen.

7.8 Der Satz von Wigner–Eckart

Sei \mathcal{H} ein Hilbertraum mit Darstellung $U(V)$ der $SU(2) \ni V$. Definition: Ein **Vektoroperator** $\vec{W} = \sum_{j=1}^3 W_j \vec{e}_j$ hat Operatoren W_j als kartesische Komponenten mit dem Transformationsverhalten

$$U(V)W_jU(V)^{-1} = \sum_{i=1}^3 R_{ij}W_i, \quad (7.61)$$

wobei $R = R(V) \in SO(3)$ wie in (7.48). Durch die Skalarprodukte $\vec{W} \cdot \vec{e}$, ($\vec{e} \in \mathbb{R}^3$) ausgedrückt bedeutet dies

$$U(V)(\vec{W} \cdot \vec{e})U(V)^{-1} = \vec{W} \cdot R\vec{e} \quad (7.62)$$

wegen $R\vec{e}_j = \sum_{i=1}^3 R_{ij}\vec{e}_i$. Interpretation: Die Messung der Komponenten von \vec{W} in der gedrehten Richtung $R\vec{e}$ läuft auf jene in Richtung \vec{e} hinaus nach inverser Drehung des Systems ($U(V)^{-1}$).

Beispiele. 1. Der Drehimpulsoperator \vec{M} einer Darstellung $U(V)$, vgl. (7.16). Seine Komponenten $\vec{M} \cdot \vec{\omega} = iU(\Omega(\vec{\omega}))$ erfüllen (7.62). Denn: Mit (7.45) folgt

$$U(V)U(A)U(V)^{-1} = U(VAV^{-1}), \quad (A \in \mathfrak{su}(2))$$

und daraus mit (7.43, 7.50)

$$U(V)U(\Omega(\vec{\omega}))U(V)^{-1} = U(\Omega(R\vec{\omega})),$$

wie behauptet. Beispiele: Drehimpulsoperator \vec{L} der Darstellung (7.9) auf $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$; Spin \vec{S} auf \mathbb{C}^2 .

2. Der Ortsoperator \vec{x} auf $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$. Denn mit $(R^{-1}\vec{x})_j = \sum_{i=1}^3 R_{ij}x_i$ folgt (7.61) aus (7.9).

Die **Normalkomponenten** $W_m^{(1)} := \vec{W} \cdot |1, m\rangle$ bzgl. der Basis (7.28) sind

$$W_1^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(W_1 + iW_2), \quad W_0^{(1)} = -W_3, \quad W_{-1}^{(1)} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(W_1 - iW_2). \quad (7.63)$$

Falls, wie in den Beispielen, $W_i = W_i^*$, so $W_m^{(1)} = (-1)^m W_{-m}^{(1)*}$. Beachte das lineare (statt antilineare) Skalarprodukt von \vec{W} mit der Normalbasis. So transformieren die $W_m^{(1)}$ nach (7.47) gemäss

$$U(V)W_m^{(1)}U(V)^{-1} = \sum_{m'=-1}^1 U_{m'm}^{(1)}(V)W_{m'}^{(1)}.$$

Vektoroperatoren entsprechen dem Spezialfall $k = 1$ folgender Verallgemeinerung des Begriffs: Allgemein heissen $2k + 1$ Operatoren $T_m^{(k)}$, ($m = -k, \dots, k$) auf \mathcal{H} Normalkomponenten eines **irreduziblen Tensoroperators** vom Typ k , falls

$$U(V)T_m^{(k)}U(V)^{-1} = \sum_{m'=-k}^k U_{m'm}^{(k)}(V)T_{m'}^{(k)}, \quad (7.64)$$

wobei $U_{m'm}^{(k)}(V)$ die Normalform der Darstellung \mathcal{D}_k der $SU(2)$ ist. Im selbstadjungierten Fall ist $T_m^{(k)} = (-1)^m T_{-m}^{(k)*}$.

Satz (Wigner–Eckart). Sei $U(V)$ eine unitäre Darstellung von $SU(2)$ auf \mathcal{H} ; ferner $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2 \subset \mathcal{H}$ invariante Teilräume, in denen U auf die irreduziblen Darstellungen $\mathcal{D}_{j_1}, \mathcal{D}_{j_2}$ reduziert, und $|j_1, m_1\rangle, |j_2, m_2\rangle$ die entsprechenden Normalbasen. Seien $T^{(k)}, \tilde{T}^{(k)}$ irreduzible Tensoroperatoren vom selben Typ. Dann gilt:

$$\lambda \langle j_2, m_2 | T_m^{(k)} | j_1, m_1 \rangle = \tilde{\lambda} \langle j_2, m_2 | \tilde{T}_m^{(k)} | j_1, m_1 \rangle \quad (7.65)$$

mit $\lambda, \tilde{\lambda}$ nicht beide Null und unabhängig von m, m_1, m_2 . Weiter gelten die **Auswahlregeln**: Notwendige Bedingungen für $\langle j_2, m_2 | T_m^{(k)} | j_1, m_1 \rangle \neq 0$ sind

$$j_2 \in \{|j_1 - k|, |j_1 - k| + 1, \dots, j_1 + k\}, \quad m_2 = m_1 + m. \quad (7.66)$$

Kurz: Die Matrixelemente eines Tensoroperators vom Typ k sind bis auf ein gemeinsames Vielfaches eindeutig bestimmt.

Beweis. Zuerst der skalare Fall $k = 0$: hier ist $[T_0^{(0)}, U(A)] = 0$ und folglich $[T_0^{(0)}, M_i] = 0$. Da die $|j_1, m_1\rangle, |j_2, m_2\rangle$ Eigenvektoren von \vec{M}^2 und M_3 sind, verschwinden beide Matrixelemente (7.65), ausser es gilt (7.66). Es bleibt also der Fall $m_1 = m_2 \equiv m$ zu behandeln. Das Verhältnis (7.65) für ein m vererbt sich auf $m \pm 1$ dank (7.27) und $[T_0^{(0)}, M_{\pm}] = 0$. Nun betrachten wir den allgemeinen Fall. Nach (7.47, 7.64) ist

$$U(V)T_m^{(k)}|j_1, m_1\rangle = U(V)T_m^{(k)}U(V)^{-1}U(V)|j_1, m_1\rangle = U_{m'm}^{(k)}(V)U_{m'_1 m_1}^{(j_1)}(V)T_{m'}^{(k)}|j_1, m'_1\rangle,$$

d.h. die Vektoren $T_m^{(k)}|j_1, m_1\rangle$ transformieren unter $U(V)$ wie die Vektoren $|k, m\rangle \otimes |j_1, m_1\rangle = |k, m; j_1, m_1\rangle$ der Produktbasis für die Darstellung $\mathcal{D}_k \otimes \mathcal{D}_{j_1}$. Seien P_l die orthogonalen Projektoren auf die irreduziblen Teildarstellungen \mathcal{D}_l der Clebsch-Gordan Reihe (7.33) und $\{|l, \tilde{m}\}_{\tilde{m}=-l}^l$ die entsprechende Normalbasen. Dann ist $P_l T_m^{(k)}|j_1, m_1\rangle = |l, m + m_1\rangle \langle l, m + m_1 | T_m^{(k)} | j_1, m_1 \rangle$, wobei die Matrixelemente bis auf ein (bzgl. m, m_1) gemeinsames Vielfaches gleich $\langle l, m + m_1 | k, m; j_1, m_1 \rangle$ sind. Ferner ist

$$\langle j_2, m_2 | T_m^{(k)} | j_1, m_1 \rangle = \sum_{l=|j_1-k|}^{j_1+k} \langle j_2, m_2 | P_l T_m^{(k)} | j_1, m_1 \rangle = \langle j_2, m_2 | P_{j_1} T_m^{(k)} | j_1, m_1 \rangle,$$

falls j_2 (7.66) erfüllt, und $= 0$ sonst. Zum Zweck des Beweises kann so die rechte Seite durch $\langle j_2, m_2 | j_1, m + m_1 \rangle$ ersetzt werden. Die Behauptung folgt nun aus dem skalaren Fall. Entscheidend war, dass jede irreduzible Darstellung in (7.33) mit Vielfachheit 1 vorkommt.

7.9 Der anomale Zeeman–Effekt

Der Zeeman–Effekt besteht in einer Aufspaltung der Energieniveaus infolge eines Magnetfelds und folglich auch der Spektrallinien, die den Übergängen zwischen diesen entsprechen. “Anomal” bezieht sich darauf, dass die Aufspaltung nicht universell ist, vgl. S. 78. Der Spin erklärt, nebst dem Auftreten halbganzer j , auch diesen Sachverhalt.

Der Atombau wird in Kap. 13 behandelt. Hier reicht: Energieniveaus (Terme) tragen u.A. die Quantenzahlen l, s für den Bahndrehimpuls \vec{L} , s. (7.55), und den Spin \vec{S} aller Elektronen; sowie j für den Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ mit $j = |l - s|, \dots, l + s - 1, l + s$ nach (7.33). Die Energien sind bzgl. j nicht entartet (Feinstruktur), sondern bloss bzgl. der weiteren Quantenzahl $m = -j, \dots, j$ für J_3 .

Die semi-empirische Beschreibung (Landé 1921) des Effekts lautet:

- Die Aufspaltung eines Terms im Magnetfeld ist

$$\Delta E_m = g\mu_B B m$$

mit **gyromagnetischem Faktor**

$$g = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \quad (7.67)$$

- Die Übergänge genügen den Auswahlregeln

$$j \rightarrow |j-1|, \dots, j+1, \quad m \rightarrow m, m \pm 1 \quad (7.68)$$

Bemerkungen. 1. Historisch richtig: Die Regel wurde anhand von Atomen mit *einem* Leuchtelektron aufgestellt (Na, Mg⁺, ...), also für $s = 1/2$. Dort besteht die Feinstruktur nur aus den Termen $j = 1/2, (l = 0)$, bzw. $j = l \pm 1/2, (l > 0)$ und (7.67) lautet

$$g = \frac{2j+1}{2l+1}. \quad (7.69)$$

2. Falls $s = 0$, so $g = 1$, vgl. (7.56). Falls $l = 0$, so $g = 2$.

3. Für zwei Terme mit ungestörten Energien $E_1 < E_2$ sind die möglichen Übergangsenergien

$$E_{m_1 m_2} = E_2 - E_1 + \mu_B B (g_2 m_2 - g_1 m_1).$$

In der Regel sind die $E_{m_1 m_2}$ für alle zulässigen Übergänge (7.67) verschieden. Z.B. für $j_2 = j_1 + 1$ sind dies $3(2j_1 + 1)$ verschiedene Werte. Falls aber $g_1 = g_2 = g$ ("normaler" Zeeman-Effekt) liefert $E_{m_1 m_2} = E_2 - E_1 + \mu_B B g (m_2 - m_1)$ bloss 3 Werte.

Die dynamische Wirkung des Spins beruht auf einem **magnetischen Moment**

$$\vec{\mu} = g_0 \frac{e}{2mc} \vec{S},$$

bzw. nach Abspaltung $\vec{S} \rightsquigarrow \hbar \vec{S}$

$$\vec{\mu} = -g_0 \mu_B \vec{S},$$

wobei g_0 der (postulierte) gyromagnetische Faktor des Elektrons ist. (Der klassische Wert ist $g_0 = 1$, insofern dieser einer rotierenden Kugel mit zueinander proportionalen Massen- und Ladungsdichten entspricht.) Das magnetische Moment gibt Anlass zur Wechselwirkungsenergie $-\vec{B} \cdot \vec{\mu}$ im Magnetfeld.

Im Folgenden beziehen sich \vec{L} , \vec{S} , \vec{J} wieder auf *alle* Elektronen. Der Zeeman-Effekt wird nun beschrieben durch $H = H_0 + H_1$, wobei H_0 rotationssymmetrisch ist,

$$[H_0, \vec{J}] = 0, \quad (7.70)$$

die Feinstruktur bereits berücksichtigt und

$$H_1 = \mu_B \vec{B} \cdot (\vec{L} + g_0 \vec{S}) = \mu_B \vec{B} \cdot (\vec{J} + (g_0 - 1) \vec{S}). \quad (7.71)$$

Hingegen gelten $[H_0, \vec{L}] = 0$, $[H_0, \vec{S}] = 0$ nur, falls H_0 unter separaten Drehungen in Orts- und Spinraum invariant ist. Wegen der Spin-Bahn-Kopplung (einer relativistischen Störung, s. unten) gilt dies zwar nicht; immerhin wird aber

$$[H_0, \vec{L}^2] \approx 0, \quad [H_0, \vec{S}^2] \approx 0 \quad (7.72)$$

in guter Näherung zutreffen. Insbesondere tragen Eigenzustände von H_0 die erwähnten Quantenzahlen l, s, j .

Störungsrechnung: Sei P_0 der Eigenprojektor eines Terms von H_0 . Seine Aufspaltung ist nach (6.8) durch die Eigenwerte von $P_0 H_1 P_0$ gegeben. Nun ist

$$P_0 \vec{S} P_0 = \kappa P_0 \vec{J} P_0,$$

denn nach dem Satz von Wigner-Eckart sind die Matrixelemente eines Vektoroperators im Unterraum einer irreduziblen Darstellung \mathcal{D}_j bis auf einen Faktor bestimmt. Wegen (7.70) ist auch $[\vec{J}, P_0] = 0$, also

$$P_0 \vec{J} \cdot \vec{S} P_0 = P_0 \vec{J} P_0 \cdot P_0 \vec{S} P_0 = \kappa P_0 \vec{J}^2 P_0 = \kappa j(j+1) P_0. \quad (7.73)$$

Nun benützen wir die Operatoridentitäten

$$\begin{aligned} \vec{J} \cdot \vec{S} &= \frac{1}{2}(\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2), \\ P_0 \vec{S}^2 P_0 &\approx s(s+1) P_0, \quad P_0 \vec{L}^2 P_0 \approx l(l+1) P_0, \end{aligned}$$

wobei die erste aus $\vec{L} = \vec{J} - \vec{S}$ folgt und die Näherung auf (7.72) basiert. Aus (7.73) ergibt sich so

$$\kappa = \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

und mit $\vec{B} = (0, 0, B)$ die Zeeman-Aufspaltung: Die Eigenvektoren von $P_0 H_1 P_0$ sind die von $P_0 J_3 P_0$, d.h. $|j, m\rangle$, mit Eigenwerten

$$\Delta E_m = (1 + (g_0 - 1)\kappa) \mu_B B m.$$

Daraus folgt (7.67) sofern

$$g_0 = 2, \quad (7.74)$$

was bereits für den Spezialfall (7.69) erforderlich ist. Der Grund für (7.74) liegt in im relativistischen Ersatz der Schrödinger-Gleichung (2.4), der Dirac-Gleichung. Diese begründet auch die Spin-Bahn-Kopplung, womit sich auch die Feinstruktur als relativistischer Effekt quantitativ erklären lässt. In der Näherung, in welcher die Elektronen einem

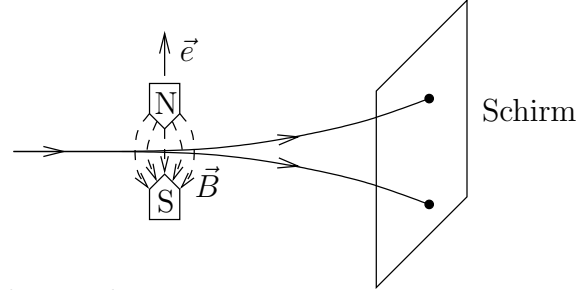
Zentralfeld $V(r)$ unterliegen (die Wechselwirkung zum Kern ist von dieser Form, jene zwischen den Elektronen grundsätzlich nicht) lautet die Störung für *ein* Elektron

$$H_{\text{SB}} = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S}. \quad (7.75)$$

Da $[f(r), L_i] = 0$, ($i = 1, 2, 3$) für jede radiale Funktion f , vertauscht diese Störung mit \vec{L}^2 und \vec{S}^2 (nicht aber mit L_i, S_i). In dieser Näherung ist (7.72) exakt.

7.10 Einschub: Gemischte Zustände

Ein Stern-Gerlach Analysator lenkt durch ein inhomogenes Magnetfeld \vec{B} (neutrale) Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen je nach Wert von $\vec{S} \cdot \vec{e}$ unterschiedlich ab; er bildet zusammen mit dem Schirm die Messapparatur für diese Observable. Ihre Spektraldarstellung ist



$$\vec{S} \cdot \vec{e} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \cdot \vec{e} = \frac{\hbar}{2} P_+ - \frac{\hbar}{2} P_-$$

mit

$$P_{\pm} = |\pm \vec{e}\rangle \langle \pm \vec{e}| = P_{\pm}^* = P_{\pm}^2, \quad (7.76)$$

$$\vec{\sigma} \cdot \vec{e} |\pm \vec{e}\rangle = \pm |\pm \vec{e}\rangle. \quad (7.77)$$

Teilchen im Zustand $|\psi\rangle$ treten nach der Wahrscheinlichkeitsinterpretation auf Seite 28 an je einer den beiden Stellen des Schirms mit Wahrscheinlichkeiten

$$w_{\pm} = \langle \psi | P_{\pm} | \psi \rangle = |\langle \pm \vec{e} | \psi \rangle|^2 \quad (7.78)$$

auf. Dasselbe Ergebnis (für dieses Experiment) würde ein Strahl liefern, in dem Teilchen mit Zuständen $|+\vec{e}\rangle$ und $|-\vec{e}\rangle$ in den Anteilen w_+ bzw. w_- vorhanden wären. Es wäre aber falsch, eine solche **statistische Mischung** mit irgend einem (reinen) Zustand $|\psi\rangle$ zu identifizieren, denn andere Experimente vermögen sie zu unterscheiden. Beispiel: Besteht die Mischung je zur Hälfte aus Zuständen $|+\vec{e}_3\rangle$ und $|-\vec{e}_3\rangle$, so betragen die beiden Wahrscheinlichkeiten

$$w_{\pm} = \frac{1}{2} |\langle \pm \vec{e} | \vec{e}_3 \rangle|^2 + \frac{1}{2} |\langle \pm \vec{e} | -\vec{e}_3 \rangle|^2 = \frac{1}{2} \langle \pm \vec{e} | \pm \vec{e} \rangle = \frac{1}{2},$$

unabhängig von der Richtung \vec{e} des Analysators. Für jeden reinen Zustand $|\psi\rangle$ ist aber (7.78) von \vec{e} abhängig.

Statistische Mischungen, die der klassischen Vorstellung von Wahrscheinlichkeit als unvollständige Information über den reinen Zustand des Einzelfalls entsprechen, gibt es offenbar auch in der Quantenmechanik (**gemischte Zustände**). Sie sind gegeben durch **Dichtematrizen**, d.h. durch Operatoren $P : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ mit

$$P = P^* \geq 0, \quad (7.79)$$

$$\text{tr } P = 1. \quad (7.80)$$

Bei der Spektraldarstellung

$$P = \sum_k w_k |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|$$

gilt wegen (7.79, 7.80)

$$w_k \geq 0, \quad \sum_k w_k = 1,$$

was ihre Interpretation stiftet: P ist eine Mischung der reinen Zustände $|\varphi_k\rangle$ mit Wahrscheinlichkeiten w_k . Reine Zustände entsprechen dem Spezialfall, wo ein $w_k = 1$ ist und die restlichen $= 0$ sind, d.h. wo $P = P^2$ ein Projektor ist (der wegen (7.80) 1-dimensional ist). Der Erwartungswert der Observablen A im gemischten Zustand P ist

$$\langle A \rangle = \text{tr} PA = \sum_k w_k \text{tr} (|\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|A) = \sum_k w_k \langle\varphi_k|A|\varphi_k\rangle,$$

d.h. gleich dem gewichteten Mittelwert der Erwartungswerte von A in den beteiligten reinen Zuständen $|\varphi_k\rangle$. Gemischte Zustände können “konvex kombiniert” werden: mit P_i , ($i = 1, 2$), ist

$$P = w_1 P_1 + w_2 P_2 \tag{7.81}$$

($w_i \geq 0, w_1 + w_2 = 1$) auch einer, vgl. (7.79, 7.80). Falls Systeme in den Zuständen P_i vorliegen, so präpariert man P dadurch, dass man zufällig mit Wahrscheinlichkeiten w_i eines aus der beiden Sorten wählt.

Sie nun $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$, wie im Fall eines Spins $\frac{1}{2}$. Der reelle Vektorraum

$$\{\text{komplexe } 2 \times 2\text{-Matrizen } P \mid P = P^*\}$$

ist 4-dimensional. Eine bezüglich des Skalarprodukts

$$(P_1, P_2) = \frac{1}{2} \text{tr} (P_1 P_2)$$

orthonormierte Basis ist

$$\sigma_0 \equiv \mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Damit ist

$$P = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^3 p_i \sigma_i = \frac{1}{2} (p_0 \mathbf{1} + \vec{p} \cdot \vec{\sigma}) \tag{7.82}$$

mit

$$p_i = \text{tr} (\sigma_i P). \tag{7.83}$$

Satz. Die Menge der gemischten Zustände P über $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$ entspricht der Vollkugel $\{\vec{p} \in \mathbb{R}^3 \mid |\vec{p}| \leq 1\}$ (**Bloch-Kugel**) mittels

$$P = \frac{1}{2} (\mathbf{1} + \vec{p} \cdot \vec{\sigma}). \tag{7.84}$$

Dabei gilt

- Der konvexen Kombination (7.81) entspricht

$$\vec{p} = w_1 \vec{p}_1 + w_2 \vec{p}_2 . \quad (7.85)$$

- Die reinen Zustände $P = |\varphi\rangle\langle\varphi|$ bilden die Kugelfläche $\{\vec{p} \mid |\vec{p}| = 1\}$.
- Zwei reine Zustände $|\varphi_i\rangle$, ($i = 1, 2$), sind orthogonal genau dann, falls \vec{p}_1, \vec{p}_2 Diagonalpunkte sind.

Beweis. Wegen $(\vec{p} \cdot \vec{\sigma})^2 = \vec{p}^2$, s. (7.41), und $\text{tr}(\vec{p} \cdot \vec{\sigma}) = 0$ sind die beiden Eigenwerte von $\vec{p} \cdot \vec{\sigma}$ gleich $\pm|\vec{p}|$, die von P also $\frac{1}{2}(p_0 \pm |\vec{p}|)$. Die Bedingungen (7.79, 7.80) bedeuten somit $p_0 = 1$ und $\frac{1}{2}(1 \pm |\vec{p}|) \geq 0$, d.h. (7.84) mit $|\vec{p}| \leq 1$. Gleichung (7.85) ist klar. Rein ist der Zustand, falls $\frac{1}{2}(1 \pm |\vec{p}|) = 0, 1$, d.h. falls $|\vec{p}| = 1$. Falls zwei davon orthogonal sind, so bilden sie eine orthonormierte Basis:

$$\mathbf{1} = |\varphi_1\rangle\langle\varphi_1| + |\varphi_2\rangle\langle\varphi_2| = P_1 + P_2 .$$

Mit $\text{tr} \sigma_i = 0$, ($i = 1, 2, 3$), und (7.83) folgt $0 = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$. □

Bemerkung. Im Fall eines Spins $\frac{1}{2}$ sind die Zustände $|\pm \vec{e}\rangle$, wo der Spin bzgl. \vec{e} nach oben bzw. unten zeigt, vgl. (7.77), identisch mit den reinen Zuständen (7.84) mit $\vec{p} = \pm \vec{e}$:

$$|\pm \vec{e}\rangle\langle\pm \vec{e}| = \frac{1}{2}(1 \pm \vec{e} \cdot \vec{\sigma}) . \quad (7.86)$$

Beide Seiten sind nämlich gleich den spektralen Projektoren P_{\pm} , s. (7.76), von $\vec{\sigma} \cdot \vec{e}$.

8 Zeitabhängige Störungsrechnung

8.1 Das Wechselwirkungs-Bild

Die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt} = (H_0 + H_1(t))|\psi\rangle$$

wird durch den Ansatz

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_0t\right)|\tilde{\psi}(t)\rangle$$

transformiert auf

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d|\tilde{\psi}\rangle}{dt} &= \tilde{H}_1(t)|\tilde{\psi}(t)\rangle, \\ \tilde{H}_1(t) &= \exp\left(\frac{i}{\hbar}H_0t\right)H_1(t)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}H_0t\right). \end{aligned} \quad (8.1)$$

Man nennt dies das **Wechselwirkungs-Bild**, da sich $|\tilde{\psi}\rangle$ nur dank der Störung $H_1(t)$ zeitlich ändert. Zusammen mit einer Anfangsbedingung schreibt sich (8.1) als Integralgleichung

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = |\tilde{\psi}(t_0)\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \tilde{H}_1(t_1)|\tilde{\psi}(t_1)\rangle$$

mit der formalen Iterationslösung:

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = |\tilde{\psi}(t_0)\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \tilde{H}_1(t_1) \dots \tilde{H}_1(t_n) |\tilde{\psi}(t_0)\rangle. \quad (8.2)$$

Wir nehmen an, dass $H_1(t) \rightarrow 0$ für $t \rightarrow \pm\infty$, und wir wählen als Anfangszustand für $t = -\infty$ einen stationären Zustand von H_0 :

$$|\tilde{\psi}(-\infty)\rangle = |\psi_0\rangle, \quad H_0|\psi_0\rangle = E_0|\psi_0\rangle.$$

Es sei $|\tilde{\psi}(t)\rangle$ die Lösung von (8.1) zu diesem Anfangszustand. Weiter sei

$$H_0|\psi_1\rangle = E_1|\psi_1\rangle, \quad E_1 \neq E_0,$$

mit einem einfachen Eigenwert E_1 . Dann ist

$$W_{10} = |\langle\psi_1|\tilde{\psi}(+\infty)\rangle|^2$$

die Wahrscheinlichkeit, dass das System für $t = +\infty$ die Energie E_1 hat (Übergangswahrscheinlichkeit). Wegen $\langle\psi_1|\psi_0\rangle = 0$ ergibt sich aus (8.2) in erster Ordnung Störungsrechnung ($n = 1$):

$$\begin{aligned} W_{10} &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle\psi_1|\tilde{H}_1(t)|\psi_0\rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp\left(\frac{i}{\hbar}(E_1 - E_0)t\right) \langle\psi_1|H_1(t)|\psi_0\rangle \right|^2. \end{aligned} \quad (8.3)$$

Massgebend für W_{10} ist die Fourier-Transformierte der Anregung $\langle \psi_1 | H_1(t) | \psi_0 \rangle$ zur Frequenz

$$\omega_{10} = \frac{1}{\hbar} (E_1 - E_0) . \quad (8.4)$$

Nur wenn die Fourier-Transformierte bei dieser Frequenz wesentlich $\neq 0$ ist, ergibt sich eine merkliche Übergangswahrscheinlichkeit, entsprechend der Bohrschen Frequenzbedingung (1.25).

Bemerkung. Das Integral (8.2) (ohne $|\tilde{\psi}(t_0)\rangle\rangle$) wird auch geschrieben als

$$\frac{1}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \text{T}(\tilde{H}_1(t_1) \dots \tilde{H}_1(t_n)) ,$$

wobei $\text{T}(\dots)$ für das **zeitgeordnete Produkt** steht: In

$$\text{T}(\tilde{H}_1(t_1) \dots \tilde{H}_1(t_n)) := \tilde{H}_1(t_{i_1}) \dots \tilde{H}_1(t_{i_n})$$

sind die Faktoren so permutiert, dass $t_{i_1} \geq \dots t_{i_n}$. Der Würfel $[t_0, t]^n$ besteht dann aus $n!$ Simplices, die gleich dem in (8.2), $t \geq t_1 \geq \dots t_n \geq t_0$, zum Integral beitragen. Ebenso geläufig ist die Notation

$$\tilde{U}(t, t_0) = \text{T} \exp(-(\text{i}/\hbar) \int_{t_0}^t \tilde{H}_1(t') dt') \quad (8.5)$$

für den Propagator von (8.1), wobei die Anwendung von T innerhalb der Integrale der Exponentialreihe zu verstehen ist.

8.2 Atomare Übergänge

Als Beispiel untersuchen wir Übergänge in einem Atom unter dem Einfluss einer (endlichen) klassischen Lichtwelle. In der Coulomb-Eichung ($\text{div } \vec{A} = 0, \varphi = 0$) lautet das elektromagnetische Feld

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \quad \vec{B} = \text{rot } \vec{A},$$

und damit der Hamiltonoperator für ein System geladener Teilchen:

$$\begin{aligned} H(t) &= \sum_{k=1}^N \frac{1}{2m_k} \left(\vec{p}_k - \frac{e_k}{c} \vec{A}(\vec{x}_k, t) \right)^2 + V(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = H_0 + H_1(t), \\ H_0 &= \sum_{k=1}^N \frac{1}{2m_k} \vec{p}_k^2 + V(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N), \\ H_1(t) &= - \sum_{k=1}^N \frac{e_k}{m_k c} \vec{A}(\vec{x}_k, t) \cdot \vec{p}_k + \sum_{k=1}^N \frac{e_k^2}{2m_k c^2} \vec{A}(\vec{x}_k, t)^2, \end{aligned} \quad (8.6)$$

(beachte $\sum_{i=1}^3 [p_i, A_i] = -\text{i}\hbar \sum_{i=1}^3 \partial_i A_i = \text{div } \vec{A} = 0$).

Dipolnäherung. Atom bei $\vec{x}_0 = 0$. Die Wellenlänge des Lichts sei gross gegen den Atomdurchmesser:

$$\vec{A}(\vec{x}_k, t) \psi_0(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \approx \vec{A}(0, t) \psi_0(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) .$$

Dann ist der letzte Term in $H_1(t)$ ein nur von t abhängiges Vielfaches der 1 und trägt zu $|\tilde{\psi}(t)\rangle$ bloss einen Phasenfaktor bei, der in W_{10} herausfällt. Es bleibt

$$H_1(t) = -\frac{1}{c}\vec{A}(0,t) \cdot \sum_k \frac{e_k \vec{p}_k}{m_k} = -\frac{1}{c}\vec{A}(0,t) \cdot \frac{i}{\hbar}[H_0, \vec{D}], \quad (8.7)$$

$$\vec{D} = \sum_{k=1}^N e_k \vec{x}_k, \quad (\text{Elektrisches Dipolmoment}),$$

unter Benutzung von

$$\frac{i}{\hbar}[H_0, \vec{x}_k] = \frac{\vec{p}_k}{m_k}.$$

Mit $\langle \psi_1 | [H_0, \vec{D}] | \psi_0 \rangle = \hbar \omega_{10} \langle \psi_1 | \vec{D} | \psi_0 \rangle$ und partieller Integration wird

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega_{10}t} \langle \psi_1 | H_1(t) | \psi_0 \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega_{10}t} \left(-\frac{1}{c} \vec{A}(0,t) \right) \cdot i\omega_{10} \langle \psi_1 | \vec{D} | \psi_0 \rangle \\ &= - \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega_{10}t} \left(-\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}(0,t) \right) \cdot \langle \psi_1 | \vec{D} | \psi_0 \rangle \\ &= -\widehat{\vec{E}}(\omega_{10}) \cdot \langle \psi_1 | \vec{D} | \psi_0 \rangle, \end{aligned}$$

wobei

$$\widehat{\vec{E}}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \vec{E}(t) e^{i\omega t}$$

die Fourier-Transformierte des elektrischen Feldes $\vec{E}(t) = \vec{E}(0,t)$ an der Stelle $\vec{x} = 0$ ist. So ergibt sich:

$$W_{10} = \frac{1}{\hbar^2} |\widehat{\vec{E}}(\omega_{10}) \cdot \langle \psi_1 | \vec{D} | \psi_0 \rangle|^2. \quad (8.8)$$

Da $\vec{E}(t)$ reell ist, gilt

$$\overline{\widehat{\vec{E}}(\omega)} = \widehat{\vec{E}}(-\omega)$$

und somit durch Fourier-Umkehr:

$$\vec{E}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty d\omega \left(\widehat{\vec{E}}(\omega) e^{-i\omega t} + \overline{\widehat{\vec{E}}(\omega)} e^{i\omega t} \right).$$

Das physikalische Feld ist im Wesentlichen der Realteil des komplexen Felds $\widehat{\vec{E}}(\omega) e^{-i\omega t}$ mit $\omega > 0$. Auf solche Frequenzen beziehen wir nun die Übergangswahrscheinlichkeiten (8.8).

Wir erörtern den Fall einer festen Polarisation $\vec{e} \in \mathbb{C}^3$, ($|\vec{e}| = 1$). Dann ist $\widehat{\vec{E}}(\omega) = \widehat{E}(\omega) \vec{e}$ und $\widehat{\vec{E}}(-\omega) = \overline{\widehat{E}(\omega)} \vec{e}$. Bei **Absorption** ist $E_1 > E_0$, also $\omega_{10} > 0$, und

$$W_{10} = \frac{1}{\hbar^2} |\widehat{E}(\omega_{10})|^2 |\langle \psi_1 | \vec{D} \cdot \vec{e} | \psi_0 \rangle|^2; \quad (8.9)$$

bei **Emission** ist $E_1 < E_0$, also $\omega_{01} = -\omega_{10} > 0$, und

$$W_{10} = \frac{1}{\hbar^2} |\widehat{E}(\omega_{01})|^2 |\langle \psi_1 | \vec{D} \cdot \vec{e} | \psi_0 \rangle|^2. \quad (8.10)$$

Der erste Faktor in diesen Formeln hängt mit der Intensität der Strahlung zusammen, oder besser mit der Energie F pro Flächeneinheit (senkrecht zum Strahl), die ein Puls endlicher Dauer mitführt: Einerseits ist

$$F = \int dt |\vec{S}(t)| = \frac{c}{4\pi} \int dt |\vec{E}(t)|^2 = \frac{c}{8\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega |\widehat{\vec{E}}(\omega)|^2 = \frac{c}{4\pi^2} \int_0^{\infty} d\omega |\widehat{\vec{E}}(\omega)|^2,$$

wobei \vec{S} der Poynting-Vektor ist. Betrachte andererseits Strahlung der spektralen Energiedichte $u(\omega)$ (insbesondere nicht monochromatische Strahlung) der Dauer T . Dann ist

$$F = c \int_0^{\infty} d\omega u(\omega)T.$$

Der Vergleich liefert $u(\omega)T = |\widehat{\vec{E}}(\omega)|^2/4\pi^2$ und zeigt, dass die Übergangswahrscheinlichkeiten proportional zur Zeit T sind: $W = \Gamma T$ mit **Raten**

$$\Gamma_{10} = u(\omega_{10}) \cdot \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |\langle \psi_1 | \vec{D} \cdot \vec{e} | \psi_0 \rangle|^2 =: u(\omega_{10})B_{01}, \quad (\text{Absorption}), \quad (8.11)$$

$$\Gamma_{10} = u(\omega_{01}) \cdot \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |\langle \psi_1 | \vec{D} \cdot \vec{e} | \psi_0 \rangle|^2 =: u(\omega_{01})B_{01}, \quad (\text{Emission}). \quad (8.12)$$

Sie liefern Ausdrücke für die Einstein-Koeffizienten aus (1.38) (beachte die umgekehrte Reihenfolge der Indizes in B und Γ) und bestätigen (1.41), d.h. $B_{01} = B_{10}$, da $\langle \psi_1 | A | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | A^* | \psi_1 \rangle$. Die Beschreibung der **spontanen Emission** (ohne Anregung durch ein äußeres Feld) erfordert die Quantisierung des elektromagnetischen Felds, s. Kap. 9.

Es sei $\vec{e}_1, \dots, \vec{e}_3$ eine positiv orientierte kartesische Basis im \mathbb{R}^3 . Wir unterscheiden folgende Polarisierungen \vec{e} einer Welle der Fortpflanzungsrichtung \vec{e}_0 :

- Rechts-/links-zirkulare Polarisation $\vec{e} = (\vec{e}_1 \pm i\vec{e}_2)/\sqrt{2}$ für $\vec{e}_0 = \vec{e}_3$;
- Lineare Polarisation $\vec{e} = \vec{e}_3$ für $\vec{e}_0 \perp \vec{e}_3$.

Die für den Übergang $|\psi_0\rangle \rightarrow |\psi_1\rangle$ massgebenden Matrixelemente $\langle \psi_1 | A | \psi_0 \rangle$, bzw. Operatoren A sind somit:

	rechts zirkular	links zirkular	linear
Absorption: $E_0 < E_1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_1 + iD_2)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_1 - iD_2)$	D_3
	$m_0 \rightarrow m_1 = m_0 + 1$	$m_0 \rightarrow m_1 = m_0 - 1$	$m_0 \rightarrow m_0$
Emission: $E_0 > E_1$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_1 - iD_2)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(D_1 + iD_2)$	D_3
	$m_0 \rightarrow m_1 = m_0 - 1$	$m_0 \rightarrow m_1 = m_0 + 1$	$m_0 \rightarrow m_0$

Ebenfalls angegeben sind die Auswahlregeln für einen Übergang $|\psi_0\rangle = |j_0 m_0\rangle \rightarrow |\psi_1\rangle = |j_1 m_1\rangle$: Notwendig dafür, dass das Matrixelement nicht verschwindet, ist

$$j_0 \rightarrow j_1 = |j_0 - 1|, j_0, j_0 + 1$$

und $m_0 \rightarrow m_1$ wie in der Tabelle. Dies folgt aus (7.63, 7.66). Übergänge, die demnach verboten sind, können aber in höher Ordnung der Störungsrechnung auftreten.

Bemerkung. In den Gl. (8.11, 8.12) bezieht sich die spektrale Energiedichte $u(\omega)$ auf eine bestimmte Polarisation \vec{e} und Einfallrichtung \vec{e}_0 . Ist sie unabhängig davon und steht sie bereits für die Summe über \vec{e} und \vec{e}_0 , so ist das Matrixelement diesbezüglich zu mitteln. Das Resultat ist

$$\Gamma = u(|\omega_{10}|) \cdot \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |\langle \psi_1 | \vec{D} | \psi_0 \rangle|^2 \quad (8.13)$$

in beiden Fällen. Denn: für jeden Vektor $\vec{d} \in \mathbb{C}^3$ ist

$$\frac{1}{4\pi} \int d^2 e_0 \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 |\vec{d} \cdot \vec{e}_i|^2 = \frac{1}{3} |\vec{d}|^2,$$

da die Summe gleich $|\vec{d}|^2 - |\vec{d} \cdot \vec{e}_0|^2$ ist.

8.3 Die Goldene Regel

Als Vorbereitung berechnen wir die Übergangswahrscheinlichkeit (8.3) innerhalb einer Zeit $0 \leq t \leq T$ bei

- (i) stationärer Störung $H_1(t) = H_1 = H_1^*$;
- (ii) monochromatischer Störung $H_1(t) = H_1 e^{-i\omega t} + H_1^* e^{i\omega t}$, ($\omega > 0$).

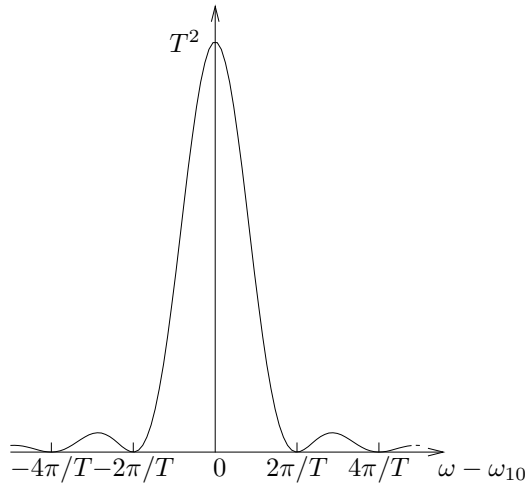
Wir führen die Rechnung zunächst für $H_1(t) = H_1 e^{-i\omega t}$. Dann ist die Zeitabhängigkeit in (8.3) proportional zu $e^{i(\omega_{10}-\omega)t} \equiv e^{i\tilde{\omega}t}$. Mit

$$\int_0^T e^{i\tilde{\omega}t} dt = \frac{e^{i\tilde{\omega}T} - 1}{i\tilde{\omega}} = e^{i\tilde{\omega}T/2} \frac{\sin(\tilde{\omega}T/2)}{\tilde{\omega}/2} \quad (8.14)$$

ist

$$W_{10} = |\langle \psi_1 | \tilde{\psi}(T) \rangle|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |\langle \psi_1 | H_1 | \psi_0 \rangle|^2 \left(\frac{\sin(\omega_{10} - \omega)T/2}{(\omega_{10} - \omega)/2} \right)^2. \quad (8.15)$$

Der Verlauf des letzten Faktors ist wie folgt:

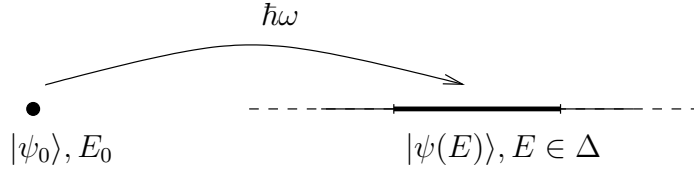


Für grosse T finden Übergänge $|\psi_0\rangle \rightarrow |\psi_1\rangle$ im Wesentlichen nur für

$$\hbar|\omega_{10} - \omega| = |(E_1 - E_0) - \hbar\omega| < \frac{2\pi\hbar}{T} \quad (8.16)$$

statt. Im Fall (i) genügt es $\omega = 0$ zu setzen. Im Fall (ii) kommt ein weiterer Beitrag mit $H_1 \rightsquigarrow H_1^*$, $\omega \rightsquigarrow -\omega$ hinzu, sowie vernachlässigbare Interferenzterme, falls die beiden Intervalle (8.16) disjunkt sind, also für $\omega T \gtrsim 2\pi$.

Nun zum eigentlichen Thema, und zwar zu den Übergängen nach Kontinuumszuständen:



Sei $\Delta \subset \mathbb{R}$ ein Intervall im kontinuierlichen Spektrum von H_0 mit spektralem Projektor (3.19)

$$P_\Delta(H_0) = \int_\Delta dE |\psi(E)\rangle\langle\psi(E)|$$

und Kontinuumseigenzuständen $|\psi(E)\rangle$: $\langle\psi(E)|\psi(E')\rangle = \delta(E - E')$ (wir sehen vorderhand von entartetem Spektrum ab). Die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs von $|\psi_0\rangle$ nach $|\psi(E)\rangle$, ($E \in \Delta$) ist

$$W = \langle\tilde{\psi}(T)|P_\Delta(H_0)|\tilde{\psi}(T)\rangle = \int_\Delta dE |\langle\psi(E)|\tilde{\psi}(T)\rangle|^2.$$

Aus (8.15) erhält man

$$W = \frac{1}{\hbar^2} \int_\Delta dE |\langle\psi(E)|H_1|\psi_0\rangle|^2 \left(\frac{\sin(\omega_{10} - \omega)T/2}{(\omega_{10} - \omega)/2} \right)^2,$$

wobei $E - E_0 = \hbar\omega_{10}$, also weiter unten $\delta(\omega_{10} - \omega) = \hbar\delta(E - E_0 - \hbar\omega)$. Als Distribution ist

$$\left(\frac{\sin \tilde{\omega}T/2}{\tilde{\omega}/2} \right)^2 \approx 2\pi T \delta(\tilde{\omega}), \quad (T \rightarrow \infty),$$

Zum Beweis sei bemerkt, dass wegen (8.16) nur der Vorfaktor der δ -Funktion zu bestätigen ist: Nach (8.14) und der Parseval-Identität ist

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\sin \tilde{\omega}T/2}{\tilde{\omega}/2} \right)^2 d\tilde{\omega} = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} P_{[0,T]}^2(t) dt = 2\pi T,$$

wobei $P_{[0,T]}$ die charakteristische Funktion des Intervalls $[0, T]$ ist. So ergibt sich, dass W proportional zu T ist mit Rate

$$\Gamma_{\Delta 0} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle\psi(E_0 + \hbar\omega)|H_1|\psi_0\rangle|^2 \quad (8.17)$$

(**Goldene Regel**, Dirac 1927). Voraussetzung ist $T \gtrsim 2\pi\hbar/|\Delta|$, $\Gamma T \ll 1$.

Im Fall (ii) ist dies die Übergangsrate Γ_{abs} für Absorption $E_0 \rightarrow E \approx E_0 + \hbar\omega$. Hinzu kommt jene für Emission $E_0 \rightarrow E \approx E_0 - \hbar\omega$.

$$\Gamma_{\text{em}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi(E_0 - \hbar\omega) | H_1^* | \psi_0 \rangle|^2 \quad (8.18)$$

Im Fall (i) ist lediglich $\omega = 0$ in (8.17) zu setzen. Hier ist der Eigenwert E_0 im Kontinuum Δ eingebettet.

Die folgenden alternativen Schreibweisen für Γ beziehen sich auf den Fall (i). Die Raten $\Gamma_{\text{abs}}, \Gamma_{\text{em}}$ für (ii) gewinnt man daraus durch die Ersetzung $E_0 \rightsquigarrow E_0 \pm \hbar\omega$.

- Mit dem spektralen Projektor des kontinuierlichen Spektrums

$$P_{(-\infty, \lambda)}(H_0) = \int_{-\infty}^{\lambda} dE |\psi(E)\rangle \langle \psi(E)|$$

ist

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{d}{d\lambda} \langle \psi_0 | H_1 P_{(-\infty, \lambda)}(H_0) H_1 | \psi_0 \rangle \Big|_{\lambda=E_0},$$

ohne Bezug auf Kontinuumszustände.

-

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \int dE |\langle \psi(E) | H_1 | \psi_0 \rangle|^2 \delta(E - E_0).$$

Oft werden Kontinuumseigenzustände nicht durch E selbst, sondern durch eine andere Quantenzahl (z.B. Impuls \vec{k}) gekennzeichnet, insbesondere bei Entartung. Zudem kann selektiv nach Übergängen mit $\vec{k} \in K$ (z.B. der Kegel zu einem bestimmten Raumwinkel-element) gefragt werden. Es ist $H_0 |\psi_0(\vec{k})\rangle = E(\vec{k}) |\psi_0(\vec{k})\rangle$ mit $\langle \psi_0(\vec{k}) | \psi_0(\vec{k}') \rangle = \delta^{(3)}(\vec{k} - \vec{k}')$. Es ist

$$|\psi(E)\rangle \langle \psi(E)| dE = |\psi(\vec{k})\rangle \langle \psi(\vec{k})| d^3k$$

für $E = E(\vec{k})$, wobei E stillschweigend weitere Quantenzahlen beinhaltet, die infolge der Entartung des Energiespektrums erforderlich sind (hier $E \equiv (E, \vec{e})$, $dE \equiv dE d^2e$ mit $\vec{e} \in S^2$). So folgt

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \int_K d^3k |\langle \psi(\vec{k}) | H_1 | \psi_0 \rangle|^2 \delta(E(\vec{k}) - E_0).$$

- Sofern das Matrixelement $M = \langle \psi(\vec{k}) | H_1 | \psi_0 \rangle$ unabhängig von $\vec{k} \in K \cap \{E(\vec{k}) = E_0\}$ ist (z.B. weil diese Schnittmenge sehr klein ist), so wird

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \rho_K(E_0)$$

mit der **Zustandsdichte**

$$\rho_K(E_0) = \int_K d^3k \delta(E(\vec{k}) - E_0).$$

Zusammenfassend: Die Rate erhält man durch Integration von

$$\frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_1 | H_1 | \psi_0 \rangle|^2 \delta(E_1 - E_0) \quad (8.19)$$

über alle gewählten Endzustände $|\psi_1\rangle$ eines Kontinuums. Es sei hier noch ein (grundsätzlich vermeidbarer) Kunstgriff erwähnt, um die Tücken der Kontinuumszustände zu vermeiden: Man ersetzt zuerst die Distribution δ durch eine approximierende Funktion δ_ε , ($\rightarrow \delta$ für $\varepsilon \rightarrow 0$), was ohne Einfluss auf das Resultat bleibt. Dann sperrt man das physikalische System in ein grosses, aber endliches Quantisierungsvolumen V , womit das Spektrum von H_0 diskret wird (**Quasi-Kontinuum**) und die (gewählten) Eigenvektoren $|\psi_1\rangle \equiv |\psi_\alpha\rangle$ entsprechend orthonormiert sind ($\langle\psi_\alpha|\psi_\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}$). Die Summe der Ausdrücke (8.19) bleibt für $\varepsilon \neq 0$ sinnvoll,

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha} |\langle\psi_\alpha|H_1|\psi_0\rangle|^2 \delta_\varepsilon(E_\alpha - E_0) = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \rho(E_0) , \quad (8.20)$$

wobei sich die zweite Fassung wieder auf den Fall bezieht, wo $M = \langle\psi_\alpha|H_1|\psi_0\rangle$ unabhängig von α ist. Darin ist

$$\rho(E_0) = \sum_{\alpha} \delta_\varepsilon(E_\alpha - E_0) = \varepsilon^{-1} \#\{\alpha \mid |E_\alpha - E_0| < \varepsilon/2\} . \quad (8.21)$$

Erst nach $V \rightarrow \infty$ lässt man $\varepsilon \rightarrow 0$.

9 Quantentheorie der Hohlraumstrahlung

9.1 Das klassische Feld

Das elektromagnetische Feld in einem Hohlraum $V \subset \mathbb{R}^3$ mit ideal leitender Wand ∂V wird in der Coulomb-Eichung beschrieben durch

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \quad \vec{B} = \text{rot } \vec{A} \quad (9.1)$$

mit der Nebenbedingung

$$\text{div } \vec{A} = 0. \quad (9.2)$$

\vec{A} ist bestimmt bis auf Eichtransformationen

$$\vec{A}(\vec{x}, t) \rightarrow \vec{A}(\vec{x}, t) + \vec{\nabla} \chi(\vec{x}), \quad \Delta \chi(\vec{x}) = 0. \quad (9.3)$$

Die Randbedingungen $\vec{E}_{\parallel} = 0$, $\vec{B}_{\perp} = 0$ auf ∂V sind äquivalent zu

$$\vec{A}_{\parallel} = 0 \quad (9.4)$$

in passender Eichung. Zum Beweis wendet man den Satz von Stokes an auf beliebige Teilflächen $F \subset \partial V$:

$$\oint_{\partial F} \vec{A}_{\parallel} \cdot d\vec{s} = \int_F \vec{B}_{\perp} \cdot d\vec{\sigma}.$$

Aus $\vec{A}_{\parallel} = 0$ folgt damit $\vec{B}_{\perp} = 0$. Umgekehrt folgt aus $\vec{B}_{\perp} = 0$, dass \vec{A}_{\parallel} ein Gradientenfeld auf ∂V ist:

$$\vec{A}_{\parallel} = -\vec{\nabla} \chi_0$$

für eine Funktion $\chi_0(\vec{x})$ auf ∂V . Durch Lösung des Randwertproblems $\Delta \chi = 0$ mit $\chi = \chi_0$ auf ∂V und nachfolgende Eichtransformation (9.3) wird \vec{A}_{\parallel} auf Null transformiert.

Die Bewegungsgleichung des Feldes ist die Wellengleichung

$$\square \vec{A}(\vec{x}, t) \equiv \left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta \right) \vec{A}(\vec{x}, t) = 0. \quad (9.5)$$

Ihre Äquivalenz mit den Maxwell-Gleichungen ergibt sich aus

$$-\Delta \vec{A} = \text{rot rot } \vec{A} \quad (9.6)$$

für $\text{div } \vec{A} = 0$. Die Eigenschwingungen

$$\vec{A}_{\alpha}(\vec{x}) e^{\pm i \omega_{\alpha} t} \quad (9.7)$$

ergeben sich als Lösungen des Eigenwertproblems

$$-\Delta \vec{A}_{\alpha}(\vec{x}) = k_{\alpha}^2 \vec{A}_{\alpha}(\vec{x}), \quad \omega_{\alpha} = c k_{\alpha} \quad (9.8)$$

mit Nebenbedingung (9.2) und Randbedingung (9.4). Dies fassen wir auf als Eigenwertproblem im Hilbertraum der *transversalen* (divergenzfreien) Vektorfelder $\vec{A}(\vec{x})$ auf V mit dem Skalarprodukt

$$(\vec{A}_1, \vec{A}_2) \equiv \int_V d^3x \overline{\vec{A}_1(\vec{x})} \cdot \vec{A}_2(\vec{x}). \quad (9.9)$$

Für zwei solche Felder mit Randwerten (9.4) ist nach (9.6)

$$(\vec{A}_1, -\Delta \vec{A}_2) = (\vec{A}_1, \text{rot } \vec{B}_2) = (\vec{B}_1, \vec{B}_2). \quad (9.10)$$

Die zweite Gleichung ergibt sich dabei aus der Identität

$$\vec{A}_1 \cdot \text{rot } \vec{B}_2 - \vec{B}_2 \cdot \text{rot } \vec{A}_1 = \text{div}(\vec{B}_2 \wedge \vec{A}_1), \quad (9.11)$$

denn wegen $(\vec{B}_2 \wedge \vec{A}_1)_\perp = 0$ verschwindet das Volumenintegral über diese Divergenz. (9.10) zeigt dass $-\Delta$ selbstadjungiert und ≥ 0 ist. Wie für den Laplace-Operator auf $L^2(V)$ mit Dirichlet-Randbedingung lässt sich zeigen, dass Δ ein rein diskretes Spektrum besitzt. Somit gibt es ein vollständiges Orthogonalsystem von Eigenschwingungen $\vec{A}_\alpha(\vec{x})$ zu Eigenwerten $k_\alpha^2 \geq 0$, die wir normieren durch

$$(\vec{A}_\alpha, \vec{A}_\beta) = 4\pi c^2 \delta_{\alpha\beta}. \quad (9.12)$$

Die Eigenschwingungen können reell gewählt werden, da $-\Delta$ mitsamt Randbedingungen reell ist. Ferner gilt sogar $k_\alpha^2 > 0$, falls $\partial V \neq \emptyset$. Aus $(\vec{A}, -\Delta \vec{A}) = 0$ und (9.10) folgt nämlich $\vec{B} = 0$, also $\vec{A} = \vec{\nabla} \chi$ mit $\Delta \chi = 0$ und $\chi = \chi_0 = \text{konstant}$ auf ∂V . Die einzige Lösung ist $\chi \equiv \chi_0$, also $\vec{A} = 0$.

Beispiele. 1. Eine Lösung von (9.8) für den Würfel $0 \leq x_i \leq L$ ist, vgl. (1.3)

$$A_i(\vec{x}) = e_i \cos(k_i x_i) \sin(k_{i+1} x_{i+1}) \sin(k_{i+2} x_{i+2}), \quad (9.13)$$

falls

$$\begin{aligned} k_i &= \frac{\pi}{L} \nu_i, & \nu_i \text{ ganz}, & & (\vec{A}_\parallel = 0), \\ \sum e_i k_i &= \vec{e} \cdot \vec{k} = 0, & & & (\text{div } \vec{A} = 0). \end{aligned}$$

Ein vollständiges Orthogonalsystem entsteht durch Wahl der Wellenvektoren

$$\vec{k} = \frac{\pi}{L}(\nu_1, \nu_2, \nu_3), \quad \nu_i \text{ ganz} \geq 0$$

(höchstens ein $\nu_i = 0$), und für jedes \vec{k} durch Wahl von zwei orthogonalen Polarisationsvektoren $e_\lambda(\vec{k}) \perp \vec{k}$, $\lambda = 1, 2$. Diese Eigenschwingungen sind charakterisiert durch das Paar $\alpha = (\vec{k}, \lambda)$ und haben die Eigenfrequenzen $\omega_\alpha = c|\vec{k}|$. Die Zahl $N(\omega)$ der Eigenschwingungen mit Frequenzen $\leq \omega$ ist asymptotisch für $\omega \gg c/L$:

$$N(\omega) = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \left(\frac{\omega L}{c\pi}\right)^3 = \frac{\omega^3 V}{3\pi^2 c^3}, \quad (9.14)$$

also die Dichte der Eigenfrequenzen auf der ω -Skala:

$$\frac{dN}{d\omega} = \frac{\omega^2 V}{\pi^2 c^3}. \quad (9.15)$$

2. Versieht man den Würfel stattdessen mit periodischen Randbedingungen (also $\partial V = \emptyset$), so sind die normierten Lösungen

$$\vec{A}_\alpha(\vec{x}) = \sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} \vec{e}, \quad (\alpha = (\vec{k}, \vec{e})) \quad (9.16)$$

mit $k_j = (2\pi/L)\nu_j$, ($\nu_j \in \mathbb{Z}$), $\vec{e} = \vec{e}_1$ oder $\vec{e} = \vec{e}_2$, wobei $\vec{e}_i \cdot \vec{k} = 0$, ($i = 1, 2$) und $\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 = 0$. In (9.14) entfällt nun der Faktor $1/8$, aber π ist in der Klammer durch 2π zu ersetzen, was das Resultat nicht verändert.

Die asymptotische Formel (9.14) gilt auch bei allgemeiner Form des Hohlraums (Weyl 1911).

Entwicklung nach Eigenschwingungen. Wir gehen zunächst von reellen Eigenschwingungen \vec{A}_α aus. In der Entwicklung

$$\vec{A}(\vec{x}, t) = \sum_{\alpha} q_{\alpha}(t) \vec{A}_{\alpha}(\vec{x}) \quad (9.17)$$

wird (9.5) äquivalent zu

$$\ddot{q}_{\alpha} + \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha} = 0, \quad (9.18)$$

also das Strahlungsfeld abgebildet auf ein System von ∞ vielen ungekoppelten harmonischen Oszillatoren. Dies ist ein Hamiltonsches System mit

$$H = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} (p_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2) \quad (9.19)$$

und den Bewegungsgleichungen

$$\dot{q}_{\alpha} = \frac{\partial H}{\partial p_{\alpha}} = p_{\alpha}, \quad \dot{p}_{\alpha} = -\frac{\partial H}{\partial q_{\alpha}} = -\omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}. \quad (9.20)$$

Die Bedeutung der p_{α} erhellt aus

$$\vec{E}(\vec{x}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = -\frac{1}{c} \sum_{\alpha} p_{\alpha}(t) \vec{A}_{\alpha}(\vec{x}). \quad (9.21)$$

Die Erhaltungsgrösse H ist dank der (deshalb so gewählten) Normierung (9.12) gerade die **Feldenergie**:

$$U = \frac{1}{8\pi} \int_V d^3x (\vec{E}^2 + \vec{B}^2) = \frac{1}{8\pi} \sum_{\alpha, \beta} \left(p_{\alpha} p_{\beta} \frac{1}{c^2} (\vec{A}_{\alpha}, \vec{A}_{\beta}) + q_{\alpha} q_{\beta} (\vec{B}_{\alpha}, \vec{B}_{\beta}) \right).$$

Nach (9.10) und (9.12) ist

$$\frac{1}{c^2} (\vec{A}_{\alpha}, \vec{A}_{\beta}) = 4\pi \delta_{\alpha\beta}, \quad (\vec{B}_{\alpha}, \vec{B}_{\beta}) = (\vec{A}_{\alpha}, -\Delta \vec{A}_{\beta}) = 4\pi c^2 k_{\alpha}^2 \delta_{\alpha\beta},$$

und somit

$$U = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} (p_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2) = H. \quad (9.22)$$

Bemerkung. Im allgemeineren Fall komplexer Eigenschwingungen \vec{A}_{α} ist $\overline{\vec{A}_{\alpha}}$ auch eine. Wir können deshalb von einer Zuordnung $\alpha \mapsto \bar{\alpha}$ ausgehen, derart dass $\overline{\vec{A}_{\alpha}} = \vec{A}_{\bar{\alpha}}$. (Im Bsp. 2, wo $\alpha = (\vec{k}, \vec{e}_i)$, ist $\bar{\alpha} = (-\vec{k}, \vec{e}_i)$; bei reellen Eigenschwingungen ist $\alpha = \bar{\alpha}$.) Die Entwicklung (9.17) gilt nach wie vor, allerdings ist i.A. q_{α} nicht reell. Da das Feld es

ist, gilt stattdessen $\overline{q_\alpha} = q_{\bar{\alpha}}$; ebenso $\overline{p_\alpha} = p_{\bar{\alpha}}$ in (9.21). Gl. (9.22) gilt dann mit den Ersetzungen $q_\alpha^2 \rightsquigarrow q_\alpha q_{\bar{\alpha}}$, $p_\alpha^2 \rightsquigarrow p_\alpha p_{\bar{\alpha}}$:

$$H = \sum_\alpha \frac{1}{2} (p_\alpha p_{\bar{\alpha}} + \omega_\alpha^2 q_\alpha q_{\bar{\alpha}}) = \sum_\alpha \frac{1}{2} |\omega_\alpha q_\alpha + ip_\alpha|^2 .$$

Atomare Übergänge. Wir halten Rückblick auf die Übergangsraten bei klassischer Strahlung (Abschnitt 8.2) und nehmen so den Fall quantisierter Strahlung zumindest andeutungsweise vorweg (Abschnitt 9.4). Konkret soll gezeigt werden, dass die Absorptionsrate (8.11) alternativ (aber nicht besser) aus der Goldenen Regel (8.19) gewonnen werden kann. Dies mag überraschen, da die (diskrete) Energie E_1 des Endzustandes $|\psi_1\rangle$ nicht Teil eines Kontinuums ist. Das erforderliche Quasi-Kontinuum wird stattdessen durch die Frequenzen ω_α der Moden beigesteuert, sozusagen durch Rollentausch von E_1 und $\hbar\omega_\alpha$ in $\delta(E_1 - (E_0 + \hbar\omega_\alpha)) = \hbar^{-1}\delta(\omega_{10} - \omega_\alpha)$. Folglich ist die Zustandsdichte durch Modendichte (mal \hbar^{-1}) zu ersetzen. Wir wählen die Moden (9.16).

Die Strahlung soll wieder eine bestimmte Polarisation \vec{e} aufweisen und durch eine spektrale Energiedichte $u(\omega)$ beschreibbar sein: $Vu(\omega)\Delta\omega \cong (1/2)|\omega_\alpha q_\alpha + ip_\alpha|^2 \Delta N$, ($\omega_\alpha \in [\omega, \omega + \Delta\omega]$, $V \rightarrow \infty$), d.h.

$$\frac{1}{2} |\omega_\alpha q_\alpha + ip_\alpha|^2 \frac{1}{V} \frac{dN}{d\omega} \rightarrow u(\omega) . \quad (9.23)$$

Die Bewegung der Mode α ist

$$q_\alpha(t) = q_\alpha \cos \omega_\alpha t + p_\alpha \frac{\sin \omega_\alpha t}{\omega_\alpha} = \frac{\omega_\alpha q_\alpha + ip_\alpha}{2\omega_\alpha} e^{-i\omega_\alpha t} + \frac{\omega_\alpha q_\alpha - ip_\alpha}{2\omega_\alpha} e^{i\omega_\alpha t} .$$

Die Störung (8.7) ist $H_1(t) = \sum_\alpha H_{1\alpha} e^{-i\omega_\alpha t} + H_{1\alpha}^* e^{i\omega_\alpha t}$, wobei $q_\alpha(t)$ zu $H_{1\alpha}$ beiträgt (und $q_{\bar{\alpha}}(t)$ zu $H_{1\alpha}^*$):

$$H_{1\alpha} = -\frac{1}{c} \frac{\omega_\alpha q_\alpha + ip_\alpha}{2\omega_\alpha} \vec{A}_\alpha(0) \cdot \frac{i}{\hbar} [H_0, \vec{D}] .$$

Das relevante Matrixelement ist

$$\begin{aligned} |\langle \psi_1 | H_{1\alpha} | \psi_0 \rangle|^2 &= \frac{\omega_{10}^2}{c^2} \cdot \frac{|\omega_\alpha q_\alpha + ip_\alpha|^2}{4\omega_\alpha^2} \cdot \frac{4\pi c^2}{V} |\langle \psi_1 | \vec{D} \cdot \vec{e} | \psi_0 \rangle|^2 \\ &= \frac{2\pi}{V} \left(\frac{\omega_{10}}{\omega_\alpha} \right)^2 \frac{|\omega_\alpha q_\alpha + ip_\alpha|^2}{2} |\langle \psi_1 | \vec{D} \cdot \vec{e} | \psi_0 \rangle|^2 \end{aligned}$$

und die Modendichte

$$\rho(E_1) = \hbar^{-1} \frac{dN}{d\omega} \Big|_{\omega=\omega_{10}} .$$

So beträgt die Rate (8.20) wegen (9.23)

$$\Gamma_{10} = u(\omega_{10}) \cdot \frac{4\pi^2}{\hbar^2} |\langle \psi_1 | \vec{D} \cdot \vec{e} | \psi_0 \rangle|^2 ,$$

wie in (8.11). Desgleichen für die Emissionsrate.

9.2 Quantisierung des Strahlungsfeldes

(Dirac 1927) Wir kehren vorderhand zurück zu reellen Eigenschwingungen. Ausgangspunkt sind die kanonischen Vertauschungsrelationen

$$[p_\alpha, p_\beta] = [q_\alpha, q_\beta] = 0, \quad [p_\alpha, q_\beta] = \frac{\hbar}{i} \delta_{\alpha\beta}, \quad (9.24)$$

wobei p_α und q_α selbstadjungierte Operatoren auf einem Hilbertraum \mathcal{H} ($= \mathcal{H}_{\text{Strahlung}}$) sein sollen. Äquivalent dazu sind die Vertauschungsrelationen

$$[a_\alpha, a_\beta] = [a_\alpha^*, a_\beta^*] = 0, \quad [a_\alpha, a_\beta^*] = \delta_{\alpha\beta} \quad (9.25)$$

für

$$a_\alpha = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_\alpha}}(\omega_\alpha q_\alpha + ip_\alpha), \quad a_\alpha^* = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_\alpha}}(\omega_\alpha q_\alpha - ip_\alpha). \quad (9.26)$$

Als Operatoren werden die a_α nun definiert durch die **Fock–Darstellung**: Es gibt einen ausgezeichneten Zustand, das **Vakuum** $|0\rangle$, mit

$$a_\alpha |0\rangle = 0,$$

und \mathcal{H} wird aufgespannt durch die orthonormierten Zustände

$$|n_1, n_2, \dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_1! n_2! \dots}} (a_1^*)^{n_1} (a_2^*)^{n_2} \dots |0\rangle, \quad (n_\alpha \text{ ganz } \geq 0, \sum_\alpha n_\alpha < \infty), \quad (9.27)$$

wobei $\alpha = 1, 2, \dots$ eine willkürliche Abzählung der Eigenschwingungen ist. Die Operatoren a_α und a_α^* wirken dann gemäss

$$a_\alpha^* |n_1 \dots n_\alpha \dots\rangle = \sqrt{n_\alpha + 1} |n_1 \dots n_\alpha + 1 \dots\rangle, \quad (9.28)$$

$$a_\alpha |n_1 \dots n_\alpha \dots\rangle = \sqrt{n_\alpha} |n_1 \dots n_\alpha - 1 \dots\rangle, \quad (9.29)$$

analog zu (3.46). Speziell ist

$$a_\alpha^* a_\alpha |n_1, n_2, \dots\rangle = n_\alpha |n_1, n_2, \dots\rangle,$$

d.h. $a_\alpha^* a_\alpha$ liefert die Zahl der Anregungen (**Photonen**) der Eigenschwingung α . Aus (9.26) folgt

$$a_\alpha^* a_\alpha = \frac{1}{2\hbar\omega_\alpha} (p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 q_\alpha^2) - \frac{1}{2},$$

also

$$H = \sum_\alpha \hbar\omega_\alpha a_\alpha^* a_\alpha \quad (9.30)$$

unter Weglassung der **divergenten Nullpunktsenergie**

$$\sum_\alpha \frac{\hbar\omega_\alpha}{2} = \infty.$$

Dies entspricht einer Renormierung der Vakuum–Energie auf Null. Damit ist

$$H |n_1, n_2, \dots\rangle = \left(\sum_\alpha \hbar\omega_\alpha n_\alpha \right) |n_1, n_2, \dots\rangle. \quad (9.31)$$

Man erkennt darin die Lichtquantenhypothese (1.21) wieder.

Bemerkung. Im Fall komplexer Eigenschwingungen ist zur Quantisierung (9.24), die für selbstadjungierte Operatoren gedacht ist, auf die reellen, orthonormierten Eigenschwingungen $\sqrt{2}\text{Re } \vec{A}_\alpha$, $\sqrt{2}\text{Im } \vec{A}_\alpha$ auszuweichen (mit Koeffizienten $\sqrt{2}\text{Re } q_\alpha$, $-\sqrt{2}\text{Im } q_\alpha$). Es folgt (9.24), bis auf die letzte Gleichung, die durch

$$[p_\alpha, q_\beta] = \frac{\hbar}{i} \delta_{\alpha\beta}$$

zu ersetzen ist. Daraus folgt (9.25) für a_α wie in (9.26) und

$$a_\alpha^* = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_\alpha}} (\omega_\alpha q_{\bar{\alpha}} - ip_{\bar{\alpha}}) .$$

Insbesondere gilt (9.30).

9.3 Der Feldoperator

Wir gehen von möglicherweise komplexen Eigenschwingungen aus. Durch Einsetzen von

$$q_\alpha = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\alpha}} (a_\alpha + a_{\bar{\alpha}}^*)$$

in die klassische Entwicklung (9.17) zur Zeit $t = 0$ erhält man den **Feldoperator** im Schrödinger-Bild:

$$\vec{A}(\vec{x}) = \sum_\alpha \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\alpha}} (a_\alpha \vec{A}_\alpha(\vec{x}) + a_\alpha^* \overline{\vec{A}_\alpha(\vec{x})}) , \quad (9.32)$$

formal eine operatorwertige Funktion von $\vec{x} \in V$. Tatsächlich ist dieses Objekt singular, denn damit z.B.

$$\vec{A}(\vec{x})|0\rangle = \sum_\alpha \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\alpha}} \vec{A}_\alpha(\vec{x}) a_\alpha^* |0\rangle$$

ein Vektor im Fockraum ist, müsste

$$\sum_{i=1}^3 \|A_i(\vec{x})|0\rangle\|^2 = \sum_\alpha \frac{\hbar}{2\omega_\alpha} |\vec{A}_\alpha(\vec{x})|^2 < \infty$$

sein, was aber in den Beispielen offensichtlich nicht der Fall ist. (Das Feld erweist sich als eine operatorwertige Distribution in \vec{x} .) In der folgenden Anwendung (1. Ordnung Störungstheorie) wird sich diese Problematik allerdings nicht bemerkbar machen. Für den Feldoperator im Heisenberg-Bild ergibt sich:

$$\vec{A}(\vec{x}, t) \equiv e^{iHt/\hbar} \vec{A}(\vec{x}) e^{-iHt/\hbar} = \sum_\alpha \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\alpha}} (a_\alpha e^{-i\omega_\alpha t} \vec{A}_\alpha(\vec{x}) + a_\alpha^* e^{i\omega_\alpha t} \overline{\vec{A}_\alpha(\vec{x})}) . \quad (9.33)$$

Diese Formel gilt auch für das klassische Feld $\vec{A}(\vec{x}, t)$, wenn a_α und a_α^* analog zu (9.26) als *klassische*, konjugiert komplexe Amplituden definiert werden. Aufgrund von (9.20) erfüllen sie dann die Differentialgleichungen erster Ordnung:

$$\dot{a}_\alpha = -i\omega_\alpha a_\alpha , \quad \dot{a}_\alpha^* = +i\omega_\alpha a_\alpha^* .$$

Formal dieselben Gleichungen ergeben sich für die Heisenberg-Operatoren $a_\alpha(t)$ und $a_\alpha^*(t)$, so dass auch dann

$$a_\alpha(t) = e^{-i\omega_\alpha t} a_\alpha , \quad a_\alpha^*(t) = e^{+i\omega_\alpha t} a_\alpha^* . \quad (9.34)$$

9.4 Das Atom im Strahlungsfeld

Der Feldoperator (9.32) dient zur korrespondenzmässigen Einführung der Wechselwirkung geladener Teilchen mit dem quantisierten Strahlungsfeld nach dem Schema

$$\vec{p}_k \longrightarrow \vec{p}_k - \frac{e_k}{c} \vec{A}(\vec{x}_k) .$$

Ausgehend von einem Atommodell wie etwa (8.6) mit festem Kern an der Stelle $\vec{x}_0 = 0 \in V$ erhalten wir in der Dipolnäherung analog zu Abschnitt 8.2:

$$\begin{aligned} H &= H_{\text{Atom}} + H_{\text{Strahlung}} + H_1 \equiv H_0 + H_1 , \\ H_1 &= -\frac{1}{c} \vec{A}(0) \cdot \sum_{k=1}^N \frac{e_k}{m_k} \vec{p}_k = -\frac{1}{c} \vec{A}(0) \cdot \frac{i}{\hbar} [H_{\text{Atom}}, \vec{D}] \end{aligned} \quad (9.35)$$

auf dem Hilbertraum

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{Atom}} \otimes \mathcal{H}_{\text{Strahlung}} .$$

Dabei ist $H_{\text{Strahlung}}$ der Hamiltonoperator (9.30) des freien Strahlungsfeldes. Formal sind die Ausdrücke wie in (8.6); allerdings ist das klassische, äussere Feld $\vec{A}(\vec{x}, t)$ durch den quantenmechanischen, dynamischen Feldoperator $\vec{A}(\vec{x})$ aus (9.32) ersetzt. Wir betrachten nun Übergänge zwischen zwei stationären Zuständen von H_0 :

$$\begin{aligned} |\psi_0\rangle &= |\phi_0\rangle \otimes |n_1, n_2, \dots\rangle , & H_{\text{Atom}}|\phi_0\rangle &= \varepsilon_0|\phi_0\rangle , \\ |\psi_1\rangle &= |\phi_1\rangle \otimes |n'_1, n'_2, \dots\rangle , & H_{\text{Atom}}|\phi_1\rangle &= \varepsilon_1|\phi_1\rangle , \end{aligned}$$

mit $\varepsilon_0 \neq \varepsilon_1$ und folglich $\langle \phi_1 | \phi_0 \rangle = 0$, sowie Bestzungszahlen n_α , die sich auf die Moden (9.16) beziehen. Die zugehörigen Energien sind

$$E_0 = \varepsilon_0 + \sum_{\alpha} \hbar\omega_{\alpha} n_{\alpha} , \quad E_1 = \varepsilon_1 + \sum_{\alpha} \hbar\omega_{\alpha} n'_{\alpha} .$$

Das System sei anfänglich im Zustand $|\psi_0\rangle$. Die Strahlung soll zudem eine bestimmte Polarisation \vec{e} haben ($n_{\beta} = 0$ für $\beta = (\vec{k}, \vec{e}')$ mit $\vec{e}' \neq \vec{e}$); sowie durch eine spektrale Energiedichte $u(\omega)$ beschreibbar sein: $Vu(\omega)\Delta\omega \cong \hbar\omega_{\beta} n_{\beta} \Delta N$, ($\omega_{\beta} \in [\omega, \omega + \Delta\omega]$, $V \rightarrow \infty$), d.h.

$$\hbar\omega_{\beta} n_{\beta} \frac{1}{V} \frac{dN}{d\omega} \rightarrow u(\omega) . \quad (9.36)$$

Gesucht ist die Übergangsrates nach den Zuständen $|\psi_1\rangle$ mit festem $|\phi_1\rangle$ aber beliebigem $|n'_1, n'_2, \dots\rangle$. Für grosse V ist E_1 Teil eines Quasi-Kontinuums von Eigenwerten. Da $\vec{A}(0)$ die Photonenzahl nur um ± 1 verändert, ist $\langle \psi_1 | H_1 | \psi_0 \rangle \neq 0$ nur, falls

$$n'_{\beta} = \begin{cases} n_{\beta} - 1 , & \text{(Absorption)} \\ n_{\beta} + 1 , & \text{(Emission)} \end{cases}$$

für eine Mode β und $n'_{\alpha} = n_{\alpha}$, ($\alpha \neq \beta$). Dabei ist

$$E_1 - E_0 = \varepsilon_1 - \varepsilon_0 \mp \hbar\omega_{\beta} \equiv \hbar(\omega_{10} \mp \omega_{\beta}) . \quad (9.37)$$

Die beiden Fälle unterscheiden sich durch $\varepsilon_1 \gtrless \varepsilon_0$; in beiden ist das auftretende (vektorielle) atomare Matrixelement

$$\frac{i}{\hbar} \langle \phi_1 | [H_{\text{Atom}}, \vec{D}] | \phi_0 \rangle = i\omega_{10} \langle \phi_1 | \vec{D} | \phi_0 \rangle, \quad (9.38)$$

Absorption. Nach (9.32, 9.29) ist

$$\langle n_1, n_2, \dots, n_\beta - 1, \dots | \vec{A}(0) | n_1, n_2, \dots, n_\beta, \dots \rangle = \sqrt{\frac{\hbar n_\beta}{2\omega_\beta}} \vec{A}_\beta(0), \quad (9.39)$$

Zusammen mit (9.16) ist

$$|\langle \psi_1 | H_1 | \psi_0 \rangle|^2 = \frac{\omega_{10}^2}{c^2} \cdot \frac{\hbar n_\beta}{2\omega_\beta} \cdot \frac{4\pi c^2}{V} |\langle \phi_1 | \vec{D} \cdot \vec{e} | \phi_0 \rangle|^2 = \frac{2\pi}{V} \left(\frac{\omega_{10}}{\omega_\beta} \right)^2 \hbar \omega_\beta n_\beta |\langle \phi_1 | \vec{D} \cdot \vec{e} | \phi_0 \rangle|^2.$$

Mit (9.37) folgt die Zustandsdichte (8.21)

$$\rho(E_0) = \hbar^{-1} \frac{dN}{d\omega} \Big|_{\omega=\omega_{10}},$$

und dann mit (9.36) die Rate (8.20)

$$\Gamma_{\text{abs}} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2} u(\omega_{10}) |\langle \phi_1 | \vec{D} \cdot \vec{e} | \phi_0 \rangle|^2.$$

Das Ergebnis stimmt mit der klassischen Behandlung des elektromagnetischen Felds, Gl. (8.11), überein. Bezieht sich die spektrale Energiedichte hingegen auf unpolarisierte Strahlung, so folgt wie in (8.13)

$$\Gamma_{\text{abs}} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} u(\omega_{10}) |\langle \phi_1 | \vec{D} | \phi_0 \rangle|^2. \quad (9.40)$$

Emission. An die Stelle von (9.39) tritt nach (9.28)

$$\langle n_1, n_2, \dots, n_\beta + 1, \dots | \vec{A}(0) | n_1, n_2, \dots, n_\beta, \dots \rangle = \sqrt{\frac{\hbar(n_\beta + 1)}{2\omega_\beta}} \vec{A}_\beta(0).$$

Nebst (9.36) braucht man deshalb auch die aus (9.15) folgende Beziehung (unpolarisiert)

$$\hbar\omega_\beta \frac{1}{V} \frac{dN}{d\omega} \rightarrow \frac{\hbar\omega_{01}^3}{\pi^2 c^3}.$$

So ergibt sich statt (9.40):

$$\Gamma_{\text{em}} = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} \left(u(\omega_{01}) + \frac{\hbar\omega_{01}^3}{\pi^2 c^3} \right) |\langle \phi_1 | \vec{D} | \phi_0 \rangle|^2. \quad (9.41)$$

Das Ergebnis weicht diesmal von (8.13) ab. Neu sind angeregte Zustände $|\phi_0\rangle$ des Atoms auch für $u(\omega) \equiv 0$ (Vakuum) instabil: es gibt Übergänge in energetisch tiefere Zustände $|\phi_1\rangle$ unter **spontaner Emission** eines Photons:

$$\Gamma_{\text{sp em}} = \frac{4\omega_{01}^3}{3\hbar c^3} |\langle \phi_1 | \vec{D} | \phi_0 \rangle|^2.$$

Gl. (9.41) beinhaltet die Einsteinsche Beziehung (1.42).

Beispiel. Übergang $2p \rightarrow 1s$ beim H-Atom. Man findet $|\langle 1s | \vec{D} | 2p \rangle|^2 \cong 0.55 a_0^2 e^2$, (a_0 : Bohr-Radius), $\hbar\omega_{01} = (3/4)\text{Ry}$ und damit

$$\Gamma_{\text{sp em}} = \frac{4}{3} \cdot \frac{e^2}{\hbar c} \cdot \left(\frac{\omega_{01} a_0}{c} \right)^2 \omega_{01} \cdot 0.55 = \frac{3}{16} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^3 \omega_{01} \cdot 0.55 = 9.7 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$$

Dies führt auf eine Zerfallszeit $\Gamma_{\text{sp em}}^{-1} \approx 10^{-9} \text{ s}$ und zu einer Verbreiterung der Absorptionslinie ω_{01} durch spontane Zerfälle. Sie ist aber sehr klein:

$$\frac{\Gamma_{\text{sp em}}}{\omega_{01}} \approx 4 \cdot 10^{-8} .$$

10 Identische Teilchen

10.1 Die Permutationsgruppe

Permutationen σ von N Elementen sind bijektive Abbildungen auf der Menge $\{1, \dots, N\}$,

$$\sigma : i \mapsto \sigma(i), \quad (i = 1, \dots, N).$$

Sie bilden die Permutationsgruppe S_N , wobei das Produkt die Zusammensetzung ist. Das Neutralelement ist die identische Abbildung, id . Transpositionen, d.h. Vertauschungen zweier Elemente $i \neq j$, werden mit (ij) notiert. Sie erzeugen die Gruppe; ja bereits die Transpositionen benachbarter Elemente, $(ii+1)$, tun es.

Für gegebenes σ bezeichnet man als Inversion ein Paar $i < j$ mit $\sigma(i) > \sigma(j)$. Die **Parität** von σ , notiert $\text{sgn } \sigma = \pm 1$, ist die Parität der Anzahl Inversionen. Es gilt

$$\text{sgn } \tau\sigma = (\text{sgn } \tau)(\text{sgn } \sigma),$$

denn, verfolgt man ein Paar $i < j$ unter σ und anschliessend unter τ , so resultiert eine Inversion für $\tau\sigma$, genau dann falls das Paar ein, aber nicht zweimal invertiert wird. So ist die Anzahl Inversionen additiv modulo 2. Nebenbei ist $\text{sgn } (ij) = -1$.

Sei χ eine Funktion $S_N \rightarrow \mathbb{C}$ mit $\chi(\tau\sigma) = \chi(\tau)\chi(\sigma)$ und $\chi \not\equiv 0$. Dann ist entweder

$$\chi(\sigma) \equiv 1 \quad \text{oder} \quad \chi(\sigma) = \text{sgn } \sigma. \quad (10.1)$$

Denn: Aus $\sigma = \sigma \cdot \text{id}$ folgt $\chi(\sigma) = \chi(\sigma)\chi(\text{id})$, also $\chi(\text{id}) = 1$. Für eine Transposition (ij) ist $(ij)^2 = \text{id}$, also $\chi((ij)) = \pm 1$. Die Alternative (10.1) trifft so zumindest für jede Transposition (ij) einzeln zu; aber auch gemeinsam, da $\tau \cdot (ij) = (\tau(i)\tau(j)) \cdot \tau$. Sie vererbt sich dann auf alle σ . Eine Lesart von (10.1) ist übrigens: S_N hat (bis auf Äquivalenz) genau zwei 1-dimensionale Darstellungen. Als solche sind sie irreduzibel.

Sei \mathcal{H} ein abstrakter Hilbertraum (physikalisch: 1-Teilchen Hilbertraum). Nach bisheriger Auffassung wäre das Tensorprodukt

$$\otimes^N \mathcal{H} = \mathcal{H} \otimes \dots \otimes \mathcal{H} \quad (10.2)$$

der Hilbertraum der Zustände N identischer Teilchen. Auf $\otimes^N \mathcal{H}$ operiert die Gruppe $S_N \ni \sigma$ mittels

$$P_\sigma : \psi_1 \otimes \dots \otimes \psi_n \mapsto \psi_{\sigma^{-1}(1)} \otimes \dots \otimes \psi_{\sigma^{-1}(n)} \quad (10.3)$$

und Linearität. Es handelt sich um eine unitäre Darstellung:

$$P_{\text{id}} = \mathbf{1}, \quad P_\sigma P_\tau = P_{\sigma\tau}, \quad P_\sigma^* = P_{\sigma^{-1}}. \quad (10.4)$$

Beispiel. Teilchen mit Spin j , s. (7.60). Der 1-Teilchen Hilbertraum ist $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^{2j+1}$. Wir benutzen die verkürzte Notation

$$\begin{aligned} \langle \xi | \psi \rangle &= \psi(\xi), \quad \xi \equiv (\vec{x}, s), \quad \vec{x} \in \mathbb{R}^3, \quad s \in \{j, \dots, -j\}, \\ \langle \psi | \phi \rangle &= \int d\xi \bar{\psi}(\xi) \phi(\xi), \quad \int d\xi \dots = \sum_s \int d^3x \dots \end{aligned} \quad (10.5)$$

Entsprechend sind Zustände $|\psi\rangle \in \otimes^N \mathcal{H}$ durch Wellenfunktionen $\psi(\xi_1, \dots, \xi_N)$ gegeben. Dann ist

$$(P_\sigma \psi)(\xi_1, \dots, \xi_N) = \psi(\xi_{\sigma(1)}, \dots, \xi_{\sigma(N)}) . \quad (10.6)$$

Dies folgt aus (10.3), und zwar zunächst für reine Tensorprodukte $\psi = \prod_i^N \psi_i(\xi_i)$ dank der Substitution $i = \sigma(j)$, bei der $\psi_{\sigma^{-1}(i)}(\xi_i) = \psi_j(\xi_{\sigma(j)})$. Der Vergleich zeigt: Teilchen permutieren nach σ , Zustände nach σ^{-1} .

Der Ausdruck **identische Teilchen** bedeutet, dass die Teilchen der betrachteten Sorte *prinzipiell ununterscheidbar* sind: Es gibt keine Observable, welche den Zustand $P_\sigma|\psi\rangle$ vom Zustand $|\psi\rangle$ zu unterscheiden vermag. Die zulässigen Observablen A auf dem Raum (10.2) sind demnach charakterisiert durch die Bedingung

$$\langle P_\sigma \psi | A | P_\sigma \psi \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle$$

für alle σ , $|\psi\rangle$, also durch die Invarianz

$$P_\sigma^{-1} A P_\sigma = A \quad \text{d.h.} \quad [A, P_\sigma] = 0 , \quad (10.7)$$

für alle $\sigma \in S_N$. Abstrakte Beispiele sind Observablen der Form

$$A = \sum_{k=1}^N a_k , \quad \text{oder} \quad A = \sum_{1 \leq i < k \leq N} a_{ik} , \quad (10.8)$$

wobei alle $a_i = \mathbf{1} \otimes \dots \otimes a \otimes \dots \otimes \mathbf{1}$ (mit dem Faktor a an i -ter Stelle) durch *einen* 1-Teilchen-Operator a bestimmt sind; ebenso ist a_{ik} ein selber 2-Teilchenoperator wirkend auf dem Tensorprodukt der Faktoren i und k in (10.2). Konkreter sind sie im Rahmen des obigen Beispiels:

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \sum_{k=1}^N \vec{x}_k \wedge \vec{p}_k , & \vec{S} &= \sum_{k=1}^N \vec{S}_k , \\ H &= \sum_{k=1}^N \left(\frac{\vec{p}_k^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\vec{x}_k|} \right) + \sum_{1 \leq i < k \leq N} \frac{e^2}{|\vec{x}_i - \vec{x}_k|} . \end{aligned}$$

Die einzelnen Summanden sind hingegen nicht invariant, da $P_\sigma^{-1} a_i P_\sigma = a_{\sigma^{-1}(i)}$. Weitere Beispiele zu (10.7) sind die Anzahl Teilchen in $\Omega \subset \mathbb{R}^3$, nämlich $\sum_{k=1}^N P_\Omega(\vec{x}_k)$, und das Ereignis, dass mindestens ein Teilchen in Ω liegt, $P_{\tilde{\Omega}}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$, wobei $\tilde{\Omega} = \{(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \mid \vec{x}_i \in \Omega \text{ für ein } i\}$.

10.2 Das Pauli-Prinzip

Ganz allgemein sind Vektoren $|\psi\rangle$ und $\chi|\psi\rangle$, ($|\chi| = 1$) ununterscheidbar und definieren deshalb nach (3.3) ja auch den selben Zustand. In Umkehrung davon sei postuliert: Zustände $|\psi\rangle \in \otimes^N \mathcal{H}$ sind nur dann zulässig, falls

$$P_\sigma |\psi\rangle = \chi(\sigma) |\psi\rangle$$

für ein $|\chi(\sigma)| = 1$. Es folgt $\chi(\tau\sigma) = \chi(\tau)\chi(\sigma)$ und somit (10.1). In $\otimes^N \mathcal{H}$ betrachten wir folglich die Unterräume der total symmetrischen bzw. antisymmetrischen Zuständen:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_s^{(N)} &= \{|\psi\rangle \mid P_\sigma|\psi\rangle = |\psi\rangle, \forall \sigma \in S_N\}, \\ \mathcal{H}_a^{(N)} &= \{|\psi\rangle \mid P_\sigma|\psi\rangle = \text{sgn } \sigma|\psi\rangle, \forall \sigma \in S_N\}.\end{aligned}\tag{10.9}$$

Für Wellenfunktionen ist

$$\begin{aligned}|\psi\rangle \in \mathcal{H}_s^{(N)} &\iff \psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = \psi(\xi_{\sigma(1)}, \dots, \xi_{\sigma(N)}), \\ |\psi\rangle \in \mathcal{H}_a^{(N)} &\iff \psi(\xi_1, \dots, \xi_N) = (\text{sgn } \sigma)\psi(\xi_{\sigma(1)}, \dots, \xi_{\sigma(N)}).\end{aligned}$$

Die orthogonalen Projektoren auf $\mathcal{H}_s^{(N)}$, bzw. $\mathcal{H}_a^{(N)}$ sind die Operatoren auf $\otimes^N \mathcal{H}$

$$\mathcal{S} = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in S_N} P_\sigma, \quad \mathcal{A} = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma \in S_N} (\text{sgn } \sigma) P_\sigma.\tag{10.10}$$

Denn: \mathcal{S} lässt Vektoren aus $\mathcal{H}_s^{(N)}$ fest; ebenso bildet es Beliebige nach $\mathcal{H}_s^{(N)}$ ab, da $P_\sigma \mathcal{S} = \mathcal{S}$. Letzteres impliziert auch $\mathcal{S}^2 = \mathcal{S}$ und folgt selbst aus (10.4), wie auch $\mathcal{S}^* = \mathcal{S}$.

Nach (10.7) bildet jede Observable A diese Unterräume in sich ab. Dies gilt auch für die Bewegungsabbildung $\psi_0 \mapsto \psi_t$, da auch der Hamiltonoperator (10.7) erfüllen muss.

Das **Pauli-Prinzip** – in der Form des sogenannten **Spin-Statistik Zusammenhangs** – lautet:

Der Hilbertraum eines Systems von N identischen Teilchen vom Spin j ist nicht $\otimes^N \mathcal{H}$, sondern

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_s^{(N)} &\text{ falls } j \in \{0, 1, 2, \dots\} && \text{ (**Bosonen**)}, \\ \mathcal{H}_a^{(N)} &\text{ falls } j \in \{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots\} && \text{ (**Fermionen**)}.\end{aligned}$$

“Statistik” steht für die Unterscheidung Bosonen/Fermionen. (Der Grund der Wortwahl wird aus Kap. 15 erhellen.)

Bemerkungen 1. Das Pauli-Prinzip für Elektronen wurde von Pauli (1925) noch im Rahmen der Bohr-Sommerfeldschen Quantentheorie aufgestellt. Die wellenmechanische Fassung und die Verallgemeinerung auf Teilchen vom Spin j stammt von Dirac (1926) und Heisenberg (1926). Begründet werden kann der Zusammenhang erst im Rahmen der relativistischen Quantenfeldtheorie (Pauli 1940 für freie Felder, Jost 1957).

2. Für Systeme aus mehreren Teilchensorten gilt die entsprechende Symmetriebedingung bei Permutationen von Teilchen der selben Sorte.

3. Ein zusammengesetztes Teilchen ist, soweit seine Bestandteile nicht einzeln beobachtbar sind, ein Fermion, falls es eine ungerade Anzahl Fermionen enthält; und sonst ein Boson. Diese Regel ist konsistent mit dem Zusammenhang aufgrund der Clebsch-Gordan Reihe (7.33). Beispiel: Proton p , Neutron n und Elektron e sind Fermionen; ${}^3\text{He} = 2p + n + 2e$ ist ein Fermion, ${}^4\text{He} = 2p + 2n + 2e$ ein Boson.

10.3 Unabhängige Fermionen oder Bosonen

Als Beispiel betrachten wir Teilchen, etwa Elektronen, in einem Potential $V(\vec{x})$. Der 1-Teilchen Hamiltonoperator ist

$$h = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}) \quad \text{auf } \mathcal{H}.$$

N voneinander **unabhängige** identische Teilchen sind beschrieben durch

$$H = \sum_{k=1}^N \left(\frac{\vec{p}_k^2}{2m} + V(x_k) \right) \equiv \sum_{k=1}^N h_k \quad \text{auf } \mathcal{H}_a^{(N)}.$$

Hier wirkt h_k nur auf die Variablen des k -ten Teilchens, bzw. auf den k -ten Faktor im Tensorprodukt (10.2). Das Eigenwertproblem von h besitze in \mathcal{H} die Lösungen

$$h|\phi_\alpha\rangle = \varepsilon_\alpha|\phi_\alpha\rangle, \quad \langle\phi_\alpha|\phi_\beta\rangle = \delta_{\alpha\beta}.$$

Dabei steht α für irgendwelche Quantenzahlen der 1-Teilchenzustände. Für die folgende Betrachtung setzen wir $\alpha = 0, 1, 2, \dots$, mit der Ordnung

$$\varepsilon_0 \leq \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots$$

Im Hilbertraum $\otimes^N \mathcal{H}$ (d.h. ohne Pauli-Prinzip) hat das Eigenwertproblem von H die entsprechenden Lösungen:

$$\begin{aligned} H|\psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}\rangle &= E|\psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}\rangle, & E &= \varepsilon_{\alpha_1} + \dots + \varepsilon_{\alpha_N}, \\ |\psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}\rangle &= |\phi_{\alpha_1} \otimes \dots \otimes \phi_{\alpha_N}\rangle, \end{aligned}$$

bzw.

$$\psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \phi_{\alpha_1}(\xi_1) \cdots \phi_{\alpha_N}(\xi_N). \quad (10.11)$$

Fermionen: Durch Antisymmetrisierung dieser Produktzustände erhalten wir die dem Pauli-Prinzip genügenden Lösungen in $\mathcal{H}_a^{(N)}$:

$$\begin{aligned} |\psi_{\{\alpha_1 \dots \alpha_N\}}\rangle &= (N!)^{1/2} \mathcal{A}|\phi_{\alpha_1} \otimes \dots \otimes \phi_{\alpha_N}\rangle, \\ \psi_{\{\alpha_1 \dots \alpha_N\}}(\xi_1, \dots, \xi_N) &= (N!)^{-1/2} \sum_{\sigma \in S_N} (\text{sgn } \sigma) \phi_{\alpha_1}(\xi_{\sigma(1)}) \cdots \phi_{\alpha_N}(\xi_{\sigma(N)}) \end{aligned} \quad (10.12)$$

$$= (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_{\alpha_1}(\xi_1) & \cdots & \phi_{\alpha_N}(\xi_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_{\alpha_1}(\xi_N) & \cdots & \phi_{\alpha_N}(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (10.13)$$

(**Slater-Determinante**). Offensichtlich hängt dieser Zustand nur von der Menge $\{\alpha_1, \dots, \alpha_N\}$ ab – denn eine Permutation der α 's ändert höchstens das Vorzeichen. Ferner ist die Determinante nur dann $\neq 0$ wenn die α 's alle verschieden sind. Dann sind die Summanden in (10.12) paarweise orthogonale Einheitsvektoren, was den Normierungsfaktor $(N!)^{-1/2}$ erklärt. Leicht anders gesagt: In

$$\langle \mathcal{A}(\phi_{\alpha_1} \otimes \dots \otimes \phi_{\alpha_N}) | \mathcal{A}(\phi_{\alpha_1} \otimes \dots \otimes \phi_{\alpha_N}) \rangle = \langle \phi_{\alpha_1} \otimes \dots \otimes \phi_{\alpha_N} | \mathcal{A}(\phi_{\alpha_1} \otimes \dots \otimes \phi_{\alpha_N}) \rangle = \frac{1}{N!}$$

trägt nur $\sigma = \text{id}$ aus (10.10) bei. Statt durch $\{\alpha_1, \dots, \alpha_N\}$ beschreiben wir nun diese Zustände durch eine Folge (n_0, n_1, \dots) von **Besetzungszahlen**,

$$|\psi_{\{\alpha_1 \dots \alpha_N\}}\rangle \equiv |n_0, n_1, \dots\rangle : \quad (10.14)$$

n_α ist die Vielfachheit von α in $\{\alpha_1, \dots, \alpha_N\}$, also

$$n_\alpha \in \{0, 1\} \quad \text{und} \quad \sum_{\alpha} n_\alpha = N . \quad (10.15)$$

Im Fall **unabhängiger** Fermionen gilt also das Pauli-Prinzip in der ursprünglichen Fassung: *Jeder 1-Teilchenzustand kann höchstens einfach besetzt werden.* Mit der Bezeichnung $|\psi_{\{\alpha_1 \dots \alpha_N\}}\rangle \equiv |n_0, n_1, \dots\rangle$ ist nun:

$$H|n_0, n_1, \dots\rangle = E|n_0, n_1, \dots\rangle , \quad E = \sum_{\alpha} n_\alpha \varepsilon_\alpha . \quad (10.16)$$

Im Grundzustand ist E minimal unter der Bedingung $\sum n_\alpha = N$, also für die Besetzung $n_0 = n_1 = \dots = n_{N-1} = 1, n_\alpha = 0, (\alpha \geq N)$. Die Grundzustandsenergie ist

$$E_0 = \sum_{\alpha=0}^{N-1} \varepsilon_\alpha . \quad (10.17)$$

Die grösste 1-Teilchenenergie eines besetzten Zustands, ε_{N-1} , heisst **Fermi-Energie**.

Bosonen: Durch Symmetrisierung erhält man aus (10.11) die Eigenvektoren von H in $\otimes^N \mathcal{H}_s$:

$$\psi_{\{\alpha_1 \dots \alpha_N\}}(\xi_1, \dots, \xi_N) = (N!n_0!n_1!\dots)^{-1/2} \sum_{\sigma \in S_N} \phi_{\alpha_1}(\xi_{\sigma(1)}) \cdots \phi_{\alpha_N}(\xi_{\sigma(N)}) , \quad (10.18)$$

wobei jetzt in der Menge $\{\alpha_1, \dots, \alpha_N\}$ derselbe Index α *mehrfach* auftreten kann: die Besetzungszahlen in (10.14) sind hier

$$n_\alpha \in \{0, 1, 2, \dots\} , \quad \sum_{\alpha} n_\alpha = N . \quad (10.19)$$

Der Normierungsfaktor in (10.18) ergibt sich, weil die Summanden orthogonal oder gleich sind, und zwar zu je $n_0!n_1!\dots$. Dies ist nämlich die Anzahl Permutationen σ , die nur Teilchen in einem selben Zustand permutieren. Oder auch, weil in

$$\langle \phi_{\alpha_1} \otimes \cdots \otimes \phi_{\alpha_N} | \mathcal{S} | \phi_{\alpha_1} \otimes \cdots \otimes \phi_{\alpha_N} \rangle = \frac{n_0!n_1!\dots}{N!} .$$

und (10.10) nur die erwähnten σ beitragen.

Der Grundzustand entspricht der Besetzung $n_0 = N$ und $n_\alpha = 0$ für $\alpha > 0$, entsprechend der symmetrischen Wellenfunktion $\phi_0(\xi_1) \cdots \phi_0(\xi_N)$. Seine Energie ist

$$E_0 = N\varepsilon_0 . \quad (10.20)$$

Dies ist auch der tiefste Eigenwert von H in $\otimes^N \mathcal{H}$, d.h. ohne Berücksichtigung des Pauli-Prinzips.

Beispiel. Freie Teilchen in einem Gefäß vom Volumen V (Quantengas). Das Gefäß sei der Würfel $0 \leq x_i \leq L$ ($i = 1, 2, 3$). Bei der Randbedingung $\phi = 0$ sind die (nicht normierten) Eigenfunktionen eines freien Teilchens vom Spin j :

$$\phi_{\vec{k},\sigma}(\vec{x}, s) = \delta_{\sigma s} \prod_{i=1}^3 \sin(k_i x_i), \quad (\vec{x} \in V, s \in \{j, \dots, -j\}),$$

$$\vec{k} \in \mathbb{R}^3, \quad k_i = \frac{\pi}{L} \nu_i, \quad \nu_i \text{ ganz } > 0, \quad \sigma \in \{j, \dots, -j\}.$$

Die oben benützte Quantenzahl α für die 1-Teilchenzustände ist hier das Paar (\vec{k}, m) . Die 1-Teilchen Energie ist

$$\varepsilon_{\vec{k},m} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \sum_{i=1}^3 \nu_i^2,$$

mit dem minimalen Wert für $\nu_1 = \nu_2 = \nu_3 = 1$.

Bosonen: Daraus ergibt sich die Grundzustandsenergie von N Bosonen im Volumen $V = L^3$:

$$E_0 = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2m} N V^{-2/3}. \quad (10.21)$$

Insbesondere verschwindet die Energie pro Teilchen im Limes $V \rightarrow \infty$, und, falls dieser bei fester Teilchendichte N/V erfolgt, auch die pro Volumeneinheit:

$$\frac{E_0}{N} \rightarrow 0, \quad \frac{E_0}{V} \rightarrow 0, \quad (V \rightarrow \infty).$$

Fermionen: Auf jeden Gitterpunkt (k_1, k_2, k_3) entfallen $2j + 1$ 1-Teilchenzustände. Wegen $\varepsilon \sim \sum k_i^2$ ergibt sich der Grundzustand durch Besetzung aller Gitterpunkte im Oktanten $k_i > 0$ innerhalb einer Kugel (mit je $2j + 1$ Teilchen). Für $N \gg 1$ ist der Radius k_F dieser Kugel (Fermi-Wellenzahl) bestimmt durch

$$N = (2j + 1) \frac{1}{8} \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \cdot 4\pi \int_0^{k_F} dk k^2 = V \frac{2j + 1}{6\pi^2} k_F^3.$$

Also ist k_F durch die Dichte $n = N/V$ bestimmt,

$$k_F = \left(\frac{6\pi^2 n}{2j + 1}\right)^{1/3}, \quad (10.22)$$

und so ist die Fermi-Energie $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$. Die Energie des Grundzustandes ist

$$E_0 = (2j + 1) \frac{1}{8} \left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \cdot 4\pi \int_0^{k_F} dk k^2 \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = V \frac{\hbar^2}{2m} \frac{2j + 1}{6\pi^2} \frac{3}{5} k_F^5.$$

Daraus folgt:

$$\frac{E_0}{V} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{2j + 1}\right)^{2/3} \cdot \frac{3}{5} n^{5/3}, \quad (10.23)$$

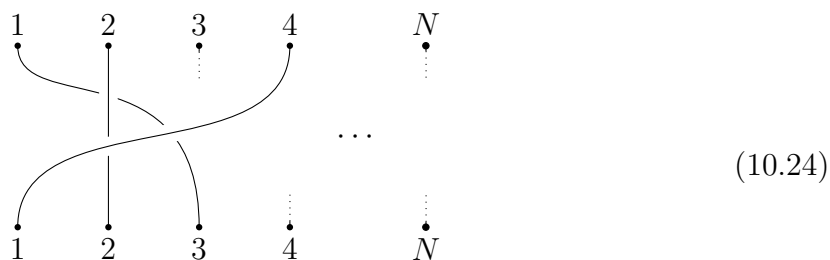
$$\frac{E_0}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_F.$$

Bemerkungen. 1. Das freie **Fermi-Gas** beschreibt ein Metall in grober Approximation, inklusive seines Grundzustandes.

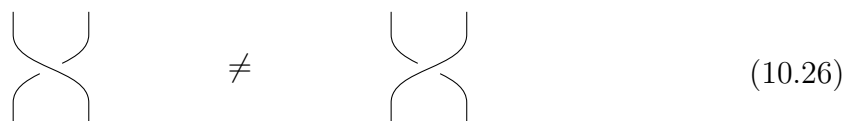
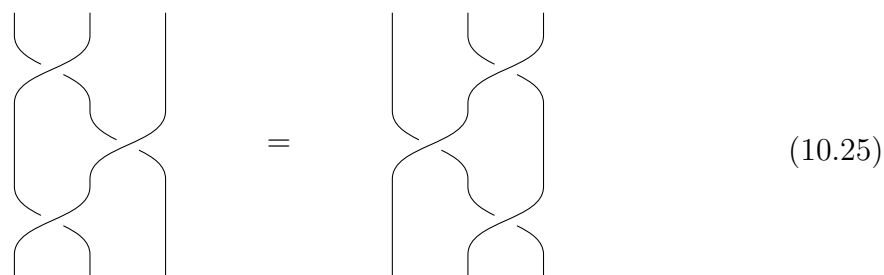
2. Die Wirkung des Pauli-Prinzips zeigt sich im Vergleich von (10.21) mit (10.23): Bei gleichem V und $N \gg 1$ ist die fermionische Grundzustandsenergie um rund einen Faktor $N^{2/3}$ grösser als die bosonische!

10.4 Die Zopfgruppe und die Anyonen

Zöpfe b aus N Strängen sind Diagramme der beispielhaften Form



Gemeint sind N stets nach oben verlaufende Kurven, die die Punkte $\{1, \dots, N\}$ bijektiv verbinden und die bis auf Überschneidungen eben sind. Zöpfe, die durch Deformationen auseinander hervorgehen, werden nicht unterschieden:



Sie bilden die **Zopfgruppe** B_N , wobei das Produkt $b'b''$ die Zusammensetzung ist (b' liegt über b''). Das Neutralelement, id , besteht aus lauter geraden Strängen; das inverse Element b^{-1} ist die Spiegelung von b an einer horizontalen Geraden. Elementare Zöpfe $b_i = [i, i+1]$ ($i = 1, \dots, N-1$) bestehen aus geraden Strängen, ausser zweien: $i \rightarrow i+1$, der eine Überführung von $i+1 \rightarrow i$ bildet. Sie erzeugen die Gruppe.

Sei χ eine Funktion $B_N \rightarrow U(1) = \{z \in \mathbb{C} \mid |z| = 1\}$ mit $\chi(b'b'') = \chi(b')\chi(b'')$. Dann gibt es ein $\alpha \in \mathbb{R} \pmod{2\pi}$ so, dass

$$\chi(b) = e^{i\alpha} \tag{10.27}$$

für alle elementaren Zöpfe b . Umgekehrt begründet Gl. (10.27) bereits eine solche Funktion χ .

Denn: aus Fig. (10.25) mit Strängen $i, i+1, i+2$ folgt $b_i b_{i+1} b_i = b_{i+1} b_i b_{i+1}$ ($i = 1, \dots, N-2$), und daraus $\chi(b_i) = \chi(b_{i+1})$. Die Umkehrung folgt daraus, dass nebst

der erwähnten Relation $b_i b_j = b_j b_i$, ($|i - j| \geq 2$) die Einzige weitere ist. Anders gesagt: Die 1-dimensionalen unitären Darstellungen der Gruppe B_N sind (bis auf Äquivalenz) parametrisiert durch $\alpha \in \mathbb{R} \bmod 2\pi$ und durch (10.27) bestimmt.

Jedem Zopf ist auf offensichtliche Weise eine Permutation zugeordnet, $B_N \rightarrow S_N$, $b \mapsto \sigma$. Die Abbildung ist zwar surjektiv, aber nicht injektiv, da $[i, i + 1], [i, i + 1]^{-1} \mapsto (i, i + 1)$, vgl. (10.26). Sie induziert ferner eine Weitere, $\tilde{\chi} \rightarrow \chi$, von Darstellungen der S_N nach solchen der B_N , und zwar $\chi(b) := \tilde{\chi}(\sigma)$. Die zweite Abbildung ist folglich injektiv, so dass die ersteren Darstellungen als Spezialfälle der letzteren aufgefasst werden können. Es gilt $(i, i + 1)^2 = \text{id}$, aber $[i, i + 1]^2 \neq \text{id}$. Dies steht im Einklang damit, dass in (10.1) nur $\alpha = 0, \pi$ vorkommen.

Weiter benötigen wir die (erste) **Homotopiegruppe** eines (topologischen) Raums $M \ni x_0$, wobei x_0 ein ausgezeichneter Punkt ist. Schleifen in x_0 sind stetige, orientierte Kurven in M , die dort beginnen und enden. Solche, die durch Deformation in M auseinander hervorgehen, heissen homotop zueinander und werden nicht unterschieden. Dann ist

$$\pi_1(M, x_0) = \{\gamma \mid \text{Schleifen in } x_0\} . \quad (10.28)$$

Die Menge ist eine Gruppe, wobei das Produkt durch die Zusammensetzung der Kurven gegeben ist. Neutralelement und inverses Element sind evident. Falls M zusammenhängend ist, so ist $\pi_1(M, x_0) \cong \pi_1(M, x'_0)$, notiert als $\pi_1(M)$. Die Eigenschaft “ M einfach zusammenhängend” ist gleichbedeutend mit “ $\pi_1(M)$ trivial”.

Die Behandlung identischer Teilchen aus Abschnitt 10.1 verlangt, dass Eigenschaften unabhängig von der Nummerierung der Teilchen zu sein haben. Einzuwenden ist, dass bereits die Möglichkeit einer intrinsischen (wenn auch willkürlichen) Nummerierung der Ununterscheidbarkeit zuwiderläuft. Möglich bleibt indessen eine Unterscheidung der Teilchen durch extrinsische Eigenschaften, etwa durch ihren Ort. Dann hat aber dieser explizit in die Behandlung einzufließen (Leinaas, Myrheim 1977).

Klassische Konfigurationen von N identischen Teilchen in \mathbb{R}^d sind Teilmengen $x \subset \mathbb{R}^d$, die aus N Elementen bestehen, wobei Wiederholungen erlaubt sind; ihr Raum sei als M notiert. (Diese Auffassung löst das Rätsel des Gibbs’schen Paradoxons, s. Theorie der Wärme). Konfigurationen $x \in \Delta$,

$$\Delta = \{x \mid x \text{ hat Wiederholungen}\} \subset M ,$$

verunmöglichen es, Teilchen auch nur extrinsisch zu unterscheiden. Wir betrachten die Differenzmenge

$$M_0 = M \setminus \Delta ,$$

so dass $x \in M_0$ keine Koinzidenzen mehr aufweist. Beachte, dass M_0 für alle $d \geq 1$ zusammenhängend ist, aber nur für $d = 1$ auch einfach zusammenhängend. Um jeden Punkt $x_0 \in M_0$ kann lokal eine Karte K eingeführt werden: Es gibt eine Umgebung $x_0 \in U \subset M_0$ und eine bijektive Abbildung

$$U \ni x \leftrightarrow (\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \in K \subset \mathbb{R}^{dN} .$$

Sie entsteht etwa indem man die Teilchen in x so nummeriert, dass $\vec{e} \cdot \vec{x}_1 < \dots < \vec{e} \cdot \vec{x}_N$ für eine passende Richtung \vec{e} . Eine solche findet sich lokal immer. Die Willkür der Nummerierung ist somit die Willkür der Karte.

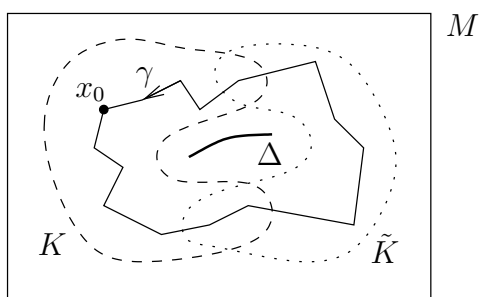
Ein quantenmechanischer Zustand $|\psi\rangle$, der in U lokalisiert ist, ist dargestellt als

$$|\psi\rangle = \int_K dx_1 \dots dx_N \psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) |\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N\rangle :$$

Zwar hängt $|\psi\rangle$ nicht von der Karte ab, wohl aber $\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$ und $|\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N\rangle$. Sei γ eine Schleife in M_0 (z.B. ein Polygonzug, falls zweckmässig), die in x_0 basiert ist:



Diesem entlang soll $|\psi\rangle$ “parallel transportiert” werden. Am besten liesse sich dies mittels Faserbündeln erklären und in Ermangelung derer wie folgt.



In einer Karte sind die Teilchen unterscheidbar, $\psi(\cdot) \in L^2(\mathbb{R}^d)^{\otimes N}$. Eine Translation der Teilchen um $(\vec{\delta}_1, \dots, \vec{\delta}_N)$ ist gegeben durch $\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \mapsto \psi(\vec{x}_1 - \vec{\delta}_1, \dots, \vec{x}_N - \vec{\delta}_N)$. Allerdings kann γ i.A. nicht durch eine einzige Karte abgedeckt werden. Folglich sind zwischen den Zügen von γ allenfalls Kartenwechsel $(K, \vec{x}_i, \psi) \rightarrow (\tilde{K}, \tilde{x}_i, \tilde{\psi})$ einzulegen:

$$\begin{aligned} \vec{x}_i &= \tilde{x}_{\tau(i)} , \\ \tilde{\psi}(\tilde{x}_1, \dots, \tilde{x}_N) &= z\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = z\psi(\tilde{x}_{\tau(1)}, \dots, \tilde{x}_{\tau(N)}) \end{aligned}$$

mit geeigneten $\tau \in S_N$, $z \in U(1)$. Diese Grössen sind i.A. für jede Zusammenhangskomponente von $K \cap \tilde{K}$ andere.

Das Ergebnis bei vollzogener Schleife ist

$$|\psi\rangle \mapsto \chi(\gamma)|\psi\rangle ,$$

wobei die Phase $\chi(\gamma) \in U(1)$ (i.A. $\chi(\gamma) \neq 1$) nur von $\gamma \in \pi_1(M_0)$ abhängt, da die Translationen lokal (aber nicht global) kommutieren. Zusammenfassend: Identische Teilchen begründen vorab eine 1-dimensionale Darstellung der Homotopiegruppe,

$$\chi: \pi_1(M_0) \rightarrow U(1) , \quad \gamma \mapsto \chi(\gamma) .$$

Nun wird endlich die Rolle der Dimension des Raums \mathbb{R}^d ersichtlich:

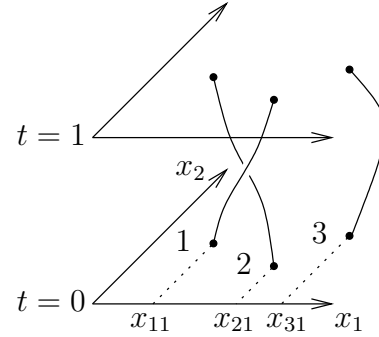
$$\begin{aligned} \pi_1(M_0) &\cong S_N , & (d \geq 3) , \\ \pi_1(M_0) &\cong B_N , & (d = 2) , \end{aligned} \tag{10.29}$$

wie weiter unten gezeigt. Im ersten Fall sind identische Teilchen Bosonen oder Fermionen. In $d = 2$ sind sie hingegen **Anyonen**, charakterisiert durch die Darstellung (10.27) mit $\alpha \in \mathbb{R} \bmod 2\pi$.

Beweis von (10.29). Eine Schleife γ induziert bei gegebener Karte eine Permutation σ , indem die Nummerierung längs γ fortgesetzt wird, und so einen (surjektiven) Homomorphismus

$$\pi_1(M_0) \rightarrow S_N, \quad \gamma \mapsto \sigma. \quad (10.30)$$

Wird die Schleife etwa durch $t \in [0, 1]$ parametrisiert, so steht sie für N "Weltlinien" in $[0, 1] \times \mathbb{R}^d$, welche je die beiden festen Punkte $(0, \vec{x}_i)$ und $(1, \vec{x}_{\sigma(i)})$, ($i = 1, \dots, N$) miteinander verbinden (s. Figur für $N = 3$, $d = 2$).



Für $d + 1 \geq 4$ kann die eine Weltlinie die Deformation einer anderen ebenso wenig behindern, wie ein Punkt in $d \geq 3$ die einer Linie mit festen Endpunkten. Also sind die Schleifen γ_1 und γ_2 homotop, sobald $\sigma(\gamma_1) = \sigma(\gamma_2)$. Damit ist (10.30) ein Isomorphismus.

Für $d = 2$ ist hingegen $\pi_1(M_0) \cong B_N$, denn: Ist γ ein Schleife in M_0 , so betrachte die Weltlinien der Teilchen (z.B. anfänglich $x_{11} < \dots < x_{N1}$). Die Projektion (in 2-Richtung) liefert einen Zopf b , s. Fig. (10.24). Die Zuordnung $\gamma \mapsto b$ ist injektiv, also $\pi_1(M_0) \cong B_N$. \square

Invertiert man die Orientierung der Ebene, bzw. der 2-Achse, so wird b durch den Zopf \bar{b} mit invertierten Überschneidungen ersetzt. Da $\overline{[i, i+1]} = [i, i+1]^{-1}$, entspricht dem $\alpha \rightarrow -\alpha$. In diesem Sinne ist der Parameterbereich der Anyonen auch bloss $\alpha \in [0, \pi]$.

Bemerkung. Beim fraktionären Quanten-Hall-Effekt, auf den hier nicht näher eingegangen werden kann ($d = 2$), beträgt die Hall-Leitfähigkeit im Grundzustand

$$\sigma_H = \frac{e^2}{2\pi\hbar} \nu$$

mit $\nu \in \mathbb{Q}$ einer rationalen Zahl. Für $\nu = 1/m$, (m ganz) sind die Anregungen anyonische Quasi-Teilchen mit $\alpha = \pi\nu$ (Laughlin, Halperin, Wilczek).

11 Das Thomas–Fermi Atom

11.1 Das Atommodell

Einheiten: für Elektronen setzen wir

$$\frac{\hbar^2}{2m} = |e| = 1. \quad (11.1)$$

Die Einheiten von Länge und Energie sind dann:

$$\frac{1}{2} \text{Bohr-Radius} = \frac{\hbar^2}{2me^2} = 1, \quad 4 \text{ Rydberg} = \frac{2me^4}{\hbar^2} = 1.$$

Das Atom (oder Ion) besteht aus einem festen Kern der Ladung Z bei $\vec{x} = 0$ und einer Hülle aus N Elektronen, die als geladenes Fermi–Gas der Teilchendichte $n(\vec{x})$ aufgefasst wird (Thomas, Fermi 1927). Die gesuchte Dichte $n(\vec{x})$ soll die Energie

$$E[n] = \int d^3x \gamma \frac{3}{5} n(\vec{x})^{5/3} - \int d^3x n(\vec{x}) \frac{Z}{|\vec{x}|} + \frac{1}{2} \int d^3x d^3y \frac{n(\vec{x})n(\vec{y})}{|\vec{x} - \vec{y}|}, \quad (\gamma = (3\pi^2)^{2/3}) \quad (11.2)$$

minimieren unter den Nebenbedingungen

$$n(\vec{x}) \geq 0, \quad \int d^3x n(\vec{x}) = N. \quad (11.3)$$

Der letzte Term in (11.2) beschreibt die **elektrostatische Energie** der Wechselwirkung zwischen den Elektronen in der Näherung, dass die Dichten bei \vec{x} und \vec{y} unkorreliert sind. Der mittlere Term beschreibt die Anziehung zum Kern exakt. Der erste Term in (11.2) beschreibt die **kinetische Energie** der Elektronen und folgt aus (10.23) unter der Näherung, dass der dort gefundene Zusammenhang zwischen (kinetischer) Energiedichte und Teilchendichte auch *lokal* gilt. Das Thomas–Fermi Modell beschreibt also nur den Grundzustand, und dabei geht über (10.23) das Pauli–Prinzip wesentlich ein.

11.2 Die Thomas–Fermi Gleichung

Die Menge der Dichten (11.3) ist konvex, und auf dieser Menge ist das Thomas–Fermi Funktional $E[n]$ strikt konvex:

$$E[\alpha_1 n_1 + \alpha_2 n_2] < \alpha_1 E[n_1] + \alpha_2 E[n_2] \quad (11.4)$$

für $n_1 \neq n_2$, $\alpha_i > 0$, $\alpha_1 + \alpha_2 = 1$.

Beweis. Der erste Term (11.2) ist strikt konvex, da $n \mapsto n^{5/3}$ es ist für $n \geq 0$; der letzte wegen

$$\sum_{i=1}^2 \alpha_i n_i(\vec{x}) n_i(\vec{y}) - \sum_{i=1}^2 \alpha_i n_i(\vec{x}) \sum_{i=1}^2 \alpha_i n_i(\vec{y}) = \alpha_1 \alpha_2 (n_1(\vec{x}) - n_2(\vec{x})) (n_1(\vec{y}) - n_2(\vec{y})),$$

zusammen mit (6.23).

Es gibt daher höchstens *eine* minimierende Dichte $n(\vec{x})$, bestimmt durch

$$\begin{aligned} \delta E &\equiv \left. \frac{d}{dt} E[n + t\delta n] \right|_{t=0} \\ &= \int d^3x \delta n(\vec{x}) \left(\gamma n(\vec{x})^{2/3} - \frac{Z}{|\vec{x}|} + \int d^3y \frac{n(\vec{y})}{|\vec{x} - \vec{y}|} \right) \geq 0 \end{aligned} \quad (11.5)$$

für alle mit (11.3) verträglichen Variationen $\delta n(\vec{x})$:

$$\delta n(\vec{x}) \geq 0 \quad \text{falls } n(\vec{x}) = 0, \quad \int d^3x \delta n(\vec{x}) = 0. \quad (11.6)$$

Anschaulich: eine konvexe Funktion $E(n)$ auf $0 \leq n < \infty$ kann ein Minimum im Innern dieses Gebietes haben ($E'(n) = 0$) oder auf dem Rand bei $n = 0$ ($E'(0) \geq 0$). Wählen wir zuerst $\delta n(\vec{x})$ mit Träger im Gebiet $n(\vec{x}) > 0$ so ist nur die zweite der Bedingungen (11.6) relevant und die Integrationen über d^3x können entsprechend eingeschränkt werden. In diesem Gebiet ist also

$$\gamma n(\vec{x})^{2/3} + \Phi(\vec{x}) = \text{konst} \equiv \mu, \quad (11.7)$$

wobei μ der Lagrangesche Multiplikator zur verbleibenden Nebenbedingung ist, und

$$\Phi(\vec{x}) \equiv -\frac{Z}{|\vec{x}|} + \int d^3y \frac{n(\vec{y})}{|\vec{x} - \vec{y}|} \quad (11.8)$$

die potentielle Energie eines Elektrons im Feld des Atoms. Damit und unter Berücksichtigung von (11.6) schreibt sich (11.5) wieder allgemein als

$$\begin{aligned} \delta E &= \int_{n(\vec{x}) > 0} d^3x \delta n(\vec{x}) \mu + \int_{n(\vec{x}) = 0} d^3x \delta n(\vec{x}) \Phi(\vec{x}) \\ &= - \int_{n(\vec{x}) = 0} d^3x \delta n(\vec{x}) (\mu - \Phi(\vec{x})) \geq 0. \end{aligned}$$

Im Gebiet des letzten Integral ist die Variation nun beliebig bis auf $\delta n(\vec{x}) \geq 0$, also ist dort $\mu - \Phi(\vec{x}) \leq 0$. Insgesamt gilt also die **Thomas–Fermi Gleichung**

$$\gamma n(\vec{x})^{2/3} = (\mu - \Phi(\vec{x}))_+, \quad (11.9)$$

wobei $t_+ = \max(t, 0)$ der positive Teil von $t \in \mathbb{R}$ ist. Dies ist die notwendige und hinreichende Bedingung für die minimierende Dichte $n(\vec{x})$. Der vorerst unbekannte ‘‘Lagrange-sche Multiplikator’’ μ ergibt sich aus der Nebenbedingung $\int d^3x n(\vec{x}) = N$. Ohne Bezug auf das Funktional zu nehmen, können die beiden Gleichungen (11.8, 11.9) wie folgt begründet werden: Bei Fermi–Energie μ ist die maximale kinetische Energie eines Elektrons im Feld (11.8) durch $(\mu - \Phi(\vec{x}))_+$ gegeben. Ihr entspricht nach (10.22) die Dichte (11.9). Das Gleichungspaar drückt so die *Selbstkonsistenz* der Dichte $n(\vec{x})$ aus.

Wir zeigen nun, dass (11.9) für $N \leq Z$ eine sphärisch–symmetrische Lösung besitzt, was wegen der Eindeutigkeit genügt. Ansatz:

$$(\mu - \Phi(r))_+ = \frac{Z}{r} \chi(r) \quad (11.10)$$

mit $\chi(r) \geq 0$ und $\chi(0) = 1$, weil $\Phi(r)$ für $r \rightarrow 0$ die Coulomb-Singularität $-Z/r$ haben muss. (Für $\mu=0$ kann $\chi(r)$ als die Abschirmung des Coulomb-Potentials angesehen werden.) Aus der Poisson-Gleichung $-\Delta\Phi(\vec{x}) = -4\pi Z\delta(\vec{x}) + 4\pi n(\vec{x})$ folgt für $r > 0$

$$n(r) = -\frac{\Delta\Phi(r)}{4\pi} = \frac{Z}{4\pi r}\chi''(r) \quad (11.11)$$

solange $\chi(r) > 0$, und damit aus (11.9) die Thomas-Fermi Differentialgleichung

$$\chi''(r) = \frac{4}{3\pi}Z^{1/2}r^{-1/2}\chi(r)^{3/2}. \quad (11.12)$$

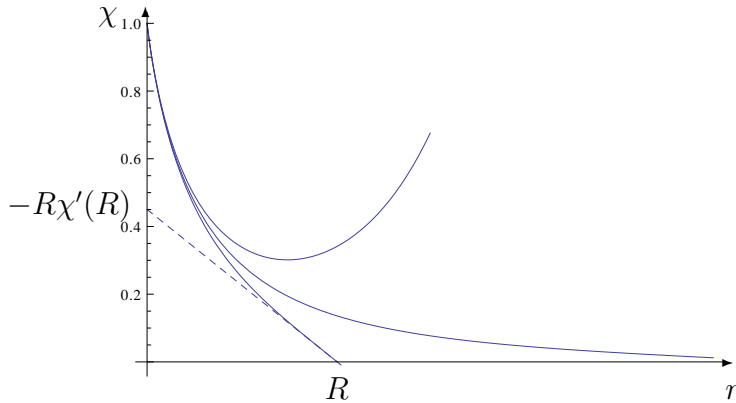
Fasst man χ auf als Funktion der skalierten Variablen

$$\xi = \left(\frac{4}{3\pi}\right)^{2/3}Z^{1/3}r$$

so nimmt diese Gleichung eine von Z unabhängige Form an:

$$\chi''(\xi) = \xi^{-1/2}\chi(\xi)^{3/2}. \quad (11.13)$$

Der typische Radius von Atomen ist deshalb fest auf der ξ -Skala, d.h. $\sim Z^{-1/3}$ auf der r -Skala. Die Lösungen der TF-Differentialgleichung mit $\chi(0) = 1$ sind durch $\chi'(0)$ parametrisiert. Sie sind konvex und definiert soweit $\chi(r) > 0$. In (11.10) sind sie dann gegebenenfalls durch $\chi(r) = 0$ fortgesetzt.



Brauchbar sind nur Lösungen $\chi(r)$ mit einer Nullstelle, $\chi(R) = 0$, oder mit $\chi(r) \rightarrow 0$ für $r \rightarrow \infty$. Alle anderen divergieren für $r \rightarrow \infty$ (folglich $N = \infty$). Im ersten Fall ist $\chi'(R) < 0$, denn $\chi'(R) = 0$ würde $\chi \equiv 0$ implizieren.

11.3 Positive Ionen

Für hinreichend negatives $\chi'(0)$ hat $\chi(r)$ eine Nullstelle R , die als Funktion dieser Ableitung das Intervall $R \in (0, \infty)$ durchläuft. Dann ist nach (11.11):

$$N = Z \int_0^R dr r\chi''(r) = Z(r\chi' - \chi)\Big|_0^R = ZR\chi'(R) + Z,$$

also

$$\chi(R) = 0, \quad R\chi'(R) = \frac{N-Z}{Z} < 0 : \quad (11.14)$$

Die Lösung beschreibt ein positives Ion ($0 < N < Z$). Umgekehrt gibt es für jedes solche Ion eine entsprechende Lösung $\chi = \chi_R$, denn es gilt $R\chi'_R(R) \rightarrow 0$, ($R \rightarrow \infty$). Dies folgt über die Konvexität (s. Figur) aus

$$\chi_\infty(r) \geq \chi_R(r) \geq \chi_R(R) + \chi'_R(R)(r-R) = -R\chi'_R(R)\left(1 - \frac{r}{R}\right), \quad (r \leq R)$$

im Limes $R \rightarrow \infty$ bei festem $r/R < 1$. Wegen $n(r) = 0$, ($r \geq R$) ist nach (11.7) $\mu = \Phi(R)$, andererseits $\Phi(r) = -(Z-N)/r$ für $r \geq R$ nach (11.8). Insbesondere ist $\mu < 0$. Das elektrische Potential des Ions ist somit:

$$-\Phi(r) = \begin{cases} \frac{Z-N}{R} + \frac{Z}{r}\chi(r), & (r \leq R), \\ \frac{Z-N}{r}, & (r \geq R). \end{cases} \quad (11.15)$$

11.4 Das neutrale Atom

Für $N \rightarrow Z$ wandert $R \rightarrow \infty$: man erhält die "neutrale" Lösung $\chi(r)$, die überall > 0 ist und im ∞ verschwindet. Tatsächlich besitzt (11.13) eine explizite Lösung

$$f(\xi) = 144\xi^{-3}. \quad (11.16)$$

Diese erfüllt zwar nicht $f(0) = 1$, ist aber eine obere Schranke für jede beschränkte Lösung $\chi(\xi)$ (ohne Beweis). Für die neutrale Lösung $\chi(\xi)$ ist numerisch:

$$\frac{d\chi}{d\xi}(0) = -1.588\dots \quad (11.17)$$

Ferner ist $\Phi(r) \rightarrow 0$ für $r \rightarrow \infty$, also nach (11.7) $\mu = 0$. Aus (11.5) folgt damit

$$\delta E = \int d^3x \delta n(\vec{x}) (\gamma n(\vec{x})^{2/3} + \Phi(\vec{x})) = 0 \quad (11.18)$$

für beliebige Variationen der neutralen Dichte $n(\vec{x})$. Dies nutzen wir aus zur Berechnung der Energie des neutralen Atoms. Wir schreiben

$$E[n] = T[n] - V[n] + D[n],$$

wobei T , V , D der Reihe nach die Integrale in (11.2) bezeichnen. Es sei nun n die neutrale Dichte und

$$\begin{aligned} n_t(r) &\equiv t n(r), \quad (t \geq 0), \\ E[n_t] &= t^{5/3} T[n] - t V[n] + t^2 D[n]. \end{aligned}$$

Nach (11.18) gilt

$$0 = \frac{d}{dt} E[n_t] \Big|_{t=1} = \frac{5}{3} T[n] - V[n] + 2D[n]. \quad (11.19)$$

Analog findet man für $n_t \equiv t^3 n(tr)$:

$$0 = \frac{d}{dt} E[n_t] \Big|_{t=1} = 2T[n] - V[n] + D[n] , \quad (11.20)$$

und aus diesen beiden Gleichungen das Verhältnis

$$T : V : D = 3 : 7 : 1 \quad (11.21)$$

für das neutrale Atom. Am einfachsten berechnet sich

$$\begin{aligned} V &= Z 4\pi \int_0^\infty dr r n(r) = Z^2 \int_0^\infty dr \chi''(r) = -Z^2 \chi'(0) \\ &= -Z^{7/3} \left(\frac{4}{3\pi} \right)^{2/3} \frac{d\chi}{d\xi}(0) . \end{aligned}$$

Aus (11.21) und mit dem Zahlenwert (11.17) ergibt sich so die Energie des neutralen Atoms der Kernladung Z (in Einheiten 4 Rydberg):

$$E_{\text{TF}}(Z) = -\frac{3}{7}V = Z^{7/3} \frac{3}{7} \left(\frac{4}{3\pi} \right)^{2/3} \frac{d\chi}{d\xi}(0) = -0.3844 Z^{7/3} . \quad (11.22)$$

Bemerkungen. 1. Keine Lösung von (11.12) mit $N < \infty$ entspricht einem negativen Ion $N > Z$. Eine Ladung Ze schirmt den Kern gegen (weit) aussen elektrostatisch ab. Genauer: Das Funktional $E[n]$ ist dann zwar immer noch nach unten beschränkt, hat aber keinen Minimierer n mehr. Bei einer minimierenden Folge von Dichten n wandert die Überschussladung $N - Z$ ins räumliche Unendliche ab.

2. Die TF-Theorie beschreibt die quantenmechanische Grundzustandsenergie E_0 asymptotisch korrekt (Lieb, Simon 1977): Für neutrale Atome ($N = Z$) gilt (vgl. (11.22))

$$E_0(Z) = E_{\text{TF}}(Z)(1 + O(Z^{-1/3})) , \quad (Z \rightarrow \infty) .$$

3. Es gibt viele Varianten der Thomas-Fermi Theorie, z.B. die von Dirac:

$$E_{\text{TFD}}[n] = E_{\text{TF}}[n] - \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int d^3x \frac{3}{4} n(\vec{x})^{4/3} . \quad (11.23)$$

Der zusätzliche Austauschterm soll die in $D[n]$ vernachlässigten Korrelationen teilweise berücksichtigen. Er wird in Abs. 14.7 begründet. Nachteilig ist, dass das Funktional nicht mehr konvex ist.

12 Die Hartree–Fock Näherung

(Hartree 1928, Fock, Slater 1935) Die HF–Approximation spielt eine wichtige Rolle in der Atom– und Molekülphysik.

12.1 Das Atommodell

In Einheiten $\hbar = 2m = e = 1$ ist

$$H = \sum_{k=1}^N \left(\vec{p}_k^2 - \frac{Z}{|\vec{x}_k|} \right) + \sum_{i<j}^{1\dots N} \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|} \quad \text{auf } \mathcal{H}_a^{(N)}. \quad (12.1)$$

Es lässt sich zeigen, dass H für $N \leq Z$ ein Spektrum $\sigma(H)$ folgender Art besitzt:



$\sigma(H)$ besteht aus einem Kontinuum $[\Sigma, \infty)$ ($\Sigma =$ Grundzustandsenergie des Ions mit $N-1$ Elektronen), und unterhalb davon aus ∞ vielen Eigenwerten endlicher Vielfachheit, die sich nur bei Σ häufen. Insbesondere besitzt H einen Grundzustand der Energie

$$E_0 = \min_{\psi} \langle \psi | H | \psi \rangle, \quad (12.2)$$

wobei das Minimierende ψ nicht eindeutig sein muss (Entartung).

12.2 Die Hartree–Fock Näherung

Das Ziel ist eine approximative Bestimmung von E_0 und eines Grundzustandes ψ . Dazu wird (12.2) ersetzt durch

$$E_{\text{HF}} = \min_{\psi=SD} \langle \psi | H | \psi \rangle, \quad (12.3)$$

wobei das Minimum über alle Slater–Determinanten

$$|\psi\rangle = (N!)^{1/2} \mathcal{A} |\phi_1 \otimes \dots \otimes \phi_N\rangle =: SD(\phi_1, \dots, \phi_N) \quad (12.4)$$

von N orthonormierten 1–Teilchenzuständen $\phi_\alpha \in \mathcal{H}$ (Orbitale) zu nehmen ist. Beachte, dass nicht jeder Zustand aus $\mathcal{H}_a^{(N)}$ eine Slater–Determinante ist, so wenig wie jeder Vektor aus $\otimes^N \mathcal{H}$ ein reiner Tensor $|\phi_1 \otimes \dots \otimes \phi_N\rangle$ ist. Sicher ist also

$$E_0 \leq E_{\text{HF}},$$

und hoffentlich $E_{\text{HF}} \approx E_0$ in guter Näherung. Für $N \leq Z$ ist wieder bekannt, dass das Minimum (12.3) tatsächlich existiert, wobei die minimierende Slater–Determinante ψ nicht eindeutig zu sein braucht. Nicht eindeutig sind auf jeden Fall die Orbitale (ϕ_1, \dots, ϕ_N) . Es sei nämlich

$$\phi'_\alpha = U_{\alpha\beta} \phi_\beta \quad (12.5)$$

eine unitäre Transformation auf neue Orbitale $(\phi'_1, \dots, \phi'_N)$, die Linearkombinationen der Alten sind, und $\psi' = SD(\phi'_1, \dots, \phi'_N)$. Dann ist

$$\psi' = \det(U) \psi . \quad (12.6)$$

Wegen $|\det(U)| = 1$ stellen ψ und ψ' denselben Zustand dar: insbesondere ist $\langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi' | H | \psi' \rangle$. Als *Zustand* ist also eine Slater–Determinante gänzlich bestimmt durch den N –dimensionalen Unterraum

$$M = [\phi_1, \dots, \phi_N] \subset \mathcal{H} , \quad (12.7)$$

der durch (ϕ_1, \dots, ϕ_N) aufgespannt wird (lineare Hülle): Die Wahl der Orbitale entspricht bloss der Wahl einer beliebigen orthonormierten Basis in M . Zur Berechnung der Energieerwartungswerte schreiben wir (12.1) in offensichtlicher Notation als

$$H = \sum_{k=1}^N h_k + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} w_{ij} . \quad (12.8)$$

Aus der Definition (12.4) der Slater–Determinante ergibt sich mit (10.10, 10.7):

$$\begin{aligned} \langle \psi | \sum_{k=1}^N h_k | \psi \rangle &= N! \langle \mathcal{A}(\phi_1 \otimes \dots \otimes \phi_N) | \sum_{k=1}^N h_k | \phi_1 \otimes \dots \otimes \phi_N \rangle \\ &= \sum_{k=1}^N \sum_{\sigma \in S_N} (\text{sgn } \sigma) \langle \phi_{\sigma^{-1}(1)} \otimes \dots \otimes \phi_{\sigma^{-1}(n)} | h_k | \phi_1 \otimes \dots \otimes \phi_N \rangle \\ &= \sum_{k=1}^N \langle \phi_k | h | \phi_k \rangle , \\ \langle \psi | \sum_{i \neq j} w_{ij} | \psi \rangle &= \sum_{i \neq j} \sum_{\sigma \in S_N} (\text{sgn } \sigma) \langle \phi_{\sigma^{-1}(1)} \otimes \dots \otimes \phi_{\sigma^{-1}(n)} | w_{ij} | \phi_1 \otimes \dots \otimes \phi_N \rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle \phi_i \otimes \phi_j | w | \phi_i \otimes \phi_j \rangle - \langle \phi_j \otimes \phi_i | w | \phi_i \otimes \phi_j \rangle , \end{aligned} \quad (12.9)$$

denn zur ersten Summe über S_N trägt nur $\sigma = \text{id}$ und zur Zweiten auch $\sigma = (ij)$; ferner wurden die (verschwindenden) Terme $i = j$ zur letzten Summe hinzugefügt. Zusammen ist

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle &= \sum_{\alpha} \int d\xi_1 \overline{\phi_{\alpha}}(\xi_1) \left(\overline{p_1^2} - \frac{Z}{|\vec{x}_1|} \right) \phi_{\alpha}(\xi_1) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int d\xi_1 d\xi_2 \overline{\phi_{\alpha}}(\xi_1) \overline{\phi_{\beta}}(\xi_2) \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} \phi_{\alpha}(\xi_1) \phi_{\beta}(\xi_2) \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \int d\xi_1 d\xi_2 \overline{\phi_{\alpha}}(\xi_1) \overline{\phi_{\beta}}(\xi_2) \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} \phi_{\beta}(\xi_1) \phi_{\alpha}(\xi_2) . \end{aligned} \quad (12.10)$$

Der letzte Term heisst **Austauschenergie**; in ihr treten wie schon früher beim He–Atom die Austauschintegrale auf, die stets positiv sind. Auch aus (12.10) ist ersichtlich, dass $\langle \psi | H | \psi \rangle$ nicht von der Wahl der Orbitale in M abhängt, denn

$$\sum_{\alpha} \overline{\phi_{\alpha}}(\xi) \phi_{\alpha}(\eta) \quad (12.11)$$

ist invariant unter den unitären Transformationen (12.5).

12.3 Die Hartree–Fock Gleichungen

Notwendig für ein Minimum ψ in (12.3) ist das Verschwinden der ersten Variation:

$$\delta\langle\psi|H|\psi\rangle = 0 \quad (12.12)$$

für beliebige Variationen der Slater–Determinante ψ . Diese ergeben sich durch Variationen $\delta\phi_\alpha$ der Orbitale unter den Nebenbedingungen

$$0 = \delta\langle\phi_\alpha|\phi_\beta\rangle = \langle\delta\phi_\alpha|\phi_\beta\rangle + \langle\phi_\alpha|\delta\phi_\beta\rangle. \quad (12.13)$$

Da sich $\langle\psi|H|\psi\rangle$ nicht ändert unter Variationen der ϕ_α innerhalb M , können wir sogar die stärkere Bedingung

$$\delta\phi_\alpha \perp M, \quad (\alpha = 1, \dots, N) \quad (12.14)$$

stellen. Bei Variation eines einzigen Orbitals ϕ_α folgt aus (12.10):

$$\delta\langle\psi|H|\psi\rangle = \langle\delta\phi_\alpha|h|\phi_\alpha\rangle + \langle\phi_\alpha|h|\delta\phi_\alpha\rangle, \quad (12.15)$$

der allgemeine Fall ergibt sich durch Summation über α . Dabei ist $h = h(\phi_1 \dots \phi_N)$ ein Operator auf \mathcal{H} ,

$$(h\phi)(\xi_1) = \left(\vec{p}_1^2 - \frac{Z}{|\vec{x}_1|}\right)\phi(\xi_1) + \sum_\beta \int d\xi_2 \overline{\phi_\beta}(\xi_2) \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} (\phi(\xi_1)\phi_\beta(\xi_2) - \phi_\beta(\xi_1)\phi(\xi_2)), \quad (12.16)$$

den wir den **Hartree–Fock Operator** h nennen. Er ist selbstadjungiert und hängt auch wieder nur vom Unterraum M ab, nicht von der Wahl der (ϕ_1, \dots, ϕ_N) . Da $\delta\phi_\alpha \in M^\perp$ beliebig ist und auch $i\delta\phi_\alpha \in M^\perp$, folgt aus (12.15)

$$\delta\langle\psi|H|\psi\rangle = 0 \iff h\phi_\alpha \in M, \quad (\alpha = 1, \dots, N). \quad (12.17)$$

Das heisst einfach: *der N -dimensionale Unterraum $M \subset \mathcal{H}$ muss so bestimmt werden, dass er durch $h = h(M)$ in sich abgebildet wird.* Dann kann man die Orbitale als Eigenvektoren von h wählen und erhält eine Lösung der **Hartree–Fock Gleichungen**:

$$h(\phi_1, \dots, \phi_N)\phi_\alpha = \varepsilon_\alpha\phi_\alpha, \quad (\alpha = 1, \dots, N);. \quad (12.18)$$

Umgekehrt bestimmt jede orthonormierte Lösung (ϕ_1, \dots, ϕ_N) dieses nicht-linearen Eigenwertproblems eine Slater–Determinante ψ , für die $\delta\langle\psi|H|\psi\rangle = 0$ ist. Für jede solche Lösung ist nach (12.16) und (12.10)

$$\sum_\alpha \varepsilon_\alpha = \sum_\alpha \langle\phi_\alpha|h|\phi_\alpha\rangle = 2\langle\psi|H|\psi\rangle - \sum_\alpha \langle\phi_\alpha|(\vec{p}^2 - \frac{Z}{|\vec{x}|})|\phi_\alpha\rangle,$$

und damit die zur Lösung gehörende HF–Energie:

$$E_{\text{HF}} = \langle\psi|H|\psi\rangle = \frac{1}{2} \sum_\alpha \left(\langle\phi_\alpha|(\vec{p}^2 - \frac{Z}{|\vec{x}|})|\phi_\alpha\rangle + \varepsilon_\alpha \right). \quad (12.19)$$

Auch in der HF–Näherung gilt der **Virialsatz**:

$$2T + V = 0 \quad \text{bzw.} \quad E_{\text{HF}} = -T, \quad (12.20)$$

wobei T und V die Erwartungswerte der kinetischen und der potentiellen Energie im Zustand ψ sind. Zum Beweis skaliert man die Orbitale: $\phi_\alpha(\vec{x}, s) \rightarrow t^{3/2}\phi_\alpha(t\vec{x}, s)$ und benützt $\delta\langle\psi|H|\psi\rangle = 0$ für die entsprechende Variation von ψ .

Bemerkungen. 1. Die Lösung der Hartree–Fock Gleichungen geschieht numerisch nach Reduktion der sphärischen Symmetrie, auf die wir nicht näher eingehen. Ein Schritt im Iterationsverfahren umfasst grob gesprochen folgende Teilschritte:

- Input: orthonormierte Orbitale ϕ_α .
- Berechnung von $h(\phi_1, \dots, \phi_N)$.
- Lösung des linearen Eigenwertproblems $h(\phi_1, \dots, \phi_N)\tilde{\phi}_\alpha = \varepsilon_\alpha\tilde{\phi}_\alpha$.
- Die (orthogonalen) Lösungen $\tilde{\phi}_\alpha$ werden normiert. Sie dienen dann als Input für den nächsten Iterationsschritt.

2. Die HF–Theorie beschreibt die quantenmechanische Grundzustandsenergie E_0 asymptotisch korrekt (Fefferman, Seco 1990) und sogar besser als die TF-Theorie:

$$E_0(Z) = E_{\text{HF}}(Z)(1 + o(Z^{-2/3})) , \quad (Z \rightarrow \infty) .$$

13 Schalenmodell und Periodensystem

13.1 Das Atommodell

Das Atommodell ist

$$H = \sum_{k=1}^N \left(\vec{p}_k^2 - \frac{Z}{|\vec{x}_k|} \right) + \sum_{i < k}^{1 \dots N} \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{x}_k|} \quad (13.1)$$

auf $\mathcal{H}_a^{(N)}$. Die Spins der N Elektronen gehen zwar nicht in den Ausdruck für H ein, wohl aber in die Diskussion seines Spektrums, und zwar über das Pauli-Prinzip. Die Symmetrien von H sind:

- (i) gemeinsame Drehungen aller Elektronen, jedoch *separat* für Ort und Spin. Die Symmetriegruppe $SO(3) \times SU(2)$ besteht aus den Paaren (R, V) , $R \in SO(3)$, $V \in SU(2)$, und ist auf $\mathcal{H}_a^{(N)}$ unitär dargestellt durch

$$(U(R, V)\psi)(\vec{x}_1, s_1, \dots, \vec{x}_N, s_N) = V_{s_1 s'_1} \dots V_{s_N s'_N} \psi(R^{-1}\vec{x}_1, s'_1, \dots, R^{-1}\vec{x}_N, s'_N). \quad (13.2)$$

Die entsprechenden Erhaltungsgrößen sind Bahndrehimpuls und Spin

$$\vec{L} = \sum_{k=1}^N \vec{x}_k \wedge \vec{p}_k, \quad \vec{S} = \sum_{k=1}^N \frac{1}{2} \vec{\sigma}_k; \quad (13.3)$$

- (ii) Raumspiegelung und Zeitumkehr, s. S. 66;
- (iii) Permutation der Teilchen. Die Symmetriegruppe ist S_N .

Typischerweise, aber nicht ausnahmslos, sind Entartungen *alleinige* Konsequenz der Symmetrien. So trägt ein Eigenraum von H nur *eine* irreduzible Darstellung der Symmetriegruppe des Hamiltonoperators. Hier ist dies das Produkt der Gruppen (i-iii) und die Darstellung ein Tensorprodukt von Irreduziblen der einzelnen Gruppen. Jene von (i) sind von der Form $\mathcal{D}_L \otimes \mathcal{D}_S$. Was (ii) angeht, sind sie 1-dimensional sowohl für die Raumspiegelung (Parität $p = \pm 1$) wie für die (zweimalige) Zeitumkehr, $(-1)^N$, s. S. 66. Letztere kann als Vielfaches der Eins ignoriert werden. Das Pauli-Prinzip lässt nur die antisymmetrische Darstellung von (iii) zu. So liefert auch (iii) nur 1-dimensionale irreduzible Darstellungen, die nicht zur Dimension der Tensorprodukt-Darstellung beitragen. Jeder Eigenraum trägt folglich bloss eine irreduzible Darstellung $\mathcal{D}_L \otimes \mathcal{D}_S$ der $SO(3) \times SU(2)$. In diesem Kapitel soll diejenige des Grundzustands bestimmt werden.

Es lohnt sich ferner, die Diskussion auch ohne das Pauli-Prinzip zu beginnen. Der Hamiltonoperator wird auf $\otimes^N \mathcal{H} = (\otimes^N \mathcal{H}_B) \otimes (\otimes^N \mathcal{H}_S)$ betrachtet, wobei $\mathcal{H} = \mathcal{H}_B \otimes \mathcal{H}_S$ und $\mathcal{H}_B = L^2(\mathbb{R}^3)$, $\mathcal{H}_S = \mathbb{C}^2$ die Hilberträume der Bahn- und Spinzustände eines Elektrons sind. Dann tritt anstelle von (iii):

- (iii)' separate Permutationen der Bahn- bzw. Spinzustände der Elektronen. Die Symmetriegruppe ist $S_N^{(B)} \times S_N^{(S)}$.

Die irreduziblen Darstellungen \mathcal{F} der S_N sind i.A. mehrdimensional. Bezogen auf $\otimes^N \mathcal{H}_B$, d.h. ohne Berücksichtigung des Spins, trägt ein Eigenraum von H eine irreduzible Darstellung $\mathcal{D}_L \otimes \mathcal{F}$ der $SO(3) \times S_N^{(B)}$. Der Spin verleiht ihm dann zunächst eine (zusätzliche) Entartung über das Tensorprodukt mit $\otimes^N \mathcal{H}_S$; dieser Raum zerfällt in irreduzible Darstellungen $\mathcal{D}_S \otimes \mathcal{F}'$ der $SU(2) \times S_N^{(S)}$. Schliesslich ist zu (iii) zurückzukehren, also die Darstellung $\mathcal{F} \otimes \mathcal{F}'$ auf die (diagonale) Untergruppe $S_N \subset S_N^{(B)} \times S_N^{(S)}$ einzuschränken und als Darstellung dieser zu zerlegen. Dabei gilt (ohne Beweis):

- (Schur–Weyl Dualität) Jedes $\mathcal{D}_S \otimes \mathcal{F}'$ kommt höchstens einmal in $\otimes^N \mathcal{H}_S$ vor; in diesen Fällen bestimmen sich $\mathcal{D}_S, \mathcal{F}'$ gegenseitig.
- (Pauli–Prinzip) Die antisymmetrische Darstellung von S_N kommt höchstens einmal in $\mathcal{F} \otimes \mathcal{F}'$ vor; in diesen Fällen bestimmen sich $\mathcal{F}, \mathcal{F}'$ gegenseitig.

(Zu beiden s. Übungen für Spezialfälle). So enthält der Eigenraum von H nur eine (antisymmetrische) irreduzible Darstellung $\mathcal{D}_L \otimes \mathcal{D}_S$, denn dies gilt für $(\mathcal{D}_L \otimes \mathcal{F}) \otimes (\mathcal{D}_S \otimes \mathcal{F}')$, wobei \mathcal{F} zuerst \mathcal{F}' und dann \mathcal{D}_S bestimmt. Bei Berücksichtigung des Pauli–Prinzips schrumpft somit die Entartung der Eigenwerte wieder auf den durch (i-iii) begründeten Grad.

In Abschnitt 13.4 wird eine Ergänzung des Hamiltonoperators (13.1) untersucht, die eine geringere Symmetrie aufweist.

13.2 Das Schalenmodell und seine Konfigurationen

Eine erste Näherung ist das **Schalenmodell**. Es entspricht dem Hamiltonoperator

$$H_{\text{SM}} = \sum_{k=1}^N (\vec{p}_k^2 + \Phi(r_k)) =: \sum_{k=1}^N h_k \quad (13.4)$$

mit $r_k = |\vec{x}_k|$. Elektronen sind hier unabhängige Teilchen im Zentralpotential $\Phi(r)$, welches eine summarische Beschreibung der Wechselwirkung eines Elektrons mit dem Kern und den anderen Elektronen darstellt. Konkret ist Φ das Potential (11.8), worin n die minimierende Dichte von $N - 1$ Elektronen gemäss der Thomas–Fermi oder TF–Dirac–Theorie ist. Der Operator H_{SM} weist eine höhere Symmetrie auf als H und folglich seine Eigenwerte in der Regel eine grössere Entartung, da er invariant ist unter Drehungen *einzelner* Elektronen (auf $\otimes^N \mathcal{H}_B$ betrachtet).

Der 1–Teilchenoperator $h = \vec{p}^2 + \Phi(r)$ hat Eigenwerte ε_{nl} . Die entsprechenden Eigenvektoren $|nlms\rangle$ bilden zusammen eine **Schale**. Die Quantenzahlen sind

$n = l + 1, l + 2, \dots$	radiale Quantenzahl
$l = 0, 1, \dots$	Drehimpulsquantenzahl
$m = -l, \dots, l$	magnetische Quantenzahl
$s = \pm 1/2$	Spinquantenzahl

und folglich die Entartung der Schale gleich $2(2l + 1)$. Die spektroskopische Bezeichnung der Schalen ist

Schale nl	Bezeichnung	Entartung
$l = 0$	ns ($n = 1, 2 \dots$)	2
$l = 1$	np ($n = 2, 3 \dots$)	6
$l = 2$	nd ($n = 3, 4 \dots$)	10
$l = 3$	nf ($n = 4, 5 \dots$)	14

Der Grundzustand von H_{SM} ergibt sich nach (10.17) durch Besetzung der $N = Z$ kleinsten Eigenwerte ε_{nl} unter Einbezug ihrer Entartung. Die entsprechenden N -Teilchenzustände bilden eine **Konfiguration**.

Empirisch (Janet 1927, Madelung 1936) und numerisch (Latter 1955) ist die Reihenfolge der ε_{nl} durch folgende Regeln gegeben (Ausnahmen vorbehalten):

- ε_{nl} wächst mit $n + l$;
- bei gleichem $n + l$ wächst ε_{nl} mit n .

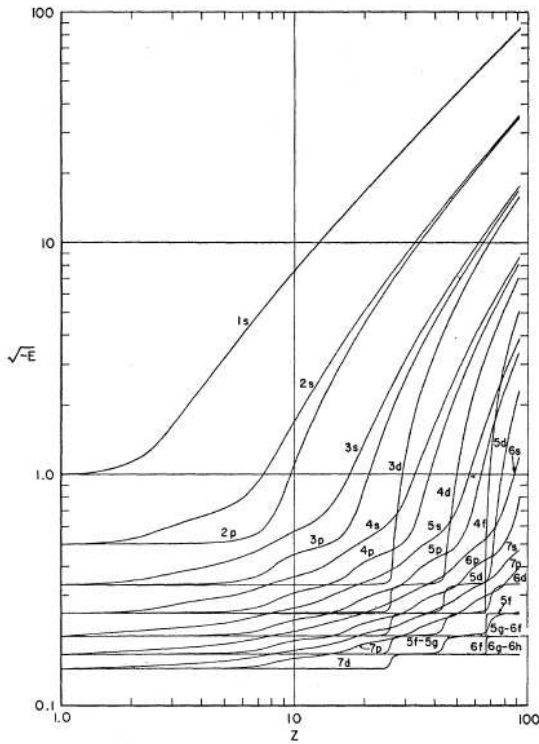


FIG. 7. The square root of the term values of Table I for the Thomas-Fermi atom is shown as a function of Z .

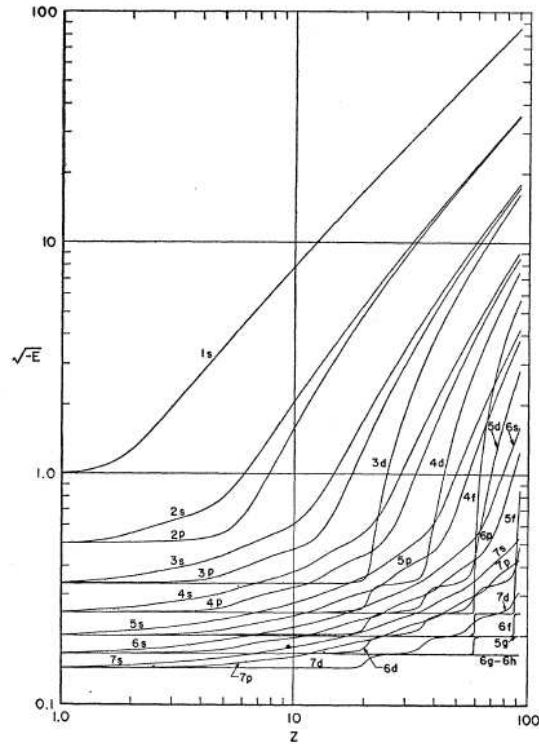


FIG. 8. The square root of the term values of Table II for the Thomas-Fermi-Dirac atom is shown as a function of Z .

$\sqrt{-\varepsilon_{nl}}$ als Funktion von Z (links TF, rechts TFD).
Quelle: R. Latter, Phys. Rev. 99, 510-519 (1955).

Demzufolge sind gewisse Schalen voll (**geschlossen Schalen**) und eine weitere allenfalls teilweise gefüllt (**offene Schale**). Genau genommen trifft die Regel nur auf die jeweils offene Schale zu, d.h. die Reihenfolge unter den bereits geschlossenen Schalen kann davon abweichen, vgl. die Kreuzungen von Eigenwerten in der Figur.

Die Reihenfolge ist graphisch wie folgt dargestellt:

$2(2l + 1) =$	2	6	10	14	18	22
$l =$	0	1	2	3	4	5
	s	p	d	f	g	h
$n = 1$	•					
2	•	•				
3	•	•	•			
4	•	•	•	•		
5	•	•	•	•	•	
6	•	•	•	•	•	•

Die Schalen füllen sich dann gemäss der Tabelle:

Schale	# Zustände	# Zustände (kumulativ)	Periodennummer
1s	2	2	1
2s	2	4	2
2p	6	10	
3s	2	12	3
3p	6	18	
4s	2	20	4
3d	10	30	
4p	6	36	
5s	2	38	5
...			

Jede Periodennummer entspricht einer Zeile der **periodischen Tafel**: Sie beginnt definitionshalber damit, dass eine s-Schale neu besetzt wird (horizontale Unterteilung der Tabelle). Offensichtlich haben die Zeilen wachsende Längen und enthalten (ausser anfänglich) Schalen zu verschiedenen Quantenzahlen n . Atome in einer selben Spalte der Tafel entsprechen Konfigurationen, die in der offenen Schale gleich sind. Diese Anordnung ist durch die ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften motiviert.

Beispiele. 1. $Z = 6$ (Kohlenstoff C). Die Konfiguration ist $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$. Die Entartung ist

$$\binom{6}{2} = 15. \tag{13.5}$$

Letzteres gilt auch für $Z = 14$ (Silizium Si), denn in $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$ ist die offene Schale ebenfalls p^2 .

2. $Z = 7$ (Stickstoff N). Konfiguration $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$. Entartung

$$\binom{6}{3} = 20. \tag{13.6}$$

Die Parität von $|nlms\rangle$ ist die einer Kugelfunktion zum Index l , also $p = (-1)^l$, und somit die einer Konfiguration $(-1)^{lN}$, wobei nun N die Anzahl Elektronen der offenen Schale bezeichnet. Da die Entartung einer Schale gerade ist, können Geschlossene weggelassen werden.

13.3 Multipletts

Wir fassen H als Störung von H_{SM} auf:

$$H = H_{\text{SM}} + W$$

mit

$$\begin{aligned} W &= \sum_{i < j}^{1 \dots N} \frac{l}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|} - \sum_{k=1}^N \int d^3y \frac{n(\vec{y})}{|\vec{x}_k - \vec{y}|} \\ &= \frac{1}{2} \int d^3x d^3y \frac{(\sum_i^* \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) - n(\vec{x})) (\sum_j^* \delta(\vec{x}_j - \vec{y}) - n(\vec{y}))}{|\vec{x} - \vec{y}|} - \frac{1}{2} \int d^3x d^3y \frac{n(\vec{x})n(\vec{y})}{|\vec{x} - \vec{y}|}, \end{aligned}$$

wobei * bedeutet, dass bei Ausmultiplikation die Terme $i = j$ (Selbstwechselwirkung) wegzulassen sind. Der letzte Term berichtigt die doppelte Zählung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen in H_{SM} . Da er $\propto 1$ ist, verschiebt er alle Eigenwerte gleichermaßen und kann im Folgenden ignoriert werden. Die Störung W ist als Operator nicht klein gegenüber H_{SM} , kann aber einen kleinen Erwartungswert $\langle \psi | W | \psi \rangle$ haben, und zwar sofern

$$\begin{aligned} \langle \psi | \sum_{i \neq j} \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) \delta(\vec{x}_j - \vec{y}) | \psi \rangle &\approx \langle \psi | \sum_i \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) | \psi \rangle \langle \psi | \sum_j \delta(\vec{x}_j - \vec{y}) | \psi \rangle, \\ \langle \psi | \sum_i \delta(\vec{x}_i - \vec{x}) | \psi \rangle &\approx n(\vec{x}), \end{aligned}$$

d.h. falls im Grundzustand $|\psi\rangle$ die Teilchenpaare annähernd unkorreliert sind und die Teilchendichte gut durch $n(\vec{x})$ approximiert ist. Letzteres war genau der Grund, die TF(D)-Dichte einzuführen.

Die Entartungen von H_{SM} werden durch die geringere Symmetrie von W teilweise aufgehoben. Die Eigenräume von H tragen irreduziblen Darstellungen der $\text{SO}(3) \times \text{SU}(2)$, genannt **Multipletts**. Notation: $\mathcal{D}_L \otimes \mathcal{D}_S = {}^{2S+1}L$, wobei S, P, D, ... statt $L = 0, 1, 2, \dots$ geschrieben wird.

Beispiel. Zerlegung einer p^2 -Konfiguration in Multipletts (C, Si). Der Bahndrehimpuls der beiden Elektronen ist

$$\mathcal{D}_1 \otimes \mathcal{D}_1 = \mathcal{D}_2^+ \oplus \mathcal{D}_1^- \oplus \mathcal{D}_0^+,$$

wobei \pm wie in (7.35) für Zustände steht, die symmetrisch, bzw. antisymmetrisch unter Vertauschung sind. Der Spin ist

$$\mathcal{D}_{\frac{1}{2}} \otimes \mathcal{D}_{\frac{1}{2}} = \mathcal{D}_1^+ \oplus \mathcal{D}_0^-.$$

Die Anti-Symmetrie der Gesamtwellenfunktion (Pauli-Prinzip) lässt aus dem Produkt der Bahn- und Spinwellenfunktionen folgende übrig:

$$p^2 = (\mathcal{D}_2^+ \otimes \mathcal{D}_0^-) \oplus (\mathcal{D}_1^- \otimes \mathcal{D}_1^+) \oplus (\mathcal{D}_0^+ \otimes \mathcal{D}_0^-) = {}^1D \oplus {}^3P \oplus {}^1S.$$

Zur Kontrolle: Die Anzahl Zustände $5 \cdot 1 + 3 \cdot 3 + 1 \cdot 1 = 15$ stimmt mit (13.5) überein.

Es zeigt sich, dass das Multiplett ${}^3\text{P}$ die niedrigste Energie hat.

Das Verfahren im Beispiel eignet sich bloss bei 2 Elektronen in der offenen Schale. Das folgende, alternative Verfahren ist allgemein, obschon ebenfalls an einem Beispiel illustriert.

Beispiel. Zerlegung einer p^3 -Konfiguration in Multipletts (N). Die Konfiguration besteht aus einer Anzahl abgeschlossener Schalen und aus einer offenen p -Schale mit 3 Elektronen. Jede aus Orbitalen $|LM_L \otimes SM_S\rangle$ gebildete Slater-Determinante ist Eigenvektor von L_3 , S_3 zu Eigenwerten

$$M_L = \sum_k m_k, \quad M_S = \sum_k \sigma_k, \quad (13.7)$$

wobei die Summen über die jeweils besetzten Orbitale laufen. Dabei tragen volle Schalen nichts bei. In der offenen p -Schale stehen 6 Orbitale mit $m = 1, 0, -1$ und $\sigma = \pm 1/2$ zur Besetzung frei, die wir mit Symbolen $1^\pm, 0^\pm, -1^\pm$ bezeichnen. Die zulässigen Besetzungen (3-Teilchenzuständen) notieren wir mit daraus gebildeten Tripeln (Symbolreihen), wobei kein Symbol zweimal vorkommt und es auf die Ordnung nicht ankommt: Wir ordnen sie nach den Werten von (M_L, M_S) :

Symbolreihen	M_L	M_S	Anzahl
$1^+1^-0^+$	2	1/2	4
$1^+1^- - 1^+$	1	1/2	4
$1^+0^+0^-$	1	1/2	4
$1^+0^+ - 1^+$	0	3/2	2
$1^+0^+ - 1^-$	0	1/2	2
$1^+0^- - 1^+$	0	1/2	2
$1^-0^+ - 1^+$	0	1/2	2

Nicht aufgeführt sind Symbolreihen mit $M_L < 0$ oder $M_S < 0$. Sie sind dennoch in der letzten Spalte berücksichtigt, welche die Zustände mit $(\pm M_L, \pm M_S)$ zählt. Die Zählung dient der Kontrolle: Die Anzahl Zustände (20) stimmt mit (13.6) überein. Für die Vielfachheiten der $(M_L M_S)$ -Paare ergibt sich daraus das Diagramm

M_S	M_L	2	1	0
3/2		0	0	1
1/2		1	2	3

Ausgehend vom grössten Wert von M_L (oder M_S) wird eine Normalbasis einer Darstellung $\mathcal{D}_L \otimes \mathcal{D}_S$ erzeugt durch Anwendung der kommutierenden Absteigeoperatoren L_- und M_- . Diese Vektoren bringt man im Diagramm in Abzug und fährt gleichermassen weiter. So erkennt man

$$p^3 = (\mathcal{D}_2 \otimes \mathcal{D}_{\frac{1}{2}}) \oplus (\mathcal{D}_1 \otimes \mathcal{D}_{\frac{1}{2}}) \oplus (\mathcal{D}_0 \otimes \mathcal{D}_{\frac{3}{2}}) = {}^2\text{D} \oplus {}^2\text{P} \oplus {}^4\text{S}.$$

Hier hat das Multiplett ${}^4\text{S}$ die niedrigste Energie.

Beispiel. Zerlegung einer d^2 -Konfiguration (vgl. Übungen)

$$d^2 = {}^3P \oplus {}^3F \oplus {}^1S \oplus {}^1D \oplus {}^1G .$$

Das Multiplett 3F hat die niedrigste Energie.

Die drei Beispiele illustrieren die allgemeinen, empirischen **Hundschen Regeln**:

1. Das LS -Multiplett mit dem grössten S hat die kleinste Energie.
2. Falls mehrere L mit dem selben S vorkommen, so hat das Multiplett mit dem grössten L die kleinste Energie.

Die Regeln erlauben es, L und S des Grundzustandes zu bestimmen und nicht bloss aus mehreren Multipletts auszuwählen, wie aus folgenden Bemerkungen hervorgeht.

Bemerkungen. 1. Geschlossene Schalen können weggelassen werden. Mit N ist im Folgenden die Anzahl Elektronen der offenen Schale gemeint.

2. Für höchstens halb gefüllte Schalen ($N \leq 2l + 1$) ist

$$S = N/2 , \quad L = N(2l + 1 - N)/2 . \quad (13.8)$$

In der Tat: Die Symbolreihe

$$l^+(l-1)^+ \dots (l-N+1)^+ \quad (13.9)$$

ist wegen $l - N + 1 \geq -l$ zulässig. Sie hat $M_S = N/2$. Da kein grösserer Wert möglich ist, folgt $S = N/2$. Unter solchen Multipletts liefert sie auch den grössten Wert von M_L und zwar $M_L = \sum_{k=1}^N (l + 1 - k) = N(2l + 1 - N)/2$.

3. Es gilt Äquivalenz von Elektronen und Löchern, bzw. einer Konfiguration und ihrer komplementärer: Jede Symbolreihe (besetzter Zustände) definiert eine unbesetzter Zustände. Dabei gilt $M_L \rightsquigarrow -M_L$, $M_S \rightsquigarrow -M_S$; an der Zerlegung der Konfiguration nach Multipletts ändert sich nichts. Beispiel: $p^4 \cong p^2$.

13.4 Terme

Ein besseres Atommodell als (13.1) berücksichtigt die Spin-Bahn-Kopplung (7.75)

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= H + H_{\text{SB}} , \\ H_{\text{SB}} &= \sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r_k} \frac{d\Phi}{dr_k} \vec{L}_k \cdot \vec{S}_k . \end{aligned}$$

Die Symmetrie (i) auf S. 123 verringert sich auf *gemeinsame* Drehungen von Ort und Spin. Die Eigenwerte von H spalten auf (**Feinstruktur**) und die Eigenräume von \tilde{H} , genannt **Terme**, tragen nur noch Darstellungen der Gruppe $SU(2) \ni V$, aufgefasst als die diagonale Untergruppe der Elemente $(R(V), V) \in SO(3) \times SU(2)$. Anstelle von (13.3) verbleibt als Erhaltungsgrösse $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Die vorkommenden Terme sind durch das Multipllett LS anhand der Clebsch-Gordan Reihe (7.33) bestimmt: $J = |L - S|, \dots, L + S$. Notation: $^{2S+1}L_J$.

Beispiel. Die Zerlegung des Multipllett 3P aus p^2 ist

$$^3P = ^3P_0 \oplus ^3P_1 \oplus ^3P_2 .$$

Die niedrigste Energie hat der Term 3P_0 . Dieselbe Zerlegung hat 3P aus p^4 ; allerdings hat hier 3P_2 die niedrigste Energie. Keine Zerlegung hat 4S aus p^3 : $^4S = ^4S_{3/2}$.

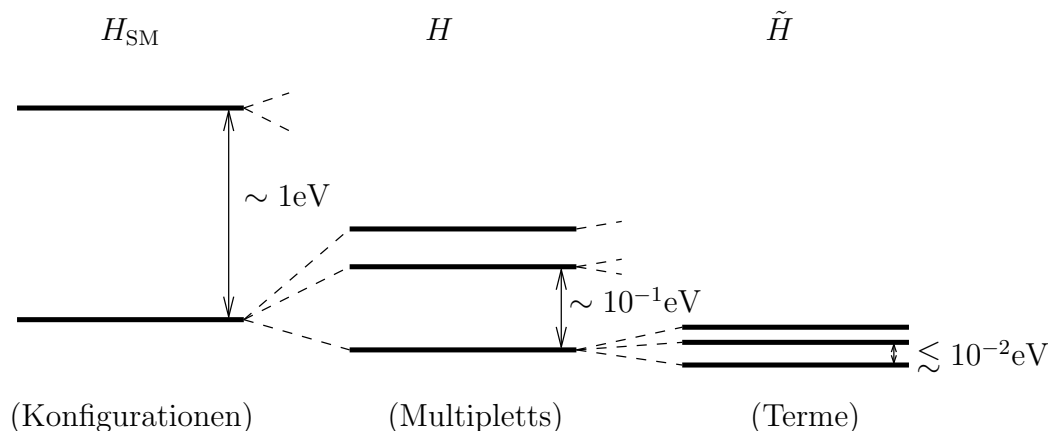
Das Beispiel illustriert eine weitere Hundsche Regel:

3. Die kleinste Energie hat der Term

$$J = \begin{cases} |L - S| & \text{bei höchstens halb gefüllten Schalen,} \\ L + S & \text{bei mindestens halb gefüllten Schalen.} \end{cases}$$

Bemerkung. Bei halbgefüllten Schalen greifen beide Varianten; sie stimmen überein, denn nach (13.8) ist $L = 0$, also $J = S$.

Zusammenfassung: Die Aufspaltung der Eigenwerte erfolgt nach dem Schema auf der folgenden Seite. Es ist aber nicht immer gerechtfertigt. Abgesehen von der beschränkten Gültigkeit der Störungsrechnung erster Ordnung gilt es zu berücksichtigen:



- (i) Bei nahezu entarteten Konfigurationen (Konkurrenz mehrerer Schalen) muss H im Unterraum diagonalisiert werden, der durch alle beteiligten Schalen aufgespannt wird.
- (ii) Schon im Raum *einer* Konfiguration können mehrere Multipletts mit gleichen (LS) -Werten auftreten, wenn auch nicht solche, die den Hundschen Regeln entsprechen. Dann führt die Diagonalisierung von H auf ein Eigenwertproblem entsprechender Dimension.
- (iii) Nur für leichte Atome ist die Spin-Bahn Kopplung klein gegen die Coulomb Wechselwirkung der Elektronen. Für schwere Atome müssen beide Störungen im Raum einer Konfiguration gleichzeitig behandelt werden.

13.5 Begründung der Hundschen Regeln

Wir behandeln nur die dritte Regel. Die Spin–Bahn Kopplung ist

$$H_{\text{SB}} = \sum_{k=1}^N \vec{B}_k \cdot \vec{S}_k$$

mit

$$\vec{B}_k = \xi(r_k) \vec{L}_k, \quad \xi(r) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d\Phi}{dr}.$$

Dass $\xi(r) \geq 0$, wird von Bedeutung sein und folgt aus $\chi' \leq 0$ in (11.10). Hier sind $\vec{B}_k = (B_{k1}, B_{k2}, B_{k3})$ und $\vec{S}_k = (S_{k1}, S_{k2}, S_{k3})$ Vektoroperatoren bezüglich $\text{SO}(3)$, bzw. $\text{SU}(2)$. Betrachte

$$T_{pq} = \sum_{k=1}^N B_{kp} S_{kq} :$$

Für q fest ist $(T_{pq})_{p=1}^3$ ein Vektoroperator bezgl. $\text{SO}(3)$; für p fest, $(T_{pq})_{q=1}^3$ einer bezgl. $\text{SU}(2)$. Nach (6.8) gilt es, $H_{\text{SB}} = \sum_{p=1}^3 T_{pp}$ im Raum des Multipletts LS zu diagonalisieren. Die Basisvektoren $|M_L M_S\rangle \equiv |LM_L\rangle \otimes |SM_S\rangle$ bilden für $M_L = -L, \dots, L$ und festes S eine Normalbasis bezgl. $\text{SO}(3)$; für $M_S = -S, \dots, S$ und festes L eine bezgl. $\text{SU}(2)$. Anwendung des Satzes von Wigner–Eckart auf S. 81 auf die beiden Gruppen liefert

$$\langle M'_L M'_S | T_{pq} | M_L M_S \rangle = \alpha(q, M'_S, M_S) \langle M'_L | L_p | M_L \rangle = \beta(p, M'_L, M_L) \langle M'_S | S_q | M_S \rangle,$$

also zusammen

$$\langle M'_L M'_S | T_{pq} | M_L M_S \rangle = \kappa \langle M'_L | L_p | M_L \rangle \langle M'_S | S_q | M_S \rangle = \kappa \langle M'_L M'_S | L_p S_q | M_L M_S \rangle.$$

Die Diagonalbasis für H_{SB} ist somit die für

$$\sum_{p=1}^3 L_p S_p = \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$$

und die Eigenwerte der Terme relativ zum ungestörten Multiplett sind

$$E_J = \frac{\kappa}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)). \quad (13.10)$$

Eine Folge davon ist die Intervallregel von Landé für die beobachtbaren Energiedifferenzen:

$$E_J - E_{J-1} = \kappa J.$$

Ferner ist E_J monoton in J , womit für den Grundzustand nur $J = |L - S|$ oder $J = L + S$ in Frage kommen. Es gilt also zu zeigen, dass die beiden Fälle der Regel $\kappa > 0$, bzw. $\kappa < 0$ zur Folge haben. Betrachte vorderhand einen N -Teilchenzustand der Schale nl zu einer beliebigen Symbolreihe $(m_k, \sigma_k)_{k=1}^N$. Es ist

$$\langle \vec{B}_k \cdot \vec{S}_k \rangle = \langle \xi \rangle \langle \vec{L}_k \cdot \vec{S}_k \rangle, \quad \langle \xi \rangle = \int_0^\infty dr u_{nl}^2(r) \xi(r) > 0,$$

wobei u_{nl} die radiale Wellenfunktion der Schale ist; sowie $\langle \vec{L}_k \cdot \vec{S}_k \rangle = m_k \sigma_k$, denn in

$$\vec{L}_k \cdot \vec{S}_k = \frac{1}{2}(L_{k+}S_{k-} + L_{k-}S_{k+}) + L_{k3}S_{k3}$$

tragen wegen $\langle \sigma_k | S_{k\pm} | \sigma_k \rangle = 0$ die ersten beiden Terme nicht zum Erwartungswert bei. Es folgt $\langle H_{\text{SB}} \rangle = \langle \xi \rangle \sum_{k=1}^N m_k \sigma_k$. Bei einer höchstens halb gefüllten Schale ist die Symbolreihe (13.9) für den Grundzustand relevant. Darin ist $\sigma_k = +1/2$, also

$$\langle H_{\text{SB}} \rangle = \frac{L}{2} \langle \xi \rangle .$$

Ebenso folgt aus

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(L_+S_- + L_-S_+) + L_3S_3 ,$$

dass im selben Zustand $\langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle = \langle L_3S_3 \rangle = LS$. Die in (13.10) unbestimmte Konstante κ hat also den Wert $\kappa = \langle \xi \rangle / 2S > 0$. Bei einer mindestens halb gefüllten Schale bleibt der Zustand (13.9) relevant, falls er als Besetzung der Löcher im Grundzustand aufgefasst wird. Einerseits ist $\sum_{k=1}^{2(2l+1)} m_k \sigma_k = 0$ (volle Schale), also $\langle H_{\text{SB}} \rangle = -(L/2)\langle \xi \rangle$; andererseits ist mit $\vec{L} \rightarrow -\vec{L}$, $\vec{S} \rightarrow -\vec{S}$ weiterhin $\langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle = LS$. So folgt $\kappa < 0$.

14 Zweite Quantisierung

14.1 Der Fock-Raum

“Zweite Quantisierung” ist die geläufige aber unpräzise Bezeichnung eines Formalismus zur Beschreibung von Systemen mit beliebiger (endlicher) Teilchenzahl. Der Fockraum ist der Hilbertraum der entsprechenden Zustände. Der Formalismus ist nützlich selbst bei Systeme fester Teilchenzahl, z.B. einem Atom mit N Elektronen. Darüber hinaus dient er zur kanonischen Quantisierung von Systemen mit ∞ vielen Freiheitsgraden und verallgemeinert die des elektromagnetischen Feldes, s. Kap. 9. Dort verändert sich die Teilchenzahl durch Erzeugungs- und Vernichtungsprozesse, z.B. durch Emission und Absorption von Photonen.

Für eine bestimmte Teilchensorte (Bosonen oder Fermionen) sei \mathcal{H} der 1-Teilchen Hilbertraum, $\mathcal{H}^{(n)}$ der n -Teilchen Hilbertraum (10.9), d.h. $\mathcal{H}_s^{(n)}$ oder $\mathcal{H}_a^{(n)}$. Insbesondere ist $\mathcal{H}^{(1)} = \mathcal{H}$. Weiter sei $\mathcal{H}^{(0)} = \mathbb{C}$ der Hilbertraum der komplexen Zahlen. Der Fockraum ist

$$\mathcal{F} \equiv \bigoplus_{n=0}^{\infty} \mathcal{H}^{(n)}. \quad (14.1)$$

Das heisst: Vektoren $\Psi \in \mathcal{F}$ sind Folgen

$$\Psi = (\psi^0, \psi^1, \psi^2, \dots, \psi^n \dots) \quad (14.2)$$

mit $\psi^n \in \mathcal{H}^{(n)}$ und mit endlicher Norm entsprechend dem Skalarprodukt

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \langle \phi^n | \psi^n \rangle_{\mathcal{H}^{(n)}}. \quad (14.3)$$

Im Beispiel auf S. 104, das von identischen Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen handelt, ist $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2$. Das Skalarprodukt lautet dann

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \int d\xi_1 \dots d\xi_n \overline{\phi^n(\xi_1 \dots \xi_n)} \psi^n(\xi_1 \dots \xi_n). \quad (14.4)$$

Der **Teilchenzahloperator** N auf \mathcal{F} ist definiert durch

$$(N\Psi)^n = n\psi^n. \quad (14.5)$$

$N = N^*$ hat die Eigenräume $\mathcal{H}^{(n)}$ zu den Eigenwerten $n = 0, 1, \dots$. Der Eigenvektor

$$(1, 0, 0, \dots) \equiv |0\rangle$$

zum Eigenwert 0 heisst **Vakuum**.

14.2 Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

Für jedes $f \in \mathcal{H}$ ist der **Vernichtungsoperator** $a(f) : \mathcal{F} \rightarrow \mathcal{F}$, und genauer $\mathcal{H}^{(n)} \rightarrow \mathcal{H}^{(n-1)}$, ($n \geq 1$) und $\equiv 0$ für $n = 0$, erklärt. Im Rahmen des Beispiels ist die Definition

$$(a(f)\Psi)^{n-1}(\xi_2 \dots \xi_n) = \sqrt{n} \int d\xi_1 \overline{f(\xi_1)} \psi^n(\xi_1 \dots \xi_n). \quad (14.6)$$

Insbesondere ist

$$a(f)|0\rangle = 0, \quad (f \in \mathcal{H}). \quad (14.7)$$

Diese Aussage charakterisiert das Vakuum als Einheitsvektor (bis auf die Phase). Der adjungierte Operator $a^*(f) := a(f)^*$ ist der **Erzeugungsoperator** $a^*(f) : \mathcal{H}^{(n-1)} \rightarrow \mathcal{H}^{(n)}$

$$(a^*(f)\Psi)^n(\xi_1 \dots \xi_n) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{k=1}^n (\pm 1)^{k-1} f(\xi_k) \psi^{n-1}(\xi_1 \dots \widehat{\xi}_k \dots \xi_n), \quad (14.8)$$

$$(a^*(f)\Psi)^0 = 0.$$

Hier und im Folgenden gilt \pm für Bosonen / Fermionen, und $\widehat{\xi}_k$ bedeutet, dass die Variable ξ_k *fehlt*. Speziell ist

$$a^*(f)|0\rangle = (0, f(\xi_1), 0, \dots),$$

und durch Induktion ergibt sich, dass

$$\Psi = a^*(f_1)a^*(f_2) \dots a^*(f_n)|0\rangle \quad (14.9)$$

der n -Teilchenzustand ist mit Wellenfunktion

$$\psi^n(\xi_1 \dots \xi_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{\sigma \in S_n} \left\{ \begin{matrix} 1 \\ \text{sgn } \sigma \end{matrix} \right\} f_1(\xi_{\sigma(1)}) \dots f_n(\xi_{\sigma(n)}). \quad (14.10)$$

Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren lassen sich auch auf dem Fockraum über beliebigem \mathcal{H} definieren. Der Vernichtungsoperator kann zunächst ohne Berücksichtigung des Pauli-Prinzips definiert werden, d.h. als Operator $\alpha(f) : \otimes^n \mathcal{H} \rightarrow \otimes^{n-1} \mathcal{H}$, und zwar durch

$$\alpha(f)(\varphi_1 \otimes \dots \otimes \varphi_n) = \sqrt{n} \langle f | \varphi_1 \rangle \varphi_2 \otimes \dots \otimes \varphi_n, \quad (14.11)$$

$$\alpha(f)|0\rangle = 0.$$

Sein Adjungiertes ist

$$a^*(f)\psi = \sqrt{n}(f \otimes \psi), \quad (\psi \in \otimes^{n-1} \mathcal{H}),$$

denn für $|\phi\rangle = |\varphi_1 \otimes \dots \otimes \varphi_n\rangle$ ist

$$\langle \phi | a^*(f)\psi \rangle = \langle \alpha(f)\phi | \psi \rangle = \sqrt{n} \langle \varphi_1 | f \rangle \langle \varphi_2 \otimes \dots \otimes \varphi_n | \psi \rangle = \sqrt{n} \langle \phi | f \otimes \psi \rangle.$$

Der Operator $\alpha(f)$ bewahrt die (Anti-)Symmetrie der Zustände und wir setzen $a(f) := \alpha(f) \upharpoonright \mathcal{H}^{(n)}$. Allerdings lässt $a^*(f)$ die (anti-)symmetrischen Unterräume nicht invariant. Damit gilt $a^*(f) = \mathcal{P}_n \alpha^*(f) \upharpoonright \mathcal{H}^{(n-1)}$, wobei $\mathcal{P}_n = \mathcal{S}, \mathcal{A}$ die Projektoren (10.10) sind. Es gilt

$$\mathcal{P}_n = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (\pm 1)^{k-1} P_{\pi_k} \mathcal{P}_{n-1}, \quad (14.12)$$

wobei $\pi_k^{-1} = (k, 1, 2, \dots, k-1)$ (mit $\pi_1 = \text{id}$) eine zyklische Permutation ist und $S_{n-1} \subset S_n$ aus den Permutationen τ mit $\tau(1) = 1$ besteht. In der Tat ist jede Permutation $\sigma \in S_n$ von der Form $\sigma = \pi_k \cdot \tau$ für ein eindeutiges k , wobei $\text{sgn } \sigma = (-1)^{k-1} \text{sgn } \tau$ und $P_\sigma(f \otimes \psi) = P_{\pi_k}(f \otimes P_\tau \psi)$. Mit $\mathcal{P}_{n-1} \alpha^*(f) = \alpha^*(f) \mathcal{P}_{n-1}$ folgt dann

$$a^*(f)\psi = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (\pm 1)^{k-1} P_{\pi_k} \alpha^*(f)\psi = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{k=1}^n (\pm 1)^{k-1} P_{\pi_k}(f \otimes \psi).$$

Im Fall $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2$ stimmen diese Ausdrücke für $a(f)$, $a^*(f)$ mit (14.6, 14.8) überein. Allgemein verringert $a(f)$ die Teilchenzahl um 1 und $a^*(f)$ erhöht sie, was sich über $Na(f) = a(f)(N - 1)$ auch durch

$$[N, a(f)] = -a(f), \quad [N, a^*(f)] = a^*(f).$$

ausdrückt. Man beachte, dass $a^*(f)$ *linear* ist in f , $a(f)$ entsprechend *antilinear*.

Die Klammer

$$[A, B]_{\mp} := AB \mp BA = \begin{cases} [A, B] \\ \{A, B\} \end{cases}$$

bezeichnet den Kommutator (Bosonen), bzw. den Anti-Kommutator (Fermionen). Es gelten die **kanonischen Vertauschungsrelationen**: Für alle $f, g \in \mathcal{H}$ ist

$$[a(f), a(g)]_{\mp} = 0, \quad [a^*(f), a^*(g)]_{\mp} = 0, \quad [a(f), a^*(g)]_{\mp} = \langle f|g \rangle. \quad (14.13)$$

Beweis. Die erste Gleichung folgt aus $\alpha(f)\alpha(g) = \alpha(g)\alpha(f)P_{(12)}$ auf $\otimes^n \mathcal{H}$ und aus $P_{(12)} = \pm 1$ auf $\mathcal{H}^{(n)}$; die Mittlere durch Adjunktion. Was die Letzte angeht, ist $P_{\pi_k}(g \otimes \varphi_1 \otimes \dots \otimes \varphi_{n-1}) = \varphi_1 \otimes \dots \otimes \varphi_{k-1} \otimes g \otimes \varphi_k \otimes \dots \otimes \varphi_{n-1}$ und damit auf $\mathcal{H}^{(n-1)}$

$$\frac{1}{n}\alpha(f)P_{\pi_k}\alpha^*(g) = \frac{1}{n-1}P_{\pi_{k-1}}\alpha^*(g)\alpha(f), \quad (k \neq 1),$$

sowie $\alpha(f)\alpha^*(g) = n\langle f|g \rangle$. Mit (14.12) folgt so

$$\begin{aligned} a(f)a^*(g) &= \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (\pm 1)^{k-1} \alpha(f)P_{\pi_k}\alpha^*(g) = \langle f|g \rangle + \frac{1}{n-1} \sum_{k=2}^n (\pm 1)^{k-1} P_{\pi_{k-1}}\alpha^*(g)\alpha(f) \\ &= \langle f|g \rangle \pm a^*(g)a(f) \end{aligned}$$

nach Substitution $k = k' + 1$ in der letzten Summe. □

Die Eigenschaften (14.7) und (14.13) legen die Konstruktion des Fockraums und der Operatoren $a(f)$ und $a^*(f)$ im Wesentlichen eindeutig fest: Ihre Wirkung auf die Zustände (14.9) ist dadurch erklärt. Dies reicht, da sie den Fockraum aufspannen. Insbesondere gilt im fermionischen Fall $a^*(f)^2 = 0$, was das Pauli-Prinzip zum Ausdruck bringt, vgl. S. 108.

14.3 Besetzungszahl-Basis

Sei $|f_i\rangle$, ($i = 1, 2, \dots$) eine orthonormierte Basis für \mathcal{H} : $\langle f_i|f_j\rangle = \delta_{ij}$, $\sum_j |f_j\rangle\langle f_j| = 1$. Wir setzen $a_k := a(f_k)$. Äquivalent zu (14.13) sind dann die Vertauschungsrelationen

$$[a_i, a_k]_{\mp} = [a_i^*, a_k^*]_{\mp} = 0, \quad [a_i, a_k^*]_{\mp} = \delta_{ik}, \quad (14.14)$$

und das Vakuum ist charakterisiert als Einheitsvektor $|0\rangle$ mit

$$a_k|0\rangle = 0, \quad (k = 1, 2, \dots). \quad (14.15)$$

Beachte die Übereinstimmung zwischen (14.14) im bosonischen Fall und den Vertauschungsrelationen (9.26) harmonischer Oszillatoren: Die Photonen erweisen sich als Bosonen.

Sei $|\tilde{f}_i\rangle$ eine weitere orthonormierte Basis mit Basiswechsel

$$|\tilde{f}_i\rangle = \sum_j |f_j\rangle \langle f_j | \tilde{f}_i\rangle .$$

Aus der Linearität von $a^*(f)$ folgen

$$\tilde{a}_i^* = \sum_j a_j^* \langle f_j | \tilde{f}_i\rangle , \quad \tilde{a}_i = \sum_j a_j \langle \tilde{f}_i | f_j\rangle . \quad (14.16)$$

Wir betrachten die Folgen von **Besetzungszahlen** n_1, n_2, \dots mit

$$n_k = \begin{cases} 0, 1, 2, \dots & \text{(Bosonen)} \\ 0, 1. & \text{(Fermionen)} \end{cases} \quad (n \equiv \sum_k n_k < \infty) . \quad (14.17)$$

Die entsprechenden Vektoren (**Teilchenzahlzustände**)

$$|n_1 n_2, \dots\rangle \equiv (n_1! n_2! \dots)^{-1/2} (a_1^*)^{n_1} (a_2^*)^{n_2} \dots |0\rangle \quad (14.18)$$

bilden eine orthonormierte Basis für \mathcal{F} ; solche mit festem n eine für den Unterraum $\mathcal{H}^{(n)}$, vgl. (10.14). (Insbesondere handelt es sich im fermionischen Fall um Slater–Determinanten.) In dieser Basis ist die Darstellung der a_k, a_k^* im bosonischen Fall durch (9.28, 9.29) gegeben und im fermionischen gemäss

$$a_k^* |n_1 \dots n_k \dots\rangle = (-1)^{n_1 + \dots + n_{k-1}} (1 - n_k) |n_1 \dots n_k + 1 \dots\rangle , \quad (14.19)$$

$$a_k |n_1 \dots n_k \dots\rangle = (-1)^{n_1 + \dots + n_{k-1}} n_k |n_1 \dots n_k - 1 \dots\rangle . \quad (14.20)$$

14.4 Observablen in der Fock-Darstellung

Beliebigen 1- und 2-Teilchenoperatoren entsprechen auf natürliche Weise Operatoren auf \mathcal{F} . Dies geschieht in Erweiterung von (10.8) und ist ebenfalls durch die dortigen Beispiele motiviert, wie im Folgenden dargelegt. Sei weiterhin $|f_i\rangle$ ($i = 1, 2, \dots$) eine orthonormierte Basis für \mathcal{H} .

Gegeben ein **1-Teilchenoperator** b auf \mathcal{H} ist seine zweite Quantisierung $d\Gamma(b)$ auf \mathcal{F} definiert als

$$d\Gamma(b)\Psi = (0, b^{(1)}\psi^1, (b^{(1)} + b^{(2)})\psi^2, \dots) ,$$

mit Ψ wie in (14.2); d.h. auf n -Teilchenzuständen ψ^n durch

$$d\Gamma(b)\psi^n = \sum_{i=1}^n b^{(i)}\psi^n . \quad (14.21)$$

Die **Fock-Darstellung** von $d\Gamma(b)$ lautet:

$$d\Gamma(b) = \sum_{kl} a_k^* b_{kl} a_l , \quad (14.22)$$

wobei $b_{kl} = \langle f_k | b | f_l\rangle$ die Matrixelemente von b sind.

Beachte den Unterschied zwischen (14.21) und (14.22): $d\Gamma(b)$ ergibt sich in der einen Schreibweise als Summe über Teilchen i , in der anderen über 1–Teilchenzustände k, l . Für das Beispiel $b = 1$ auf \mathcal{H} ist $b_{kl} = \delta_{kl}$ und somit

$$d\Gamma(1) = N = \sum_k a_k^* a_k . \quad (14.23)$$

Der Projektor $b = |f_k\rangle\langle f_k|$ steht nach (3.24) für das Ereignis “das Teilchen ist im Zustand $|f_k\rangle$ ”; sein einziges nicht verschwindendes Matrixelement ist $b_{kk} = 1$. Folglich steht der Operator $d\Gamma(|f_k\rangle\langle f_k|)$ für die Anzahl Teilchen im Zustand $|f_k\rangle$ und $d\Gamma(|f_k\rangle\langle f_k|) = a_k^* a_k$ erhellt (14.23).

Beweis von (14.22). Der 1–Teilchenoperator b lässt sich schreiben als $b = \sum_{kl} |f_k\rangle b_{kl} \langle f_l|$. Wegen der Linearität in b beider Seiten von (14.22) genügt es,

$$d\Gamma(|g\rangle\langle f|) = a^*(g)a(f)$$

zu zeigen. Da $d\Gamma(b)$ mit N kommutiert, genügt es ferner, Matrixelemente beider Seiten zwischen Zuständen fester Teilchenzahl n zu vergleichen:

$$\begin{aligned} \langle \phi^n | d\Gamma(|g\rangle\langle f|) | \psi^n \rangle &= \sum_{i=1}^n \langle \phi^n | (|g\rangle\langle f|)^{(i)} | \psi^n \rangle = n \langle \phi^n | (|g\rangle\langle f|)^{(1)} | \psi^n \rangle \\ &= \langle a(g) \phi^n | a(f) \psi^n \rangle = \langle \phi^n | a^*(g) a(f) | \psi^n \rangle , \end{aligned}$$

wobei im zweiten Schritt die Symmetrie von ϕ^n, ψ^n verwendet wurde; und (14.11) im Dritten. \square

Analog lässt sich einem **2–Teilchenoperator** b auf $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}$, der mit der Permutation der Faktoren vertauscht ($bP_{(12)} = P_{(12)}b$), ein Operator $d\Gamma(b)$ auf \mathcal{F} zuordnen:

$$d\Gamma(b)\Psi = (0, 0, b^{(12)}\psi^2, (b^{(12)} + b^{(23)} + b^{(13)})\psi^3, \dots) ,$$

d.h.

$$d\Gamma(b) = \sum_{1 \leq i < j \leq n} b^{(ij)} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} b^{(ij)} .$$

auf n –Teilchenzuständen. Seine Fock–Darstellung lautet:

$$d\Gamma(b) = \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 l_1 l_2} a_{k_2}^* a_{k_1}^* b_{k_1 k_2 l_1 l_2} a_{l_1} a_{l_2} \quad (14.24)$$

mit den Matrixelementen $b_{k_1 k_2 l_1 l_2} = \langle f_{k_1} \otimes f_{k_2} | b | f_{l_1} \otimes f_{l_2} \rangle$.

Beweis. Analog wie oben oder alternativ wie folgt. Es genügt, den Fall $b = d \otimes d$ für einen 1–Teilchenoperator d zu betrachten, da ein allgemeines b Linearkombination von solchen ist. Dann ist

$$d\Gamma(b) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} d^{(i)} d^{(j)} = \frac{1}{2} \left(\sum_{ij} d^{(i)} d^{(j)} - \sum_i (d^2)^{(i)} \right) = \frac{1}{2} (d\Gamma(d)^2 - d\Gamma(d^2))$$

und somit nach (14.22)

$$2d\Gamma(b) = \sum_{k_1 l_1} d_{k_1 l_1} a_{k_1}^* a_{l_1} \sum_{k_2 l_2} d_{k_2 l_2} a_{k_2}^* a_{l_2} - \sum_{k_1 l_2} (d^2)_{k_1 l_2} a_{k_1}^* a_{l_2} = \sum_{k_1 k_2 l_1 l_2} d_{k_1 l_1} d_{k_2 l_2} a_{k_2}^* a_{k_1}^* a_{l_1} a_{l_2} ,$$

wobei

$$a_{k_1}^* a_{l_1} a_{k_2}^* a_{l_2} = a_{k_1}^* (\pm a_{k_2}^* a_{l_1} + \delta_{k_2 l_1}) a_{l_2} = a_{k_2}^* a_{k_1}^* a_{l_1} a_{l_2} + \delta_{k_2 l_1} a_{k_1}^* a_{l_2}$$

verwendet wurde. Das Resultat folgt mit $b_{k_1 k_2 l_1 l_2} = d_{k_1 l_1} d_{k_2 l_2}$. \square

14.5 Der Feldoperator

Anstelle der orthonormierten Basis $\{|f_i\rangle\}_i$ kann man auch eine Uneigentliche wählen, etwa $\{|\vec{x}\rangle\}_{\vec{x}\in\mathbb{R}^3}$ im Fall von $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$, vgl. S. 25. Es ist üblich die entsprechenden Vernichtungsoperatoren $a(|\vec{x}\rangle)$ mit $\Psi(\vec{x})$ zu bezeichnen (in Abweichung zu Ψ in (14.2)) und **Feldoperator** zu nennen. Sie erfüllen nach (14.13) die Vertauschungsrelationen

$$[\Psi(\vec{x}), \Psi(\vec{y})]_{\mp} = 0 = [\Psi^*(\vec{x}), \Psi^*(\vec{y})]_{\mp} , \quad [\Psi(\vec{x}), \Psi^*(\vec{y})]_{\mp} = \delta(\vec{x} - \vec{y}) .$$

Einen 1-Teilchenoperator b , dessen Erwartungswert in $\psi \in \mathcal{H}$ sich als

$$\langle \psi | b | \psi \rangle = \int d^3 x d^3 x' \overline{\psi(\vec{x})} b(\vec{x}, \vec{x}') \psi(\vec{x}') \quad (14.25)$$

mit $b(\vec{x}, \vec{x}') = \langle \vec{x} | b | \vec{x}' \rangle$ schreibt, entspricht nach (14.22)

$$d\Gamma(b) = \int d^3 x d^3 x' \Psi^*(\vec{x}) b(\vec{x}, \vec{x}') \Psi(\vec{x}') . \quad (14.26)$$

Die rein formale Ähnlichkeit von (14.25) zu (14.26) ist der Grund der Wortwahl ‘‘zweite Quantisierung’’: Die komplexwertige Wellenfunktion $\psi(\vec{x})$ wird ersetzt durch die operatorwertige Distribution $\Psi(\vec{x})$. Ähnliches gilt für 2-Teilchenoperatoren b . Anhand von

$$\langle \psi | b | \psi \rangle = \int d^3 x d^3 y \overline{\psi(\vec{x}, \vec{y})} b(\vec{x}, \vec{y}; \vec{x}', \vec{y}') \psi(\vec{x}', \vec{y}')$$

mit $b(\vec{x}, \vec{y}; \vec{x}', \vec{y}') = \langle \vec{x} \otimes \vec{y} | b | \vec{x}' \otimes \vec{y}' \rangle$ wird aus (14.24)

$$d\Gamma(b) = \int d^3 x d^3 y d^3 x' d^3 y' \Psi^*(\vec{y}) \Psi^*(\vec{x}) b(\vec{x}, \vec{y}; \vec{x}', \vec{y}') \Psi(\vec{x}') \Psi(\vec{y}') .$$

Beispiele. Wir schreiben $\hat{b} \equiv d\Gamma(b)$ zur Abkürzung.

1. Dichte bei \vec{x}_0 : 1-Teilchenoperator $\rho(\vec{x}_0) = \delta(\vec{x} - \vec{x}_0)$ mit Erwartungswert

$$\langle \psi | \rho(\vec{x}_0) | \psi \rangle = |\psi(\vec{x}_0)|^2 = \overline{\psi(\vec{x}_0)} \psi(\vec{x}_0) ,$$

vgl. (2.17). Folglich ist

$$\hat{\rho}(\vec{x}_0) = \sum_{i=1}^n \delta(\vec{x}_i - \vec{x}_0) = \Psi^*(\vec{x}_0) \Psi(\vec{x}_0) . \quad (14.27)$$

2. Stromdichte bei \vec{x}_0 : 1-Teilchenoperator

$$\vec{j}(\vec{x}_0) = \frac{\hbar}{2m}(\delta(\vec{x} - \vec{x}_0) \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \delta(\vec{x} - \vec{x}_0))$$

mit Erwartungswert

$$\langle \psi | \vec{j}(\vec{x}_0) | \psi \rangle = \frac{\hbar}{2mi}(\bar{\psi}(\vec{x})(\vec{\nabla}\psi)(\vec{x}) - (\vec{\nabla}\bar{\psi})(\vec{x})\psi(\vec{x})) .$$

Folglich

$$\hat{j}(\vec{x}_0) = \frac{\hbar}{2mi}(\Psi^*(\vec{x})(\vec{\nabla}\Psi)(\vec{x}) - (\vec{\nabla}\Psi)^*(\vec{x})\Psi(\vec{x})) .$$

3. Kinetische Energie: 1-Teilchenoperator $T = \vec{p}^2/2m = -\hbar^2\Delta/2m$,

$$\langle \psi | T | \psi \rangle = \frac{-\hbar^2}{2m} \int d^3x \bar{\psi}(\vec{x})(\Delta\psi)(\vec{x}) = \frac{\hbar^2}{2m} \int d^3x (\vec{\nabla}\bar{\psi})(\vec{x}) \cdot (\vec{\nabla}\psi)(\vec{x}) .$$

Folglich

$$\hat{T} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d^3x (\vec{\nabla}\Psi^*)(\vec{x}) \cdot (\vec{\nabla}\Psi)(\vec{x}) .$$

4. Dichte der Paare bei \vec{x}, \vec{y} : 2-Teilchenoperator

$$\rho(\vec{x}, \vec{y}) = \frac{1}{2}(\delta(\vec{x}_1 - \vec{x})\delta(\vec{x}_2 - \vec{y}) + \delta(\vec{x}_1 - \vec{y})\delta(\vec{x}_2 - \vec{x})) ,$$

mit Erwartungswert in $\psi \in \mathcal{H}_{a/s}^{(2)}$

$$\langle \psi | \rho(\vec{x}, \vec{y}) | \psi \rangle = |\psi(\vec{x}, \vec{y})|^2 .$$

Folglich

$$\hat{\rho}(\vec{x}, \vec{y}) = \Psi^*(\vec{y})\Psi^*(\vec{x})\Psi(\vec{x})\Psi(\vec{y}) . \quad (14.28)$$

Ebenso für ein äusseres Potential $V(\vec{x})$ (1-Teilchenoperator) und für ein Paarpotential $W(\vec{x}-\vec{y})$ (2-Teilchenoperator). Insgesamt schreibt sich ein Vielteilchenoperator wie (13.1)

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^n \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{x}_i) \right) + \sum_{i<j}^n W(\vec{x}_i - \vec{x}_j) \\ &= \int d^3x \left(\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}\Psi^*(\vec{x}) \cdot \vec{\nabla}\Psi(\vec{x}) + \Psi^*(\vec{x})V(\vec{x})\Psi(\vec{x}) \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \int d^3x d^3y \Psi^*(\vec{y})\Psi^*(\vec{x})W(\vec{x} - \vec{y})\Psi(\vec{x})\Psi(\vec{y}) . \end{aligned}$$

Für Teilchen mit Spin passen wir die Notation an: Der Feldoperator zu $|\vec{x}, s\rangle$ ist $\Psi_s(\vec{x})$.

14.6 Korrelationsfunktionen

Sei b ein 1-Teilchenoperator. Erwartungswerte von $d\Gamma(b)$ in einem Zustand $|\phi\rangle \in \mathcal{F}$ lassen sich nach (14.22) auf die **1-Teilchenkorrelationsfunktion**

$$G_{kl} = \langle \phi | a_k^* a_l | \phi \rangle$$

zurückführen:

$$\langle \phi | d\Gamma(b) | \phi \rangle = \sum_{kl} b_{kl} \langle \phi | a_k^* a_l | \phi \rangle . \quad (14.29)$$

Ebenso, für b einen 2-Teilchenoperator, auf die **2-Teilchenkorrelationsfunktion**

$$G_{k_2 k_1 l_1 l_2} = \langle \phi | a_{k_2}^* a_{k_1}^* a_{l_1} a_{l_2} | \phi \rangle ,$$

und zwar

$$\langle \phi | d\Gamma(b) | \phi \rangle = \sum_{k_1 k_2 l_1 l_2} b_{k_1 k_2 l_1 l_2} \langle \phi | a_{k_2}^* a_{k_1}^* a_{l_1} a_{l_2} | \phi \rangle . \quad (14.30)$$

Im wichtigen Spezialfall der Teilchenzahlzustände (14.18), d.h. $|\phi\rangle = |n_1 n_2, \dots\rangle$, ist die zweite Korrelationsfunktion durch die Erste bestimmt. Wir unterscheiden:

Bosonen: Es gilt

$$\begin{aligned} \langle \phi | a_{k_2}^* a_{k_1}^* a_{l_1} a_{l_2} | \phi \rangle &= \langle \phi | a_{k_2}^* a_{l_2} | \phi \rangle \langle \phi | a_{k_1}^* a_{l_1} | \phi \rangle + \langle \phi | a_{k_2}^* a_{l_1} | \phi \rangle \langle \phi | a_{k_1}^* a_{l_2} | \phi \rangle \\ &\quad - \delta_{k_1 l_1} \delta_{k_2 l_2} \delta_{k_1 k_2} \langle \phi | a_{k_1}^* a_{k_1} | \phi \rangle (\langle \phi | a_{k_1}^* a_{k_1} | \phi \rangle + 1) . \end{aligned} \quad (14.31)$$

Fermionen: Es gilt

$$\langle \phi | a_{k_2}^* a_{k_1}^* a_{l_1} a_{l_2} | \phi \rangle = \langle \phi | a_{k_2}^* a_{l_2} | \phi \rangle \langle \phi | a_{k_1}^* a_{l_1} | \phi \rangle - \langle \phi | a_{k_2}^* a_{l_1} | \phi \rangle \langle \phi | a_{k_1}^* a_{l_2} | \phi \rangle . \quad (14.32)$$

Beachte das Fehlen des letzten Terms aus (14.31). Dies impliziert die Verallgemeinerung

$$\begin{aligned} &\langle \phi | a^*(g_2) a^*(g_1) a(h_1) a(h_2) | \phi \rangle \\ &= \langle \phi | a^*(g_2) a(h_2) | \phi \rangle \langle \phi | a^*(g_1) a(h_1) | \phi \rangle - \langle \phi | a^*(g_2) a(h_1) | \phi \rangle \langle \phi | a^*(g_1) a(h_2) | \phi \rangle , \end{aligned} \quad (14.33)$$

aufgrund der Linearität beider Seiten in g_1, g_2 , bzw. Antilinearität in h_1, h_2 .

Beweis von (14.31,14.32). Alle Erwartungswerte verlangen, damit sie nicht verschwinden, dass in jedem Zustand gleich viele Teilchen erzeugt wie vernichtet werden. Beide Seiten beider Gleichungen verschwinden somit nur in den folgenden Fällen (allenfalls) nicht:

- $(k_1, k_2) = (l_1, l_2)$, $k_1 \neq k_2$
- $(k_1, k_2) = (l_2, l_1)$, $k_1 \neq k_2$
- $k_1 = k_2 = l_1 = l_2$.

Sie lauten dann

- $\langle \phi | a_{k_2}^* a_{k_1}^* a_{k_1} a_{k_2} | \phi \rangle = \langle \phi | a_{k_2}^* a_{k_2} | \phi \rangle \langle \phi | a_{k_1}^* a_{k_1} | \phi \rangle$
- $\langle \phi | a_{k_2}^* a_{k_1}^* a_{k_1} a_{k_2} | \phi \rangle = \pm \langle \phi | a_{k_2}^* a_{k_2} | \phi \rangle \langle \phi | a_{k_1}^* a_{k_1} | \phi \rangle$
- $\langle \phi | a_k^* a_k^* a_k a_k | \phi \rangle = \begin{cases} \langle \phi | a_k^* a_k | \phi \rangle (\langle \phi | a_k^* a_k | \phi \rangle - 1) \\ 0 . \end{cases}$

Beachte, dass $a_k^* a_k | \phi \rangle = n_k | \phi \rangle$, sowie (14.14). Der erste Fall folgt nun aus $a_{k_2}^* a_{k_1}^* a_{k_1} a_{k_2} = (\pm 1)^2 a_{k_2}^* a_{k_2} a_{k_1}^* a_{k_1}$, der zweite aus $a_{k_2}^* a_{k_1}^* a_{k_2} a_{k_1} = \pm a_{k_2}^* a_{k_2} a_{k_1}^* a_{k_1}$ und der dritte aus

$$\begin{cases} a_k^* a_k^* a_k a_k = a_k^* (a_k a_k^* - 1) a_k = (a_k^* a_k)^2 - a_k^* a_k , \\ a_k^2 = 0 . \end{cases}$$

□

Bemerkung. Die Slater–Determinante der Orbitale $|f_i\rangle$, ($i = 1, \dots, N$) entspricht der Besetzung

$$|\phi\rangle = SD(f_1, \dots, f_N) = |1, \dots, 1, 0, \dots\rangle.$$

So ist $G_{kl} = \delta_{kl}$, ($1 \leq k, l \leq N$) und $= 0$ sonst; ebenso $G_{k_2 k_1 l_1 l_2} = \delta_{k_2 l_2} \delta_{k_1 l_1} - \delta_{k_2 l_1} \delta_{k_1 l_2}$ dank (14.32). Damit wird (14.29)

$$\langle \phi | d\Gamma(b) | \phi \rangle = \sum_{k=1}^N b_{kk} = \sum_k \langle f_k | b | f_k \rangle;$$

ebenso wird (14.30)

$$\begin{aligned} \langle \phi | d\Gamma(b) | \phi \rangle &= \sum_{k_1, k_2}^N b_{k_1 k_2 k_1 k_2} - b_{k_1 k_2 k_2 k_1} \\ &= \sum_{k_1, k_2}^N \langle f_{k_1} \otimes f_{k_2} | b | f_{k_1} \otimes f_{k_2} \rangle - \langle f_{k_1} \otimes f_{k_2} | b | f_{k_2} \otimes f_{k_1} \rangle. \end{aligned}$$

Beide Gleichungen zusammen reproduzieren (12.9).

14.7 Korrelationsfunktionen für Fermionen

Wir betrachten N freie Fermionen mit Spin $\frac{1}{2}$ in einem Würfel, wie auf S. 109. Im Unterschied dazu wählen wir periodische Randbedingungen. Die normierten 1–Teilchenzustände sind

$$\begin{aligned} \phi_{\vec{k}, \sigma}(\vec{x}, s) &= \langle \vec{x}, s | \vec{k}, \sigma \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \delta_{\sigma s} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}, \quad (\vec{x} \in V, \quad s = \pm \frac{1}{2}), \\ k_i &= \frac{2\pi}{L} n_i, \quad n_i \in \mathbb{Z}, \quad \sigma = \pm \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Die entsprechenden Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, $a_{\vec{k}\sigma}^*$ und $a_{\vec{k}\sigma}$, erfüllen nach (14.16)

$$\Psi_s(\vec{x}) = \sum_{\vec{k}, \sigma} a_{\vec{k}\sigma} \langle \vec{x}, s | \vec{k}, \sigma \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} a_{\vec{k}s}, \quad \Psi_s^*(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} a_{\vec{k}s}^*. \quad (14.34)$$

Der Grundzustand der N Teilchen ist der **Fermi-See**

$$|\phi_0\rangle = \prod_{|\vec{k}| \leq k_F, s} a_{\vec{k}s}^* |0\rangle,$$

wobei k_F durch (10.22) bestimmt ist: $k_F^3 = 3\pi^2 n$, ($n = N/V$). Wir untersuchen zunächst die 1–Teilchenkorrelationsfunktion. Im Impulsraum ist sie

$$G_{\vec{k}s, \vec{k}'s'} = \langle \phi_0 | a_{\vec{k}s}^* a_{\vec{k}'s'} | \phi_0 \rangle = \delta_{ss'} n_{\vec{k}s}$$

mit Besetzungszahlen

$$n_{\vec{k}s} = \begin{cases} 1, & (|\vec{k}| \leq k_F) \\ 0, & (|\vec{k}| > k_F) \end{cases} .$$

Im Ortsraum ist

$$G_{ss'}(\vec{x}, \vec{x}') = \langle \phi_0 | \Psi_s^*(\vec{x}) \Psi_{s'}(\vec{x}') | \phi_0 \rangle = L^{-3} \sum_{\substack{\vec{k}, \sigma \\ |\vec{k}| \leq k_F}} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{x}')} \delta_{\sigma s} \delta_{\sigma s'}$$

dank (14.34), und im Limes $L \rightarrow \infty$

$$G_{ss'}(\vec{x}, \vec{x}') = \begin{cases} 0, & (s \neq s') \\ (2\pi)^{-3} \int_{|\vec{k}| \leq k_F} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{x}')} d^3 k, & (s = s') . \end{cases}$$

Insbesondere ist nach (14.27) die Dichte der Teilchen der Spineinstellung s

$$\langle \phi_0 | \Psi_s^*(\vec{x}) \Psi_s(\vec{x}) | \phi_0 \rangle = (2\pi)^{-3} \int_{|\vec{k}| \leq k_F} d^3 k = \frac{k_F^3}{6\pi^2} = \frac{n}{2} ,$$

was wie erwartet unabhängig von \vec{x} , s ist. Allgemein ist

$$G_{ss}(\vec{x}, \vec{x}') =: \frac{n}{2} g(k_F |\vec{x} - \vec{x}'|) , \quad g(x) = 3 \frac{\sin x - x \cos x}{x^3} .$$

In der Tat: In Polarkoordinaten (k, θ, φ) ist $d^3 k = k^2 dk d\varphi d(\cos \theta)$ und $\vec{k} \cdot (\vec{x} - \vec{x}') = kr \cos \theta$. Mit $\cos \theta = u$ ist

$$\frac{n}{2} g(k_F r) = (2\pi)^{-2} \int_0^{k_F} dk k^2 \int_{-1}^1 e^{-ikru} du = \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^{k_F} dk k \sin kr = \frac{k_F^3}{2\pi^2 x^3} \int_0^x dx' x' \sin x' ,$$

wobei $x = k_F r$.

Die **Paarkorrelationsfunktion** ist der Erwartungswert von (14.28) und damit gleich der 2-Teilchenkorrelationsfunktion bei paarweise gleichen Argumenten:

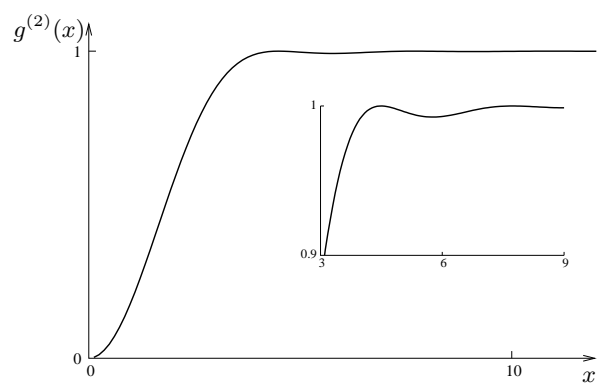
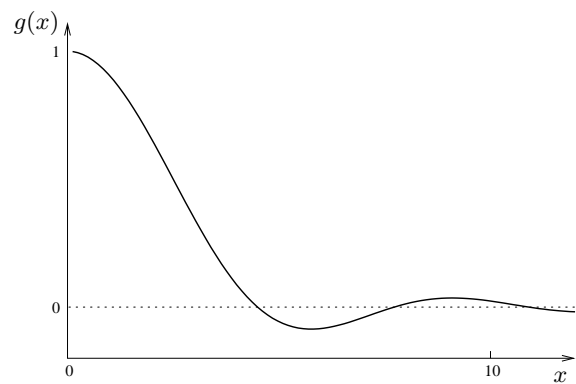
$$G_{ss'}^{(2)}(\vec{x}, \vec{x}') := \langle \phi_0 | \Psi_s^*(\vec{x}) \Psi_{s'}^*(\vec{x}') \Psi_{s'}(\vec{x}') \Psi_s(\vec{x}) | \phi_0 \rangle .$$

Nach (14.33) ist

$$G_{ss'}^{(2)}(\vec{x}, \vec{x}') = G_{ss}(\vec{x}, \vec{x}) G_{s's'}(\vec{x}', \vec{x}') - G_{ss'}(\vec{x}, \vec{x}') G_{s's}(\vec{x}', \vec{x}) = \left(\frac{n}{2}\right)^2 \delta_{ss'} g^{(2)}(k_F |\vec{x} - \vec{x}'|) ,$$

wobei

$$g^{(2)}(x) = 1 - g^2(x) = 1 - 9 \frac{(\sin x - x \cos x)^2}{x^6} .$$



14.8 Korrelationsfunktionen für Bosonen

15 Quantenstatistik

15.1 Zustände und Gesamtheiten

Reine Zustände eines quantenmechanischen Systems sind gegeben durch Vektoren

$$\psi \in \mathcal{H}, \quad \|\psi\| = 1$$

eines Hilbertraums \mathcal{H} (bis auf die Phase: $\psi \rightarrow c\psi$, $|c| = 1$). Gemischte Zustände sind Dichtematrizen über \mathcal{H}

$$P = P^* \geq 0, \quad \text{tr } P = 1.$$

Die Spektraldarstellung davon ist

$$P = \sum_k w_k P_k, \tag{15.1}$$

wo

$$w_k = \bar{w}_k \geq 0, \quad \sum_k w_k = 1,$$

die Eigenwerte von P sind und

$$\varphi_k \in \mathcal{H}, \quad \|\varphi_k\| = 1; \quad P_k = |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|$$

die Eigenvektoren und Eigenprojektoren. Insbesondere ist jeder gemischte Zustand eine konvexe Kombination von reinen Zuständen $P_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|$. Erwartungswerte einer beliebigen Observablen $A = A^*$ in einem reinen oder gemischten Zustand sind durch $(\psi, A\psi)$, bzw. $\text{tr}(PA)$ gegeben.

Wir betrachten ein System mit **rein diskrettem Energiespektrum** (typisch: Teilchen in einem Kasten). Dann gibt es eine orthonormierte Basis von Eigenvektoren des Hamiltonoperators H :

$$H\psi_n = E_n\psi_n, \quad (\psi_n, \psi_m) = \delta_{nm}.$$

Jede Bewegung lässt sich darstellen durch

$$\begin{aligned} \psi(t) &= \sum_n c_n e^{-i\omega_n t} \psi_n, \\ c_n &= (\psi_n, \psi(0)), \quad E_n = \hbar\omega_n. \end{aligned} \tag{15.2}$$

Die (zeitlich konstante) Energieverteilung ist gegeben durch

$$\rho_n = |c_n|^2 = \text{Wahrscheinlichkeit, dass } H \text{ den Wert } E_n \text{ annimmt.}$$

In Analogie zum klassischen Wiederkehrsatz von Poincaré gilt: Zu jedem $\psi(0)$ und jedem $\varepsilon > 0$ gibt es beliebig grosse t so, dass

$$\|\psi(t) - \psi(0)\| < \varepsilon;$$

d.h. das System kehrt immer wieder beliebig genau in den Anfangszustand zurück.

Beweis. Approximiere in (8.2) $\psi(0)$ durch eine endliche Summe (und damit auch $\psi(t)$, gleichmässig in t) und benütze die Kompaktheit der Einheitskugel in diesem endlich-dimensionalen Hilbertraum: $\psi(t)$ enthält eine konvergente Teilfolge $\psi(t_n)$, $t_n \rightarrow \infty$ und somit $\|\psi(t_n) - \psi(t_m)\| \leq \varepsilon$ für $n, m \rightarrow \infty$. Da $e^{-iHt/\hbar}$ unitär ist, gilt auch $\|\psi(t_n - t_m) - \psi(0)\| \leq \varepsilon$.

Auch der Erwartungswert

$$\langle A \rangle_t = (\psi(t), A\psi(t))$$

irgendeiner Observablen A kommt daher seinem Anfangswert $\langle A \rangle_0$ immer wieder beliebig nahe. Wie im klassischen Fall kann daher die Einstellung des Gleichgewichts nicht im Sinn der Konvergenz von $\langle A \rangle_t$ im Limes $t \rightarrow \infty$ verstanden werden: Erwartungswerte schwanken um ihren **Zeitmittelwert**

$$\langle A \rangle := \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle A \rangle_t ,$$

den wir wie in der klassischen Statistischen Mechanik als Erwartungswert im **thermodynamischen Gleichgewicht** auffassen. Nach (15.1) ist

$$\langle A \rangle = \sum_{n,m} \bar{c}_n c_m \underbrace{(\psi_n, A\psi_m)}_{A_{nm}} \underbrace{\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt e^{i(\omega_n - \omega_m)t}}_{\begin{array}{ll} 0 & \text{falls } E_n \neq E_m \\ 1 & \text{falls } E_n = E_m \end{array}} .$$

Wenn die Eigenwerte E_n alle einfach sind (vgl. Ergodenhypothese: nur ein invarianter Zustand pro Energiefläche), so ergibt sich

$$\langle A \rangle = \sum_n \rho_n A_{nn} \tag{15.3}$$

d.h. das thermodynamische Gleichgewicht ist alleine durch die **Energieverteilung** bestimmt. Man kann (15.3) auch schreiben als

$$\langle A \rangle = \text{tr } P_\infty A ,$$

wobei P_∞ die Dichtematrix

$$P_\infty = \sum_n \rho_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n|$$

ist (diagonal in der Eigenbasis $\{\psi_n\}$ der Energie). Es ist $[P_\infty, H] = 0$, d.h. P_∞ ist stationär.

Entropie: In Anlehnung an die Definition im klassischen Fall sei

$$S(P) = -k \text{tr}(P \log P) \tag{15.4}$$

die Entropie des Zustandes P .

Eigenschaften

1) $S(P) \geq 0$, und = 0 nur für reine Zustände $P = P_\psi$ (denn: $0 \leq w_i \leq 1$ in (15.1), also $-w_i \log w_i \geq 0$, und 0 nur für $w_i = 0, 1$).

2) S ist strikt konkav in P : Für $P = \lambda P_1 + (1 - \lambda)P_2$, $0 \leq \lambda \leq 1$ ($P_{1,2}$: Zustände) gilt

$$S(P) \geq \lambda S(P_1) + (1 - \lambda)S(P_2) \quad (15.5)$$

mit “=” nur für $\lambda = 0, 1$ oder $P_1 = P_2$.

Beweis. Allgemein, für eine konvexe Funktion $f : D \rightarrow \mathbb{R}$ und selbstadjungierte Operatoren A, B mit Spektrum in $D \subset \mathbb{R}$, gilt:

$$\operatorname{tr} f(B) \geq \operatorname{tr} [f(A) + f'(A) \cdot (B - A)] \quad (15.6)$$

(falls f strikt konvex: “=” nur für $B = A$). Denn sei $\{\psi_j\}$ eine o.n. Eigenbasis für B , $B\psi_j = b_j\psi_j$. Dann gilt für ψ mit $\|\psi\| = 1$

$$(\psi, f(B)\psi) = \sum_j |c_j|^2 f(b_j) \geq f\left(\sum_j |c_j|^2 b_j\right) = f((\psi, B\psi)), \quad (15.7)$$

da $\sum_j |c_j|^2 = 1$ für $c_j = (\psi_j, \psi)$. Durch nochmalige Anwendung der Konvexität ist

$$f((\psi, B\psi)) \geq f((\psi, A\psi)) + f'((\psi, A\psi)) \cdot (\psi, (B - A)\psi)$$

und für einen Eigenvektor ψ von A ist die rechte Seite gleich

$$(\psi, [f(A) + f'(A) \cdot (B - A)]\psi). \quad (15.8)$$

Summation von (15.7, 15.8) über eine Eigenbasis von A liefert (15.6). Eine Anwendung davon ist ($0 \leq \lambda \leq 1$)

$$\operatorname{tr} f(\lambda B_1 + (1 - \lambda)B_2) \leq \lambda \operatorname{tr} f(B_1) + (1 - \lambda) \operatorname{tr} f(B_2) \quad (15.9)$$

(falls f strikt konvex: “=” nur $\lambda = 0, 1$ oder $B_1 = B_2$). Mit $A = \lambda B_1 + (1 - \lambda)B_2$ ist nämlich

$$B_1 = A - (1 - \lambda)(B_2 - B_1), \quad B_2 = A + \lambda(B_2 - B_1),$$

also

$$\begin{aligned} \operatorname{tr} f(B_1) &\geq \operatorname{tr} f(A) - (1 - \lambda) \operatorname{tr} [f'(A)(B_2 - B_1)], \\ \operatorname{tr} f(B_2) &\geq \operatorname{tr} f(A) + \lambda \operatorname{tr} [f'(A)(B_2 - B_1)]. \end{aligned}$$

Die gewichtete Summe davon ist (15.9). Der Spezialfall $f(x) = x \log x$ ist (15.5). Für diesen Fall halten wir noch (15.6) fest ($A, B \geq 0$)

$$\operatorname{tr}(B \log B) \geq \operatorname{tr}(B \log A + B - A) \quad (15.10)$$

(= nur für $B = A$; **Kleinsche Ungleichung**). □

3) Trennungssatz: Sei P ein Zustand auf dem Hilbertraum $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ eines zusammengesetzten Systems “1+2”. Die partiellen Spuren

$$P_1 = \operatorname{tr}_{\mathcal{H}_2} P, \quad P_2 = \operatorname{tr}_{\mathcal{H}_1} P$$

($\operatorname{tr}_{\mathcal{H}_2} P$ ist ein Operator auf \mathcal{H}_1 definiert durch

$$\operatorname{tr}_{\mathcal{H}_1}(A \cdot \operatorname{tr}_{\mathcal{H}_2} P) = \operatorname{tr}_{\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2}((A \otimes \operatorname{id})P)$$

für alle Operatoren A auf \mathcal{H}_1) sind Zustände auf \mathcal{H}_1 bzw. \mathcal{H}_2 . Es gilt

$$S(P) \leq S(P_1) + S(P_2)$$

mit “=” genau dann, falls P_1 und P_2 unkorreliert sind, d.h. falls $P = P_1 \otimes P_2$.

Beweis. Wegen $\operatorname{tr} P = \operatorname{tr} P_1 \otimes P_2 = 1$ lautet (15.10) für $B = P$, $A = P_1 \otimes P_2$

$$\begin{aligned} \operatorname{tr}_{\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2}(P \log P) &\geq \operatorname{tr}_{\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2}(P \underbrace{\log(P_1 \otimes P_2)}_{(\log P_1) \otimes \operatorname{id} + \operatorname{id} \otimes (\log P_2)}) \\ &= \operatorname{tr}_{\mathcal{H}_1}(P_1 \log P_1) + \operatorname{tr}_{\mathcal{H}_2}(P_2 \log P_2). \end{aligned}$$

□

4) S ist invariant unter der Zeitevolution:

$$S(P_t) = S(P) ,$$

wo $P_t = e^{-itH/\hbar} P e^{itH/\hbar}$.

Beweis. Für eine beliebige unitäre Abbildung U ist $f(UPU^*) = Uf(P)U^*$, also $\text{tr} f(UPU^*) = \text{tr} f(P)$, wegen der Zyklizität der Spur. \square

Analog zum klassischen Fall kann man verschiedene statistische Gesamtheiten einführen. Wir betrachten ein N -Teilchensystem im Volumen Λ mit Hamiltonoperator $H_{\Lambda,N}$ auf dem Hilbertraum $\mathcal{H}_{\Lambda,N}$.

1) Die **mikrokanonische Gesamtheit**: E, N, Λ fest. Die Dichtematrix ist

$$P = \frac{1}{\Sigma_{\Delta}(E, \Lambda, N)} P_{\Delta}(E, \Lambda, N) , \quad (15.11)$$

$$\Sigma_{\Delta}(E, \Lambda, N) = \text{tr} P_{\Delta}(E, \Lambda, N) ,$$

wo $P_{\Delta}(E, \Lambda, N)$ der Projektor auf die Eigenvektoren von $H_{\Lambda,N}$ mit Eigenwerten in $[E - \Delta, E]$ ist, und $\Sigma_{\Delta}(E, \Lambda, N)$ deren Anzahl. Die Entropie (15.4) ist

$$S(E, \Lambda, N) = k \log \Sigma_{\Delta}(E, \Lambda, N) . \quad (15.12)$$

Typischerweise ist für grosse Systeme die Wahl von Δ unwesentlich, solange $\Delta \geq \varepsilon N$ ($\varepsilon > 0$ fest).

2) Die **kanonische Gesamtheit**: $\langle H \rangle, N, \Lambda$ fest.

$$P = \frac{1}{Z(\beta, \Lambda, N)} e^{-\beta H_{\Lambda,N}} , \quad (15.13)$$

$$Z(\beta, \Lambda, N) = \text{tr} e^{-\beta H_{\Lambda,N}} .$$

Die freie Energie ist

$$F(\beta, \Lambda, N) = -\frac{1}{\beta} \log Z(\beta, \Lambda, N) . \quad (15.14)$$

Ist \tilde{P} ein weiterer Zustand mit demselben Energiemittelwert $\langle H \rangle = \text{tr}(\tilde{P}H) = \text{tr}(PH)$, so ist nach (15.10)

$$\begin{aligned} \text{tr}(\tilde{P} \log \tilde{P}) &\geq \text{tr}(\tilde{P} \log P) \\ &= \text{tr}(\tilde{P}(-\beta H - \log Z)) = \text{tr}(P(-\beta H - \log Z)) \\ &= \text{tr}(P \log P) , \end{aligned}$$

d.h. seine Entropie ist kleiner: $S(\tilde{P}) \leq S(P)$.

3) Die **grosskanonische Gesamtheit**: $\langle H \rangle, \langle N \rangle, \Lambda$ fest. Der Hilbertraum ist der **Fockraum**

$$\mathcal{H}_{\Lambda} = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}_{\Lambda,N}$$

mit Zuständen

$$\psi = (\psi_0, \psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots) ,$$

wobei $\psi_N \in \mathcal{H}_{\Lambda,N}$ (und $\mathcal{H}_{\Lambda,0} = \mathbb{C}$) und Skalarprodukt

$$(\psi, \varphi) = \sum_{N=0}^{\infty} (\psi_N, \varphi_N)_{\mathcal{H}_{\Lambda,N}} .$$

Der Teilchenzahloperator ist

$$N\psi = (0, \psi_1, 2\psi_2, 3\psi_3, \dots)$$

und der Hamiltonoperator

$$H_{\Lambda}\psi = (0, H_{\Lambda,1}\psi_1, H_{\Lambda,2}\psi_2, \dots) .$$

Die Dichtematrix im Gleichgewicht ist

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{\Xi(\beta, \mu, \Lambda)} e^{-\beta(H_{\Lambda} - \mu N)} , \\ \Xi(\beta, \mu, \Lambda) &= \text{tr} e^{-\beta(H_{\Lambda} - \mu N)} . \end{aligned} \quad (15.15)$$

Das grosskanonische Potential ist

$$\Omega(\beta, \mu, \Lambda) = -pV = -\frac{1}{\beta} \log \Xi(\beta, \mu, \Lambda) . \quad (15.16)$$

Alle diese Gleichgewichtszustände sind Zustände **maximaler Entropie** bei passenden Nebenbedingungen (Gibbs'sches Variationsprinzip).

15.2 Unabhängige Teilchen

Wir betrachten unabhängige Fermionen oder Bosonen (F/B) mit 1-Teilchen-Energiespektrum

$$\varepsilon_0 \leq \varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \dots \leq \varepsilon_{\alpha} \leq \dots , \quad \varepsilon_{\alpha} \xrightarrow{\alpha \rightarrow \infty} \infty .$$

Im Fockraum (s. S. 147) benützen wir die entsprechende Besetzungszahlbasis $|n_0, n_1, \dots\rangle$, wobei

$$n_{\alpha} = \begin{cases} 0, 1 & (F) \\ 0, 1, 2, 3, \dots & (B) \end{cases}$$

mit $\sum_{\alpha} n_{\alpha} < \infty$. In dieser Basis sind N und H diagonal:

$$\begin{aligned} N |n_0, n_1, \dots\rangle &= \left(\sum_{\alpha} n_{\alpha} \right) |n_0, n_1, \dots\rangle , \\ H |n_0, n_1, \dots\rangle &= \left(\sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} \right) |n_0, n_1, \dots\rangle . \end{aligned}$$

Somit ist die grosskanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{n_0, n_1, \dots} \prod_{\alpha} e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\alpha})n_{\alpha}} = \prod_{\alpha} \sum_n e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\alpha})n} \\ &= \prod_{\alpha} (1 \pm e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\alpha})})^{\pm 1} \quad \begin{pmatrix} F \\ B \end{pmatrix} , \end{aligned} \quad (15.17)$$

wobei im Fall (B) $\mu < \varepsilon_0$ sein muss, damit die geometrische Reihe konvergiert. Also ist

$$\log \Xi = \pm \sum_{\alpha} \log(1 \pm e^{\beta(\mu - \varepsilon_{\alpha})}) \quad \begin{pmatrix} F \\ B \end{pmatrix}. \quad (15.18)$$

Für die mittleren Besetzungszahlen $\langle n_{\alpha} \rangle$ findet man daraus:

$$\begin{aligned} \langle n_{\alpha} \rangle &= \frac{\sum_{n_0, n_1, \dots} n_{\alpha} e^{\beta \sum_{\gamma} (\mu - \varepsilon_{\gamma}) n_{\gamma}}}{\sum_{n_0, n_1, \dots} e^{\beta \sum_{\gamma} (\mu - \varepsilon_{\gamma}) n_{\gamma}}} \\ &= -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log \Xi}{\partial \varepsilon_{\alpha}} \right)_{\mu, \beta} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\alpha} - \mu)} \pm 1} \quad \begin{pmatrix} F \\ B \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (15.19)$$

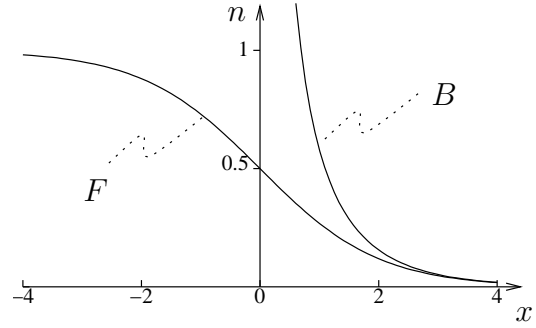
Es ist also

$$\langle n_{\alpha} \rangle = n \left(\frac{\varepsilon_{\alpha} - \mu}{kT} \right)$$

mit der Fermi/Bose Verteilung

$$n(x) = (e^x \pm 1)^{-1}.$$

Insbesondere gilt im fermionischen Fall die Teilchen-Loch Symmetrie $n(x) + n(-x) = 1$.



15.3 Ideale Quantengase

Freie Teilchen im Würfel $0 \leq x_i \leq L$, periodische Randbedingungen. Einteilchenzustände

$$\psi_{\vec{k}, \sigma}(\vec{x}, m) = \delta_{\sigma m} e^{i(k_1 x_1 + k_2 x_2 + k_3 x_3)}$$

mit $\sigma, m = -s, -s+1, \dots, +s$ (Spin s) und

$$k_i = \frac{2\pi}{L} \nu_i, \quad (\nu_i \in \mathbb{Z}).$$

Die 1-Teilchen-Energien sind

$$\varepsilon_{\vec{k}, \sigma} = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}.$$

Damit folgt ($z = e^{\beta\mu}$)

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \log \Xi &= \frac{2s+1}{(2\pi)^3} \frac{(2\pi)^3}{L^3} \underbrace{\sum_{\vec{k}} \pm \log(1 \pm z e^{-\beta \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}})}_{\text{Riemann-Summe für}} \\ & \quad \pm \int d^3k \log(1 \pm z e^{-\beta \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}}) \end{aligned}$$

also im thermodynamischen Limes

$$\frac{p}{kT} = \frac{2s+1}{\lambda^3} \cdot \underbrace{\frac{\pm 2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx \sqrt{x} \log(1 \pm z e^{-x})}_{=: f_{5/2}^{\pm}(z)} \quad \begin{pmatrix} F \\ B \end{pmatrix} \quad (15.20)$$

vermittels der Substitution

$$x = \beta \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}, \quad d^3k = 4\pi k^2 dk = 2\pi \left(\frac{2m}{\beta \hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{x} dx.$$

Hier ist λ die "thermische Wellenlänge"

$$\lambda = \hbar \cdot \sqrt{\frac{2\pi}{mkT}} = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (15.21)$$

(\sim de Broglie-Wellenlänge eines Teilchens der Energie kT). Mit $1/v = z \frac{\partial}{\partial z} (p/kT)$ folgt die **thermische Zustandsgleichung** in Parameterform

$$\begin{aligned} \frac{p}{kT} &= \frac{2s+1}{\lambda^3} f_{5/2}^\pm(z), & (F) \\ \frac{1}{v} &= \frac{2s+1}{\lambda^3} f_{3/2}^\pm(z) & (B) \end{aligned} \quad (15.22)$$

mit

$$f_{3/2}^\pm(z) = z \frac{d}{dz} f_{5/2}^\pm(z).$$

Analog zu (15.19) ist

$$U = - \left(\frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta} \right)_{z,V}, \quad (15.23)$$

also beträgt in beiden Fällen die mittlere Energie pro Volumeneinheit

$$\frac{U}{V} = - \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta p)_z = \frac{3}{2} p,$$

da $\beta p \propto \beta^{-3/2}$ bei festem z . Für die **mittlere Energie pro Teilchen** folgt

$$u = \frac{3}{2} p v.$$

Da die rechte Seite in

$$\frac{p v}{kT} = \frac{f_{5/2}^\pm(z)}{f_{3/2}^\pm(z)}$$

i.A. $\neq 1$ ist, weichen die Zustandsgleichungen von den klassischen ab.

Klassischer Limes

Aus $\log(1-x) = -\sum_{n=1}^{\infty} x^n/n$, ($|x| < 1$) und

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx \sqrt{x} e^{-nx} = n^{-3/2}$$

erhält man die Potenzreihen

$$\begin{aligned} f_{5/2}^\pm(z) &= \mp \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(\mp z)^l}{l^{5/2}}, \\ f_{3/2}^\pm(z) &= \mp \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(\mp z)^l}{l^{3/2}}. \end{aligned} \quad (|z| < 1), \quad (15.24)$$

Für $z \ll 1$ genügen die Glieder $l = 1$. Dann $f_{5/2}^{\pm}(z) \approx f_{3/2}^{\pm}(z) (\approx z)$ und es resultieren die Zustandsgleichungen eines klassischen (monoatomaren) idealen Gases: $pv = kT$, $u = (3/2)kT$. Dies bedeutet

$$v \gg \lambda^3 : \quad \text{Bedingung für den klassischen Limes,}$$

d.h. der mittlere Teilchenabstand ist gross gegen λ . Dann gilt:

$$\begin{aligned} pv &= kT, \\ u &= \frac{3}{2}kT \end{aligned} \quad (15.25)$$

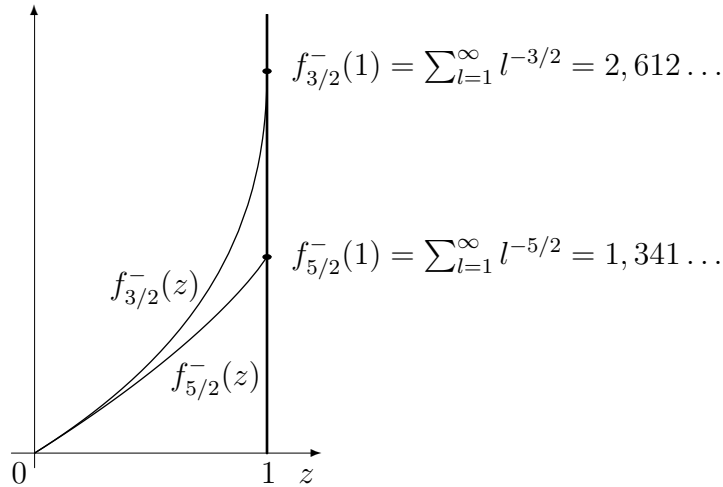
(klassisches ideales Gas!) Unter Berücksichtigung der nächsten Ordnung in z lautet (15.25)

$$pv = kT \left(1 \pm \frac{1}{(2s+1)2^{5/2}} \frac{\lambda^3}{v} + O\left(\left(\frac{\lambda^3}{v}\right)^2\right) \right) \quad \begin{matrix} (F) \\ (B) \end{matrix} :$$

das Fermigas hat (bei selben T, v) einen höheren Druck (Pauli Prinzip!), das Bosegas einen kleineren Druck als das klassische Gas.

15.4 Entartetes Bose-Gas und Bose-Einstein Kondensation

Die grosskanonische Gesamtheit existiert im endlichen Würfel (Länge L , periodische Randbedingung) für $\mu < \varepsilon_0 = 0$. Ebenso der thermodynamische Limes $L \rightarrow \infty$, d.h. nur für $0 < z = e^{\beta\mu} < 1$. Wir können in diesem Bereich die Potenzreihen (15.24) benutzen



$f_{3/2}^-(z)$ hat bei $z = 1$ eine vertikale Tangente (mit Steigung $f_{1/2}^-(1) = \sum_{l=1}^{\infty} l^{-1/2} = \infty$).

Für $\mu \nearrow 0$ (bzw. $z \nearrow 1$) ist

$$\begin{aligned} p &\longrightarrow p^*(T) = kT \cdot \frac{2s+1}{\lambda^3} f_{5/2}^-(1), \\ \rho &\longrightarrow \rho^*(T) = \frac{2s+1}{\lambda^3} f_{3/2}^-(1), \end{aligned} \quad (15.26)$$

wobei $\rho = 1/v$ die Dichte ist. Nach (15.22) ist (für festes T) $\rho < \rho^*(T)$. Nun ist es aber möglich, das System beliebig zu komprimieren. Was passiert für $\rho \geq \rho^*(T)$? Die

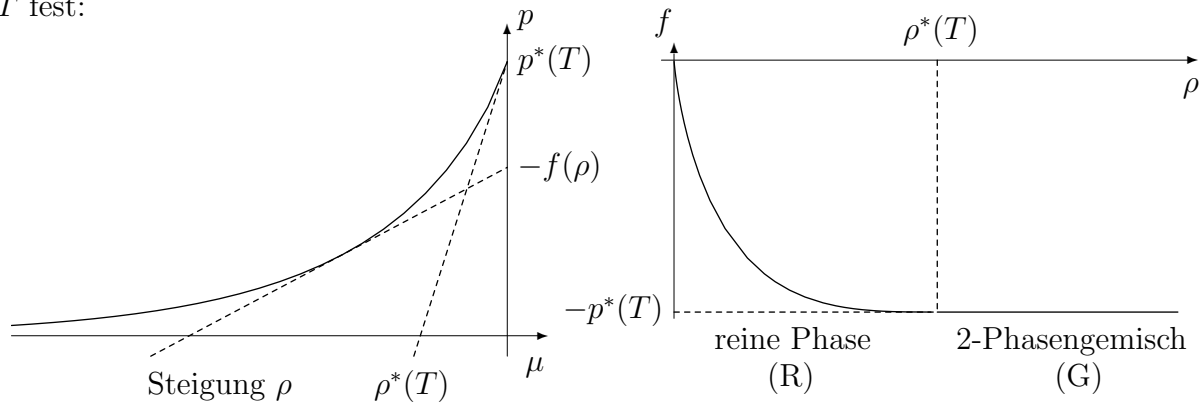
Thermodynamik ergibt sich über die Legendre–Transformation (s. Theorie der Wärme):
 Die freie Energie f pro Volumeneinheit ist

$$f(T, \rho) = \sup_{\mu} (\mu\rho - p(T, \mu))$$

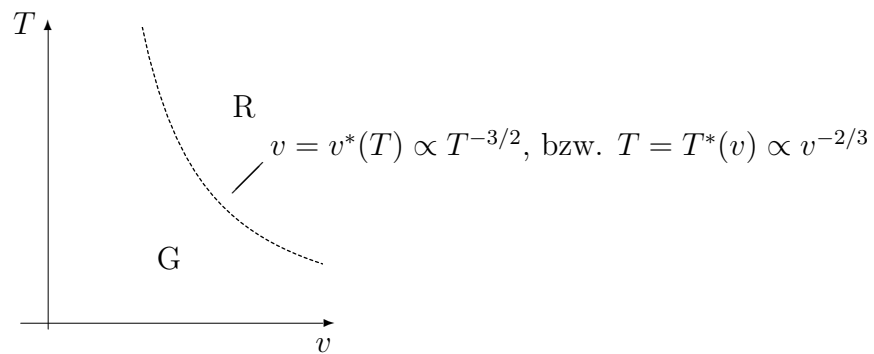
$$df = -sdT + \mu d\rho$$

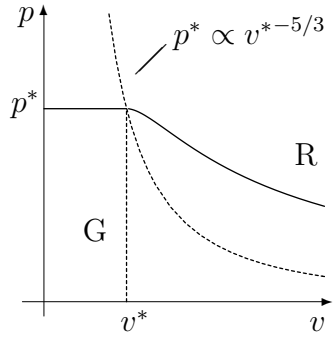
(s : Entropie pro Volumeneinheit).

T fest:

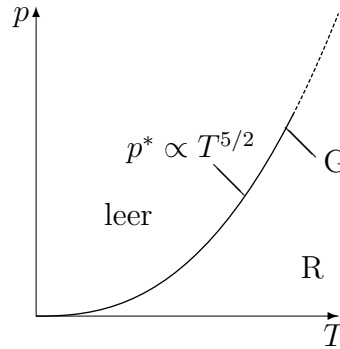


Die Strecke G entspricht der Koexistenz zweier Phasen, vgl. Theorie der Wärme. Die letzte Figur bestimmt dann die restliche Thermodynamik:

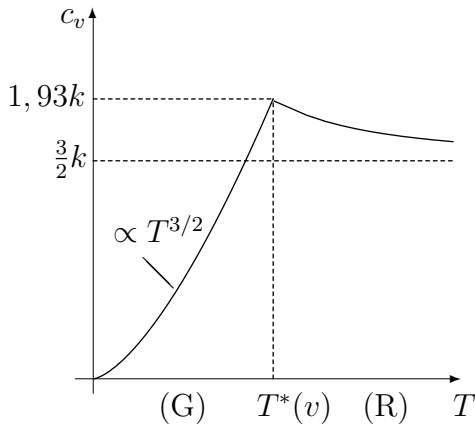




Isothermen
(kein kritischer Punkt)



Zustandsdiagramm
(leer oberhalb Koexistenzkurve)



Pro Volumeneinheit ist wegen $p^* \propto T^{5/2}$ für $\rho > \rho^*$ (d.h. für $T < T^*(v)$)

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{dp^*}{dT} = \frac{5 p^*}{2 T} \propto T^{3/2}$$

(3. Hauptsatz ist erfüllt!) und

$$c_v = T \frac{ds}{dT} = \frac{15 p^*}{4 T},$$

Spezifische Wärme $c_v(T)$ pro Teilchen bei festem v

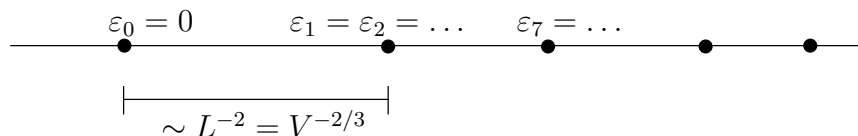
also **pro Teilchen**

$$c_v = \frac{15 p^* v}{4 T},$$

speziell für $T = T^*$:

$$c_v = k \frac{15 f_{5/2}^-(1)}{4 f_{3/2}^-(1)} = 1,93k.$$

Der statistische Zustand der Dichte $\rho < \rho^*(T)$ wurde durch die grosskanonische Gesamtheit konstruiert. Für allgemeine Dichten kann dies durch die kanonische Gesamtheit geschehen, die wegen der Bedingung “ N fest” allerdings etwas unpraktisch ist. Für $\rho \geq \rho^*(T)$ kann er im thermodynamischen Limes auch durch eine Variante der grosskanonischen Gesamtheit konstruiert werden. Das 1-Teilchenspektrum im Würfel der Kantenlänge $L = V^{1/3}$ (periodische Randbedingung) hat die Form



Vorher: Limes $L \rightarrow \infty$ mit $z < 1$ fest. Dann ist die mittlere Besetzungszahl (15.19) eines jeden Niveaus

$$\langle n_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \varepsilon_{\vec{k}}} - 1} \leq \frac{1}{z^{-1} - 1}$$

unabhängig von L , \vec{k} beschränkt (Spin σ weggelassen)

Hier: $L \rightarrow \infty$ mit $z = z(V) = 1 - \frac{1}{\xi V}$, ($0 < \xi < \infty$ fest). Dann ist

$$\langle n_{\vec{0}} \rangle = \frac{z}{1 - z} = \xi V + o(V), \quad (15.27)$$

wogegen für $\vec{k} \neq 0$ gilt

$$\langle n_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{\underbrace{z^{-1}}_{\geq 1} \underbrace{e^{\beta \varepsilon_{\vec{k}}}}_{\geq 1 + \beta \varepsilon_{\vec{k}}} - 1} \leq \frac{1}{\beta \varepsilon_{\vec{k}}} \leq \text{konst } V^{2/3} :$$

der 1-Teilchengrundzustand $\vec{k} = 0$ (und nur dieser) ist **makroskopisch besetzt** (“Kondensation im Impulsraum”). Für die Grenzverteilung der Besetzungszahlen gilt (im Sinne der Verteilungen, d.h. integriert gegen eine Testfunktion $\varphi(\vec{k})$):

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \langle n_{\vec{k}} \rangle \varphi(\vec{k}) &\longrightarrow \int n(\vec{k}) \varphi(\vec{k}) d^3 k, \\ n(\vec{k}) &= n^*(\vec{k}) + \xi \delta^{(3)}(\vec{k}), \end{aligned}$$

wobei

$$n^*(\vec{k}) = \frac{(2\pi)^{-3}}{e^{\beta h^2 \vec{k}^2 / 2m} - 1} \quad (15.28)$$

die Verteilung im Limes (15.26) ist: zuerst $L \rightarrow \infty$, dann $z \nearrow 1$.

Beweis. Die δ -Funktion stammt vom Term $\vec{k} = 0$, vgl. (15.27). Für die restlichen Terme gilt

$$\frac{1}{V} \sum_{\vec{k} \neq 0} |\langle n_{\vec{k}} \rangle - (2\pi)^3 n^*(\vec{k})| \leq \underbrace{(z^{-1} - 1)}_{\leq (\xi V)^{-1}} \frac{(2\pi)^3}{V} \sum_{\vec{k} \neq 0} e^{\beta \varepsilon_{\vec{k}}} \langle n_{\vec{k}} \rangle \cdot n^*(\vec{k}),$$

wobei $e^{\beta \varepsilon_{\vec{k}}} \langle n_{\vec{k}} \rangle \leq 1 + \langle n_{\vec{k}} \rangle = O(V^{2/3})$. Der Ausdruck wird dann abgeschätzt durch

$$\leq \text{konst } V^{-1/3} \cdot \underbrace{\frac{(2\pi)^3}{V} \sum_{\vec{k} \neq 0} n^*(\vec{k})}_{\leq \int d^3 k n^*(\vec{k}) < \infty} \xrightarrow{V \rightarrow \infty} 0,$$

da die Funktion (15.28) (in mehr als 2 Dimensionen) integrierbar ist.

Insbesondere gilt

$$\rho(T) = \rho^*(T) + \xi ;$$

der Anteil der Teilchen im Kondensat ist

$$\frac{\xi}{\rho} = \frac{\rho - \rho^*}{\rho} = 1 - \frac{v}{v^*},$$

der komplementäre Anteil v/v^* . Druck, Energie und Entropie kann man nach (15.18, 15.19, 15.23) durch die Besetzungszahlen ausdrücken:

$$\begin{aligned}\beta pV &= \sum_{\vec{k}} \log(1 + \langle n_{\vec{k}} \rangle) , \\ U &= \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} \langle n_{\vec{k}} \rangle , \\ k^{-1}S &= \sum_{\vec{k}} [(1 + \langle n_{\vec{k}} \rangle) \log(1 + \langle n_{\vec{k}} \rangle) - \langle n_{\vec{k}} \rangle \log \langle n_{\vec{k}} \rangle] .\end{aligned}$$

Die Terme $\vec{k} = 0$ dieser Summen sind der Reihe nach: $O(\log V)$, (s. (15.27)), 0 (da $\varepsilon_0 = 0$), $O(\log V)$ (da $\approx \log \langle n_{\vec{0}} \rangle$). Also folgt

$$pV = p^*V + o(V) , \quad U = U^* + o(V) , \quad S = S^* + o(V)$$

und $p = p^*$,

$$u := \frac{U}{\langle N \rangle} = \frac{U^*}{N^*} \cdot \frac{N^*}{\langle N \rangle} = \frac{v}{v^*} \cdot u^* , \quad s = \frac{v}{v^*} s^* , \quad v = \frac{v}{v^*} \cdot v^* :$$

(u, s, v) ist das Gemisch im Sinne der Thermodynamik des Kondensats

$$(u, s, v) = (0, 0, 0) , \quad \text{Anteil } 1 - \frac{v}{v^*} ,$$

mit dem Gas

$$(u, s, v) = (u^*, s^*, v^*) , \quad \text{Anteil } \frac{v}{v^*} .$$

16 Zurück zu den Grundlagen

16.1 Das EPR-Paradoxon

(Einstein, Podolsky, Rosen, Phys. Rev. **47** (1935), 77)

Die Quantenmechanik liefert nur ausnahmsweise sichere Aussagen (d.h. solche mit Wahrscheinlichkeit 1) für das Eintreffen eines Ereignisses, wie z.B. einen bestimmten Messwert einer Observablen. Ist dies überwindbar?

In dieser Stossrichtung formulierten EPR die Frage: “Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete?” Im Folgenden ist (i, ii) ihre Präzisierung der Frage, (iii) die Antwort (nein) und (iv) die Begründung:

- (i) Ein (hinreichendes) Kriterium für ein **Element physikalischer Wirklichkeit** ist: “If, without in any way disturbing a system, we can predict with certainty (i.e., with probability equal to unity) the value of a physical quantity, then there exists an **element of physical reality** corresponding to this physical quantity.” Der Begriff ist unabhängig von einer bestimmten Theorie und die Voraussage kann z.B. auch bloss auf Erfahrung gründen.
- (ii) Ein (notwendiges) Kriterium, damit eine physikalische Theorie **vollständig** (complete) ist, lautet: “Every element of physical reality must have a counterpart in the physical theory.”
- (iii) “While we have thus shown that the wave function **does not provide** a complete description of the physical reality, we left open the question of whether or not such a description exists. We believe, however, that such a theory is possible.”
- (iv) (Variante von Bohm) Zwei Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen, (1) und (2), befinden sich zusammen im Spin 0-Zustand

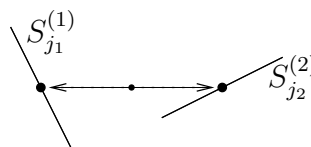
$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\vec{e}_3, -\vec{e}_3\rangle - |-\vec{e}_3, \vec{e}_3\rangle), \tag{16.1}$$

der sich nach (7.37) bzgl. aller Quantisierungsrichtungen gleich schreibt (**EPR-Paar**). (Ein solcher Zustand ist eine der Zerfallsmöglichkeiten des Pions, $\pi \rightarrow e^- e^+$, in ein Elektron und ein Positron.) Die Teilchen laufen danach frei auseinander, was ihren Spinzustand (16.1) nicht ändert. Je eine Spinkomponente $S_j^{(i)}$, ($j = 1, 2, 3$), der beiden Teilchen, ($i = 1, 2$), wird dann gemessen. Die beiden Messungen seien raumartig getrennte Ereignisse, sodass nach der SRT eine kausale Beeinflussung ausgeschlossen ist. Die Messung von $S_j^{(1)}$ und $S_j^{(2)}$ (gleiche Richtung j) ergibt entweder $(\hbar/2, -\hbar/2)$ oder $(-\hbar/2, \hbar/2)$, je mit Wahrscheinlichkeit 1/2. Also **kann** $S_1^{(1)}$

vorher:



nachher:



vorausgesagt werden, ohne das Teilchen (1) zu stören, nämlich durch Messung von $S_1^{(2)}$. Nach (i, ii) hat $S_1^{(1)}$ einen bestimmten Wert, der zwar ohne Messung von $S_1^{(2)}$ niemandem bekannt ist. Ebenso für $S_2^{(1)}$ und $S_3^{(1)}$. Nach der QM hat eine Observable im Zustand $|\psi\rangle$ nur dann einen bestimmten Wert, wenn $|\psi\rangle$ ein Eigenvektor davon ist, vgl. (3.22). Ein gemeinsamer Eigenvektor für $S_j^{(1)}$, ($j = 1, 2, 3$), ist aber wegen $[S_1^{(1)}, S_2^{(1)}] = i\hbar S_3^{(1)}$ unmöglich!

Bohr (Phys. Rev. **48** (1935) 696) räumt zwar ein, dass “there is no question of a mechanical disturbance of the system under investigation”. Jede der drei Spinkomponenten $S_j^{(1)}$ kann nicht, sondern **könnte** bloss vorausgesagt werden. Die blosse Möglichkeit (i) einer Vorhersage reicht ihm zur Begründung eines Elements physikalischer Wirklichkeit nicht aus: “There is essentially the question of an influence on the very conditions which define the possible types of predictions regarding the future behavior of the system. Since these conditions constitute an inherent element of the description of any phenomenon to which the term “physical reality” can be properly attached, we see that the argumentation of the mentioned authors does not justify their conclusion that quantum-mechanical description is essentially incomplete.” Einstein liess sich umgekehrt davon nicht überzeugen.

Eine im Sinne von EPR vollständige (und erhoffte) Theorie würde sich rechtfertigen, falls ihre Voraussagen

- (a) die der QM reproduzieren, oder
- (b) sofern sie von denen der QM abweichen, durch das Experiment bestätigt werden.

In den nächsten beiden Abschnitten werden wir sehen, dass beides im Wesentlichen nicht zutrifft.

16.2 Verborgene Variablen

Eine Theorie “verborgener Variablen” ist eine, wo in jedem Zustand des Systems (reiner Zustand) die Werte aller Observablen festgelegt sind; es ist aber zulässig, dass der einzelne Zustand nicht bekannt ist (oder es gar nicht sein kann), sondern bloss eine Wahrscheinlichkeitsverteilung (gemischter Zustand). Die QM ist keine solche Theorie, da der Zustand $|\psi\rangle$ nur die Verteilung der Werte einer Observablen bei Messung bestimmt. Kann die QM durch eine Theorie verborgener Variablen reproduziert werden? Diese Frage kann auf mindestens zwei Arten präzisiert werden. Zunächst die schwächere Auslegung:

(V–) Es gibt einen Raum Ω (Wahrscheinlichkeitsraum; $\omega \in \Omega$ ist die verborgene Variable) und zwei Abbildungen:

$$\text{Zustände } \psi \quad \mapsto \quad \text{Wahrscheinlichkeitsverteilungen } d\rho_\psi(\omega) \text{ auf } \Omega, \quad (16.2)$$

$$\text{Observablen } A = A^* \quad \mapsto \quad \text{Funktionen } A(\omega) \text{ auf } \Omega \quad (16.3)$$

($A(\omega)$ ist der Wert von A in ω), sodass die quantenmechanischen Wahrscheinlichkeiten für die Messwerte wiedergegeben werden: Ist $A = \sum_i a_i P_i$ ihre Spektralzerlegung, so gilt

$$\langle \psi | P_i | \psi \rangle = \rho_\psi(\{\omega \in \Omega \mid A(\omega) = a_i\}). \quad (16.4)$$

Insbesondere ist der Erwartungswert von A

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \int_{\Omega} A(\omega) d\rho_{\psi}(\omega) . \quad (16.5)$$

Beispiel. (Bell 1964) Verborgene Variablen für ein Spin $\frac{1}{2}$, $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$:

$$\begin{aligned} \Omega &= \{ \omega = (|\psi\rangle, \lambda) \mid \psi \in \mathbb{C}^2, \|\psi\| = 1, \lambda \in [-1, 1] \} , \\ d\rho_{\psi}(\omega) &= \frac{d\lambda}{2} \quad \text{auf } \omega = (|\psi\rangle, \lambda) . \end{aligned}$$

Für die Observablen $\vec{\sigma} \cdot \vec{e}$, ($|\vec{e}| = 1$), sei

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{e})(\omega) = \begin{cases} 1 , & \text{falls } \lambda \in [-\langle \psi | \vec{\sigma} \cdot \vec{e} | \psi \rangle, 1] , \\ -1 , & \text{falls } \lambda \in [-1, -\langle \psi | \vec{\sigma} \cdot \vec{e} | \psi \rangle] . \end{cases} \quad (16.6)$$

Damit ist

$$\rho_{\psi}(\{ \omega \in \Omega \mid (\vec{\sigma} \cdot \vec{e})(\omega) = \pm 1 \}) = \frac{1 \pm \langle \psi | \vec{\sigma} \cdot \vec{e} | \psi \rangle}{2} ,$$

in Übereinstimmung mit $\langle \psi | P_{\pm} | \psi \rangle$, s. (7.86). (Ähnliche Beispiele gibt es auch für $\dim \mathcal{H} > 2$.) In Zuständen $\omega = (|\psi\rangle, \lambda)$ mit

$$\lambda \geq \max(-\langle \psi | \vec{\sigma} \cdot \vec{e} | \psi \rangle, -\langle \psi | \vec{\sigma} \cdot (-\vec{e}) | \psi \rangle) = |\langle \psi | \vec{\sigma} \cdot \vec{e} | \psi \rangle|$$

gilt sowohl $(\vec{\sigma} \cdot \vec{e})(\omega) = +1$ wie auch $(\vec{\sigma} \cdot (-\vec{e}))(\omega) = +1$. Dies ist unbefriedigend, denn letzteres ist physikalisch dasselbe wie $(\vec{\sigma} \cdot \vec{e})(\omega) = -1$, was mit ersterem inkompatibel ist. Anders gesagt: Der Stern-Gerlach Analysator auf Seite 84 bestimmt nicht nur den Wert der Observablen $\vec{\sigma} \cdot \vec{e}$, sondern auch der Ereignisse $P_{\pm} = |\pm \vec{e}\rangle \langle \pm \vec{e}|$, ja nach (3.13) jeder Observablen, die bzgl. $|\pm \vec{e}\rangle$ diagonal ist. Wir verschärfen deshalb (V-) zu

(V+) Sei Ω und (16.2) wie vorher. Statt (16.3) sei eine Abbildung

$$\text{Projektoren } P = P^2 = P^* \quad \mapsto \quad \text{Teilmengen } P \subset \Omega \quad (16.7)$$

gegeben, sodass

$$\langle \psi | P | \psi \rangle = \rho_{\psi}(P) , \quad (16.8)$$

$$\sum_i P_i = \mathbf{1} \quad \implies \quad \{P_i\} \text{ ist eine Partition von } \Omega . \quad (16.9)$$

Bemerkungen. 1. Dies impliziert (V-): Falls $A = \sum_i a_i P_i$ (Spektralzerlegung), folgen (16.4, 16.5) mit

$$A(\omega) = \sum_i a_i \chi_{P_i}(\omega) \quad (16.10)$$

(χ_P : charakteristische Funktion von $P \subset \Omega$).

2. Mit $f(A) = \sum_i f(a_i)P_i$ folgt aus (16.10)

$$f(A)(\omega) = f(A(\omega)) . \quad (16.11)$$

3. Gilt $[A_1, A_2] = 0$, so folgt

$$(A_1 A_2)(\omega) = A_1(\omega) A_2(\omega) . \quad (16.12)$$

Dies, weil A_1, A_2 bzgl. einer selben orthonormierten Basis diagonal sind, und damit von der Form $A_i = f_i(A)$, ($i = 1, 2$), für einen geeigneten Operator $A = A^*$ mit derselben Eigenschaft.

4. Vergleich zwischen V– und V+. Ein und derselbe Projektor $P \neq 0, \mathbf{1}$ kann Bestandteil mehrerer Zerlegungen $\sum_i P_i = \mathbf{1}$ sein. (Ausnahme $\dim \mathcal{H} = 2$: Zu jeder Richtung gibt es nur *eine* dazu Orthogonale.) Z.B. kann er in der Spektralzerlegung von A dem Eigenwert a entsprechen und in der von \tilde{A} dem Eigenwert \tilde{a} . • V–: Den beiden Eigenwerten sind möglicherweise verschiedene Mengen zugeordnet, vgl. (16.4)

$$\{\omega \in \Omega \mid A(\omega) = a\} \neq \{\omega \in \Omega \mid \tilde{A}(\omega) = \tilde{a}\} .$$

(Dies trifft im obigen Beispiel zu.) • V+: Nach (16.7) ist P nur eine Menge $P \subset \Omega$ zugeordnet. Also: Die Zuordnung in V– ist **kontextuell**; nicht so in V+.

Beispiel (Fortsetzung). Sei \tilde{S} eine “Kugelhälfte”, d.h. für jedes \vec{e} , ($|\vec{e}| = 1$), sei entweder $\vec{e} \in \tilde{S}$ oder $-\vec{e} \in \tilde{S}$. Die Abbildung (16.7) sei $0 \mapsto \emptyset$, $\mathbf{1} \mapsto \Omega$ und, für 1-dimensionale Projektoren $P = P(\vec{e}) = (1 + \vec{\sigma} \cdot \vec{e})/2$, vgl. (16.6),

$$P = \begin{cases} [-\langle \psi | \vec{\sigma} \cdot \vec{e} | \psi \rangle, 1] , & (\vec{e} \in \tilde{S}) , \\ [-1, \langle \psi | \vec{\sigma} \cdot \vec{e} | \psi \rangle) , & (-\vec{e} \in \tilde{S}) . \end{cases}$$

Gleichung (16.8) ist erfüllt. Die nicht trivialen Zerlegungen $\sum_i P_i = \mathbf{1}$ sind die in zwei 1-dimensionalen Projektoren, $P(\vec{e}) + P(-\vec{e}) = \mathbf{1}$, ($\vec{e} \in \tilde{S}$). Die entsprechenden Intervalle $[-\langle \psi | \vec{\sigma} \cdot \vec{e} | \psi \rangle, 1]$, $[-1, \langle \psi | \vec{\sigma} \cdot (-\vec{e}) | \psi \rangle)$ erfüllen (16.9). Somit ist (V+) für ein Spin $\frac{1}{2}$ möglich.

Satz. (Kochen, Specker 1967) Sei $\dim \mathcal{H} \geq 3$. Dann ist (V+) nicht möglich. (Es genügt, die Abbildung (16.7) für endlich viele, geeignete P 's zu postulieren.)

Beweis. (nach Mermin 1990, für $\dim \mathcal{H} = 8$ und somit auch für $\dim \mathcal{H} \geq 8$). Sei $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2$ der Hilbertraum dreier Spin $\frac{1}{2}$. Betrachte die selbstadjungierten Operatoren

$$\sigma_i^{(1)} = \sigma_i \otimes \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} , \quad \sigma_i^{(2)} = \mathbf{1} \otimes \sigma_i \otimes \mathbf{1} , \quad \sigma_i^{(3)} = \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} \otimes \sigma_i , \quad (i = 1, 2, 3) ,$$

die Produkte

$$Q_1 = \sigma_1^{(1)} \sigma_2^{(2)} \sigma_2^{(3)} , \quad Q_2 = \sigma_2^{(1)} \sigma_1^{(2)} \sigma_2^{(3)} , \quad Q_3 = \sigma_2^{(1)} \sigma_2^{(2)} \sigma_1^{(3)} , \quad (16.13)$$

sowie das Produkt davon

$$Q_1 Q_2 Q_3 = -\sigma_1^{(1)} \sigma_1^{(2)} \sigma_1^{(3)} . \quad (16.14)$$

Es gilt

$$[\sigma_a^{(i)}, \sigma_b^{(j)}] = 0 , \quad (i \neq j) , \quad (16.15)$$

$$[Q_i, Q_j] = 0 ; \quad (16.16)$$

so ist z.B. $Q_1 Q_2 = \sigma_1^{(1)} \sigma_2^{(1)} \sigma_2^{(2)} \sigma_1^{(2)} (\sigma_2^{(3)})^2 = (-1)^2 \sigma_2^{(1)} \sigma_1^{(1)} \sigma_1^{(2)} \sigma_2^{(2)} = Q_2 Q_1$, woraus auch (16.14) folgt. Was folgt daraus für die verborgenen Variablen? Da die Faktoren in (16.13) kommutieren, ist nach (16.12)

$$Q_1(\omega) = \sigma_1^{(1)}(\omega) \sigma_2^{(2)}(\omega) \sigma_2^{(3)}(\omega) , \quad (16.17)$$

usw.; da die in $Q_1 Q_2 Q_3$ ebenfalls, folgt

$$(Q_1 Q_2 Q_3)(\omega) = Q_1(\omega) Q_2(\omega) Q_3(\omega) = \sigma_1^{(1)}(\omega) \sigma_1^{(2)}(\omega) \sigma_1^{(3)}(\omega) = (\sigma_1^{(1)} \sigma_1^{(2)} \sigma_1^{(3)})(\omega) , \quad (16.18)$$

wobei $(\sigma_2^{(i)}(\omega))^2 = (\sigma_2^{(i)})^2(\omega) = \mathbb{1}(\omega) = 1$, s. (16.11, 16.8), verwendet wurde. Da $Q_1 Q_2 Q_3 \neq 0$ gibt es Zustände $|\psi\rangle$ mit $\langle\psi|Q_1 Q_2 Q_3|\psi\rangle \neq 0$. Nach (16.14) ist

$$\langle\psi|Q_1 Q_2 Q_3|\psi\rangle = -\langle\psi|\sigma_1^{(1)} \sigma_1^{(2)} \sigma_1^{(3)}|\psi\rangle , \quad (16.19)$$

nach (16.5, 16.18) aber auch

$$\langle\psi|Q_1 Q_2 Q_3|\psi\rangle = +\langle\psi|\sigma_1^{(1)} \sigma_1^{(2)} \sigma_1^{(3)}|\psi\rangle :$$

Widerspruch! □

In der QM kommutieren Observablen A, B , die verschiedenen Teilsystemen entsprechen, womit AB auch selbstadjungiert ist: $(AB)^* = B^* A^* = BA = AB$. Im Rahmen von (V-) stellen wir für solche Fälle die Lokalitätshypothese:

(L) Gehören die Observablen auch noch zu raumartig getrennten Messungen, so ist

$$(AB)(\omega) = A(\omega)B(\omega) . \quad (16.20)$$

Bemerkungen. 1. Im Rahmen von (V+) ist (L) wegen (16.12) von selbst erfüllt.

2. (L) ist naheliegend, wenn der Zustand ω eines zusammengesetzten Systems durch die seiner Teile gegeben sein soll, $\omega = (\omega_1, \omega_2)$.

Satz. (Bell 1964) Die QM ist unvereinbar mit (V-, L).

Beweis. Wir betrachten drei Teilchen im Spinzustand

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\vec{e}_3\rangle \otimes |\vec{e}_3\rangle \otimes |\vec{e}_3\rangle - |-\vec{e}_3\rangle \otimes |-\vec{e}_3\rangle \otimes |-\vec{e}_3\rangle) .$$

die anfänglich räumlich zusammen, später aber entfernt sind, wie bei EPR. Die Messungen je einer Spinkomponente der 3 Teilchen können dann raumartig getrennt sein. Es ist:

$$Q_i |\psi\rangle = |\psi\rangle , \quad (i = 1, 2, 3) , \quad (16.21)$$

denn wegen $\sigma_1 |\pm \vec{e}_3\rangle = |\mp \vec{e}_3\rangle, \sigma_2 |\pm \vec{e}_3\rangle = \pm i |\mp \vec{e}_3\rangle$ ist z.B.

$$Q_1 |\pm \vec{e}_3\rangle \otimes |\pm \vec{e}_3\rangle \otimes |\pm \vec{e}_3\rangle = (\pm i)^2 |\mp \vec{e}_3\rangle \otimes |\mp \vec{e}_3\rangle \otimes |\mp \vec{e}_3\rangle .$$

Auf der Seite der verborgenen Variablen gilt weiterhin (16.17), nun wegen (L). Nach (16.4) ist $\sigma_i(\omega) = \pm 1$, (ρ_ψ -fast sicher), also gilt anstelle von (16.18) immerhin noch

$$Q_1(\omega) Q_2(\omega) Q_3(\omega) = (\sigma_1^{(1)} \sigma_1^{(2)} \sigma_1^{(3)})(\omega) .$$

Aus (16.21, 16.4) folgt $Q_i(\omega) = 1$ fast sicher. Damit ist $\langle\psi|\sigma_1^{(1)} \sigma_1^{(2)} \sigma_1^{(3)}|\psi\rangle = 1$ nach (16.5), aber auch $= -1$: Widerspruch. □

16.3 Die Bellsche Ungleichung

Die Bellsche Ungleichung bezieht sich nicht auf die QM, sondern gilt für beliebige **lokale** Theorien verborgener Variablen: Zustände (bzw. Observablen) sind Wahrscheinlichkeitsmasse $d\rho(\cdot)$ (bzw. Funktionen $A(\cdot)$) auf $\Omega \ni \omega$; Erwartungswerte sind durch

$$\langle A \rangle_\rho = \int_\Omega A(\omega) d\rho(\omega)$$

gegeben. (Übereinstimmung mit der QM, s. (16.5), wird hier nicht verlangt). Ferner soll Lokalität gelten: entsprechen A, B raumartig getrennten Messungen, so soll für AB (“zuerst B , dann A messen”) (16.20) gelten.

Satz. (Bell 1964, Clauser et al. 1969) Seien A, A' von B wie von B' raumartig getrennt, alle mit Werten ± 1 . Dann gilt

$$|\langle AB \rangle + \langle A'B \rangle + \langle AB' \rangle - \langle A'B' \rangle| \leq 2. \quad (16.22)$$

Beweis. Es ist

$$-2 \leq (A(\omega) + A'(\omega))B(\omega) + (A(\omega) - A'(\omega))B'(\omega) \leq 2,$$

und zwar ist der Ausdruck $= \pm 2$; denn

$$\begin{aligned} A(\omega) = A'(\omega) &\implies A(\omega) + A'(\omega) = \pm 2, & A(\omega) - A'(\omega) = 0, \\ A(\omega) = -A'(\omega) &\implies A(\omega) + A'(\omega) = 0, & A(\omega) - A'(\omega) = \pm 2. \end{aligned}$$

Bildung des Mittelwerts liefert (16.22) □

Die Messung der Spinkomponente $S_{\vec{n}} \equiv \frac{\hbar}{2} \sigma_{\vec{n}}$ in Richtung \vec{n} , ($|\vec{n}| = 1$), eines Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchens ergibt stets

$$\sigma_{\vec{n}}(\omega) = \pm 1.$$

Bei zwei Teilchen, 1,2, sollen, raumartig getrennt, die Komponenten

$$A = \sigma_{\vec{n}_1}^{(1)}, \quad A' = \sigma_{\vec{n}'_1}^{(1)}, \quad B = \sigma_{\vec{n}_2}^{(2)}, \quad B' = \sigma_{\vec{n}'_2}^{(2)}$$

gemessen werden (vgl. Fig. Seite 156). Bezeichnen wir die **Korrelationen** mit

$$\mathcal{C}(\vec{n}_1, \vec{n}_2) := \langle \sigma_{\vec{n}_1}^{(1)} \cdot \sigma_{\vec{n}_2}^{(2)} \rangle,$$

so folgt aus (16.22)

$$|\mathcal{C}(\vec{n}_1, \vec{n}_2) + \mathcal{C}(\vec{n}'_1, \vec{n}_2) + \mathcal{C}(\vec{n}_1, \vec{n}'_2) - \mathcal{C}(\vec{n}'_1, \vec{n}'_2)| \leq 2. \quad (16.23)$$

Diese Vorhersage soll nun mit der QM verglichen werden, wo $\sigma_{\vec{n}}^{(i)} = \vec{\sigma}^{(i)} \cdot \vec{n}$. Der Zustand $|\psi\rangle$ sei das EPR Paar (16.1), für welches

$$(\vec{\sigma}^{(1)} + \vec{\sigma}^{(2)}) \cdot \vec{v} |\psi\rangle = 0, \quad \langle \psi | \vec{\sigma}^{(1)} \cdot \vec{v} | \psi \rangle = 0, \quad (\vec{v} \in \mathbb{R}^3)$$

gelten. Damit ist

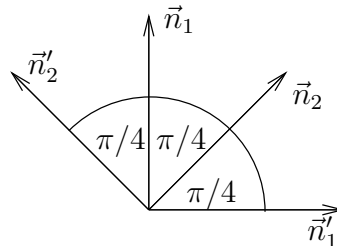
$$\mathcal{C}(\vec{n}_1, \vec{n}_2) = \langle \psi | (\vec{\sigma}^{(1)} \cdot \vec{n}_1) (\vec{\sigma}^{(2)} \cdot \vec{n}_2) | \psi \rangle = - \langle \psi | \underbrace{(\vec{\sigma}^{(1)} \cdot \vec{n}_1) (\vec{\sigma}^{(1)} \cdot \vec{n}_2)}_{\vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2 \mathbf{1} + i \vec{\sigma}^{(1)} \cdot (\vec{n}_1 \wedge \vec{n}_2)} | \psi \rangle = -\vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2.$$

Die Ungleichung (16.23), die nun

$$|\vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2 + \vec{n}'_1 \cdot \vec{n}_2 + \vec{n}_1 \cdot \vec{n}'_2 - \vec{n}'_1 \cdot \vec{n}'_2| \leq 2 \quad (16.24)$$

(alle $|\vec{n}_i| = |\vec{n}'_i| = 1$) lautet, ist aber **verletzt**: Für die Vektoren der Figur ist

$$\begin{aligned} \vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2 &= \vec{n}'_1 \cdot \vec{n}_2 = \vec{n}_1 \cdot \vec{n}'_2 = \cos \frac{\pi}{4} = \frac{\sqrt{2}}{2}, \\ \vec{n}'_1 \cdot \vec{n}'_2 &= \cos \frac{3\pi}{4} = -\frac{\sqrt{2}}{2}, \end{aligned}$$



die linke Seite in (16.24) also $= 2\sqrt{2} > 2$.

Dies beweist noch einmal den Satz auf Seite 160: die QM kann nicht durch eine lokale Theorie verborgener Variablen reproduziert werden.

Das Experiment von Aspect et al. (1982, anhand von Photonen statt Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen) bestätigt die Verletzung der Bellschen Ungleichung (16.23).

16.4 Quanten-Teleportation

(Bennet et al. 1993) Auf Seite 28 wurden die Wahrscheinlichkeiten verschiedener Ergebnisse einer Messung gemäss QM angegeben. Was aber ist der Zustand **nach** der Messung? Dazu das (umstrittene) Postulat der “Reduktion des Wellenpakets” (s. Übungen): Infolge einer Messung mit Zerlegung $\mathbf{1} = \sum_i P_i$ geht der Zustand $|\psi\rangle = \sum_i P_i |\psi\rangle$ über in $P_i |\psi\rangle / \|P_i |\psi\rangle\|$ mit Wahrscheinlichkeit $\langle \psi | P_i | \psi \rangle$.

Alice und Bob besitzen je ein Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen eines EPR Paars (Teilchen 1 und 2)

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\vec{e}_3, -\vec{e}_3\rangle - |-\vec{e}_3, \vec{e}_3\rangle). \quad (16.25)$$

Alice soll den ihr unbekanntem Zustand $|\varphi\rangle$ eines weiteren Spins (Teilchen 0) an Bob übermitteln, und zwar unter Verwendung bloss klassischer Information, d.h. endlich vieler Bits. Dies ist (scheinbar) unmöglich: (a) Der Transport des Teilchens würde die Übertragung des Zustands $|\varphi\rangle$ (QM Information) beinhalten. (b) Alice ist es nicht möglich, $|\varphi\rangle$ zu messen, sondern nur, ob das Teilchen $|+\vec{e}\rangle$ oder $|-\vec{e}\rangle$ ist. Das Erfassen dieser klassischen Information würde $|\varphi\rangle$ zerstören.

Mit Hilfe von (16.25) können Alice und Bob den Zustand des Teilchens 0 auf das Teilchen 2 übertragen (**Teleportation**). Der Zustand aller drei Teilchen ist

$$|\varphi\rangle \otimes |\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\varphi, \vec{e}_3\rangle \otimes |-\vec{e}_3\rangle - |\varphi, -\vec{e}_3\rangle \otimes |\vec{e}_3\rangle).$$

Alice kann Messungen an ihren Teilchen 0 und 1 vornehmen, wie z.B. die mit Zerlegung

$$\mathbf{1} = \sum_{i=1}^4 P_i \equiv \sum_{i=1}^4 P_i \otimes \mathbf{1},$$

wobei $P_i = |\chi_i\rangle\langle\chi_i|$ die Projektoren auf die orthonormierten Zustände

$$\begin{aligned} |\chi_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\vec{e}_3, -\vec{e}_3\rangle - |-\vec{e}_3, \vec{e}_3\rangle), \\ |\chi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\vec{e}_3, -\vec{e}_3\rangle + |-\vec{e}_3, \vec{e}_3\rangle), \\ |\chi_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\vec{e}_3, \vec{e}_3\rangle - |-\vec{e}_3, -\vec{e}_3\rangle), \\ |\chi_4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\vec{e}_3, \vec{e}_3\rangle + |-\vec{e}_3, -\vec{e}_3\rangle) \end{aligned}$$

sind. Die Zustände nach der Messung entnimmt man aus

$$\begin{aligned} P_1|\varphi\rangle \otimes |\psi\rangle &= \frac{1}{2}|\chi_1\rangle \otimes (-|-\vec{e}_3\rangle\langle-\vec{e}_3|\varphi\rangle - |\vec{e}_3\rangle\langle\vec{e}_3|\varphi\rangle), \\ P_2|\varphi\rangle \otimes |\psi\rangle &= \frac{1}{2}|\chi_2\rangle \otimes (|-\vec{e}_3\rangle\langle-\vec{e}_3|\varphi\rangle - |\vec{e}_3\rangle\langle\vec{e}_3|\varphi\rangle), \\ P_3|\varphi\rangle \otimes |\psi\rangle &= \frac{1}{2}|\chi_3\rangle \otimes (|-\vec{e}_3\rangle\langle\vec{e}_3|\varphi\rangle + |\vec{e}_3\rangle\langle-\vec{e}_3|\varphi\rangle), \\ P_4|\varphi\rangle \otimes |\psi\rangle &= \frac{1}{2}|\chi_4\rangle \otimes (|-\vec{e}_3\rangle\langle\vec{e}_3|\varphi\rangle - |\vec{e}_3\rangle\langle-\vec{e}_3|\varphi\rangle). \end{aligned}$$

Alice übermittelt das Ergebnis $i = 1, 2, 3, 4$ (2 Bits) an Bob. Je nach Ergebnis wendet er folgende unitäre Operatoren auf sein Teilchen 2 an (realisierbar durch Spinpräzession, vgl. Übungen) und erhält dessen Zustand:

Alices Ergebnis	Bobs Operation	Zustand
1	$\mathbb{1}_2$	$- \varphi\rangle$
2	σ_3	$- \varphi\rangle$
3	σ_1	$ \varphi\rangle$
4	σ_2	$-i \varphi\rangle$

In allen Fällen ist der Zustand $|\varphi\rangle$ (Phase ohne Bedeutung) wiederhergestellt!

Quanten-Teleportation ist mit Photonen experimentell realisiert worden (Zeilinger et al. 1997).

16.5 Ein quantenmechanischer Suchalgorithmus

(Grover 1996) Sei $u : A \rightarrow B$ eine bijektive Abbildung einer Menge aus $N \gg 1$ Elementen in eine andere. Dasselbe gilt für die inverse Abbildung u^{-1} . Allerdings kann der rechnerische Aufwand für die Bestimmung des Bilds in den beiden Fällen

$$(i) \quad A \ni a \mapsto u(a), \quad (ii) \quad B \ni b \mapsto u^{-1}(b),$$

sehr verschieden sein, je nachdem wie die Mengen und die Abbildung dargestellt sind. Beispiel: Die Namen, wie sie in einem Telefonbuch eingetragen sind, und die entsprechenden Nummern:

$$\begin{aligned} A &= \{ \text{Anna, Bertha, } \dots, \text{Max, Moritz, } \dots \}, \\ B &= \{ 6381, 4101, \dots, 7013, 3298, \dots \}. \end{aligned}$$

Die Aufwände sind

$$(i) \quad O(\log N), \quad (ii) \quad O(N).$$

In einer Liste von $N = 2^n$ alphabetisch geordneten Namen ist in der Tat mit Aufwand $O(1)$ festzustellen, ob sich a in der ersten oder zweiten Hälfte (mit je 2^{n-1} Einträgen) befindet. Nach n Schritten ist a gefunden und damit $u(a)$. Eine ungeordnete Suche verlangt hingegen im schlimmsten Fall einen Aufwand $N - 1$ und immerhin $\sim N/2$ im Mittel.

Anders gesagt: Der Unterschied ist, bei gegebenem b , auch der zwischen (ii) a zu finden, $b \mapsto a$, und (i) die Richtigkeit $(= 1, 0)$ eines Vorschlags a' zu überprüfen, $a' \mapsto \delta_{a'u^{-1}(b)} = \delta_{bu(a')}$ (Orakel).

Soweit klassisch. Mit quantenmechanischen Mitteln ist der Aufwand (ii) einer ungeordneten Suche lediglich

$$O(\sqrt{N}).$$

Entscheidend ist das Superpositionsprinzip. Sei $\mathcal{H} = \mathbb{C}^N$ der Hilbertraum aufgespannt durch die Basisvektoren $|a\rangle$, ($a \in A$, $\langle a|a'\rangle = \delta_{aa'}$).

Quanten-Orakel. Für gegebenes $b \in B$ sei $a = u^{-1}(b)$ und $U : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ die lineare Abbildung $U = 1 - 2|a\rangle\langle a|$, d.h.

$$U|a'\rangle = \begin{cases} |a'\rangle, & (a' \neq a) \\ -|a\rangle, & (a' = a) \end{cases}$$

(Spiegelung von $|a\rangle$). Beachte: Die Ausführung der unitären Operation U erfordert nicht die Kenntnis von a , sondern nur die von b . Grund: Sei $|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \in \mathbb{C}^2$ der Zustand eines Hilfssystems (Ancilla) und σ_3 die übliche Pauli-Matrix, womit $\sigma_3|\downarrow\rangle = -|\downarrow\rangle$; dann ist

$$\begin{aligned} \tilde{U}(|a'\rangle \otimes |\downarrow\rangle) &:= |a'\rangle \otimes \sigma_3^{\delta_{u(a')b}} |\downarrow\rangle = \begin{cases} |a'\rangle \otimes |\downarrow\rangle, & (a' \neq a) \\ -|a\rangle \otimes |\downarrow\rangle, & (a' = a) \end{cases} \\ &= (U|a'\rangle) \otimes |\downarrow\rangle. \end{aligned}$$

Ausgezeichneter Zustand. Der Zustand

$$|s\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{a' \in A} |a'\rangle$$

zeichnet keinen Eintrag $a' \in A$ aus und der Aufwand für seine Herstellung ist $O(\log N)$. Denn für $N = 2^n$ ist $\mathcal{H} = (\mathbb{C}^2)^{\otimes n}$ und jedes $|a\rangle$ kann durch eine Folge der Länge n binär dargestellt werden, $|a\rangle = |\uparrow\uparrow\downarrow\dots\rangle$, und umgekehrt. So ist $|s\rangle = |q\rangle^{\otimes n}$ mit $|q\rangle = (|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)/\sqrt{2}$. Sei ferner

$$V = 2|s\rangle\langle s| - 1$$

(Spiegelung an $|s\rangle$).

Algorithmus.

- Initialisiere System in $|s\rangle$.

- Wende U, V abwechselnd an. Genauer: Bilde

$$|\psi\rangle = (VU)^k |s\rangle \quad (16.26)$$

mit $k = \lceil \frac{\pi}{4} \sqrt{N} \rceil$, wobei $\lceil \cdot \rceil$ für die Rundung zur nächsten ganzen Zahl steht.

- Messung, in welchem Zustand $|a'\rangle$ sich das System befindet.

Ergebnis. Mit grosser Wahrscheinlichkeit W ist $a' = a = u^{-1}(b)$, und zwar

$$W := |\langle a|\psi\rangle|^2 = 1 - O(N^{-1}).$$

Der Aufwand dafür ist hauptsächlich durch k gegeben und somit $O(\sqrt{N})$.

Beweis. Betrachte den 2-dimensionalen Unterraum $\tilde{\mathcal{H}}$ aufgespannt durch $|a\rangle$ und $|s\rangle$. Es ist $\langle s|a\rangle = 1/\sqrt{N}$. Eine orthonormierte Basis ist $\{|a\rangle, |s'\rangle\}$ mit

$$|s'\rangle = \frac{1}{\sqrt{N-1}} \sum_{a' \neq a} |a'\rangle$$

und $\tilde{\mathcal{H}}$ ist invariant unter U, V :

$$U : |s'\rangle \mapsto |s'\rangle, \quad |a\rangle \mapsto -|a\rangle; \quad V : |s\rangle \mapsto |s\rangle, \quad |a\rangle \mapsto \frac{2}{\sqrt{N}}|s\rangle - |a\rangle.$$

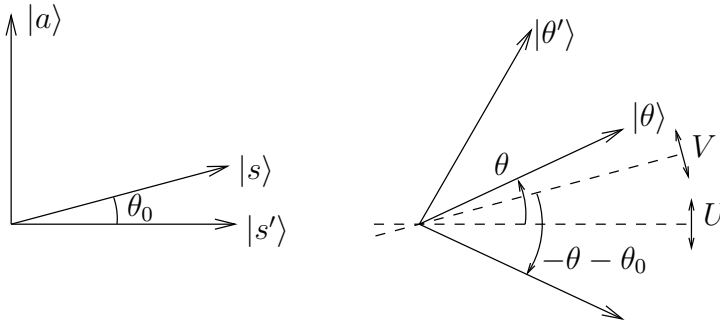
Die reellen, normierten Linearkombinationen

$$|\theta\rangle = \cos \theta |s'\rangle + \sin \theta |a\rangle, \quad (\theta \in \mathbb{R})$$

beinhalten als Spezialfälle $|\theta_0\rangle = |s\rangle$ für $\sin \theta_0 = \langle s|a\rangle$ und $|\pi/2\rangle = |a\rangle$. Allgemein gilt

$$VU|\theta\rangle = |\theta'\rangle$$

mit $\theta' = 2\theta_0 + \theta$, denn U bewirkt $\theta \rightarrow -\theta$ (s. Figur) und V dann $-\theta - \theta_0 \rightarrow +\theta + \theta_0 = \theta' - \theta_0$.



Die Iteration beginnend mit $|s\rangle$ ist $\theta_0, 3\theta_0, 5\theta_0, \dots$, also $\theta_k = (2k+1)\theta_0$. Wann ist $|\theta_k\rangle \approx |a\rangle$? Wegen $\theta_0 = N^{-1/2} (1 + O(N^{-1/2}))$ ist

$$\theta_k = \frac{\pi}{2} + O(\theta_0) = \frac{\pi}{2} + O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right)$$

für $k = \pi/4\theta_0 + O(1)$, insbesondere für k wie in (16.26). Dann ist $\cos \theta_k = O(1/\sqrt{N})$ und

$$1 - W = |\langle s'|\theta_k\rangle|^2 = \cos^2 \theta_k = O\left(\frac{1}{N}\right).$$

□

A Anhang: Selbstadjungierte Operatoren

1. Grundlagen

- Hilbertraum \mathcal{H} über \mathbb{C} mit Skalarprodukt (\cdot, \cdot) ; Norm $\|u\| := (u, u)^{1/2}$.

Konvergenzbegriffe in \mathcal{H} :

— Normkonvergenz:

$$u_n \rightarrow u, \quad \text{d.h.} \quad \|u_n - u\| \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0.$$

— schwache Konvergenz:

$$u_n \xrightarrow{w} u, \quad \text{d.h.} \quad (v, u_n) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} (v, u), \quad (\forall v \in \mathcal{H}).$$

Es gilt:

$$u_n \xrightarrow{w} u, \quad \|u_n\| \rightarrow \|u\| \quad \Rightarrow \quad u_n \rightarrow u. \quad (\text{A.1})$$

- Beschränkte Operatoren, $B \in \mathcal{L}(\mathcal{H})$:

$$B : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}, \quad u \mapsto Bu, \quad \text{linear}$$

mit $\|Bu\| \leq C\|u\|$ für ein $C \geq 0$; $\|B\| :=$ kleinstes solches C .

Konvergenzbegriffe in $\mathcal{L}(\mathcal{H})$:

— Normkonvergenz:

$$B_n \rightarrow B, \quad \text{d.h.} \quad \|B_n - B\| \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0.$$

— starke Konvergenz:

$$B_n \xrightarrow{s} B, \quad \text{d.h.} \quad B_n u \rightarrow Bu, \quad (\forall u \in \mathcal{H}).$$

— schwache Konvergenz:

$$B_n \xrightarrow{w} B, \quad \text{d.h.} \quad B_n u \xrightarrow{w} Bu, \quad (\forall u \in \mathcal{H}).$$

Es gilt, s. (A.1):

$$B_n \xrightarrow{w} B, \quad \|B_n u\| \rightarrow \|Bu\| \quad (\forall u \in \mathcal{H}) \quad \Rightarrow \quad B_n \xrightarrow{s} B. \quad (\text{A.2})$$

- Satz von Riesz: Sei $D \subset \mathcal{H}$ ein dichter Teilraum, d.h. $\overline{D} = \mathcal{H}$ (\overline{D} : Normabschluss von D). Zu jeder beschränkten Linearform l auf D ,

$$l : D \rightarrow \mathbb{C}, \quad v \mapsto l(v), \quad \text{linear} \\ |l(v)| \leq C\|v\|,$$

gehört ein eindeutiges $u \in \mathcal{H}$, so dass

$$l(v) = (u, v). \quad (\text{A.3})$$

Anwendung: Ebenso gehört zu jeder Sesquilinearform b auf D ,

$$b : D \times D \rightarrow \mathbb{C}, \quad (u, v) \mapsto b(u, v), \quad \begin{array}{l} \text{linear in } v \\ \text{antilinear in } u \end{array} \\ |b(u, v)| \leq C\|u\|\|v\|,$$

ein eindeutiges $B \in \mathcal{L}(\mathcal{H})$, so dass

$$b(u, v) = (u, Bv) . \quad (\text{A.4})$$

Bemerkungen. 1) b , und somit B , ist durch $b(u, u)$ über die Polarisationsidentität bestimmt:

$$b(u, v) = \frac{1}{4} \sum_{k=0}^3 i^{-k} b(u + i^k v, u + i^k v) . \quad (\text{A.5})$$

2) Ist $b(u, u) \geq 0$, ($\forall u \in \mathcal{H}$), so gilt die Cauchy Ungleichung

$$|b(u, v)|^2 \leq b(u, u) \cdot b(v, v) .$$

2. Unbeschränkte Operatoren

Definition. Ein Operator A auf \mathcal{H} ist eine lineare Abbildung

$$\begin{array}{ccc} \mathcal{H} \supset D(A) & \longrightarrow & R(A) \subset \mathcal{H} , \quad u \mapsto Au \\ \uparrow & & \uparrow \\ \text{Teilraum} & & \text{Teilraum} \\ \text{Definitionsbereich} & & \text{Wertebereich} \\ \text{von } A \text{ (domain)} & & \text{von } A \text{ (range)} \end{array}$$

Regeln.

$$A = B \quad : \quad D(A) = D(B) \text{ und } Au = Bu, (\forall u \in D(A))$$

$$A \subset B \quad : \quad D(A) \subset D(B) \quad \text{''} \quad \text{''} \quad \text{''}$$

(B heisst Fortsetzung von A)

$$D(A + B) = D(A) \cap D(B) \text{ und } (A + B)u = Au + Bu$$

$$D(AB) = \{u \in D(B) \mid Bu \in D(A)\} \text{ und } (AB)u = A(Bu)$$

$$A^{-1} \text{ existiert} \quad : \quad A \text{ ist injektiv, } D(A^{-1}) = R(A), R(A^{-1}) = D(A)$$

Der Nullraum von A ist $N(A) = \{u \in D(A) \mid Au = 0\}$.

$$A \text{ injektiv} \Leftrightarrow N(A) = \{0\} .$$

Definition. Sei A ein Operator. Falls

$$\left. \begin{array}{l} u_n \in D(A) \\ u_n \rightarrow 0 \\ Au_n \rightarrow v \end{array} \right\} \Rightarrow v = 0 , \quad (\text{A.6})$$

so heisst A **abschliessbar**; dann ist der **Abschluss** \bar{A} ($\supset A$) definiert durch

$$\left. \begin{array}{l} u_n \in D(A) \\ u_n \rightarrow u \\ Au_n \rightarrow v \end{array} \right\} \Rightarrow u \in D(\bar{A}), \quad \bar{A}u = v , \quad (\text{A.7})$$

wobei (A.6) die Eindeutigkeit von v in (A.7) sichert. A heisst **abgeschlossen**, falls $\overline{A} = A$, d.h. falls die linke Seite von (A.7) $u \in D(A)$, $Au = v$ impliziert.

Lemma 1. Sei $A^{-1} \in \mathcal{L}(\mathcal{H})$ (d.h. $A : D(A) \rightarrow \mathcal{H}$ ist injektiv und surjektiv, ferner A^{-1} beschränkt). Dann ist $A = \overline{A}$.

Beweis. Aus $u_n \in D(A)$, $u_n \rightarrow u$, $Au_n \rightarrow v$ folgt $u_n \rightarrow A^{-1}v = u$. □

Definition. Die **Resolventenmenge** $\rho(A)$ von A ist

$$\rho(A) := \{z \in \mathbb{C} \mid (z - A)^{-1} \in \mathcal{L}(\mathcal{H})\}, \quad (\text{A.8})$$

d.h. $z \in \rho(A)$ gdf $N(z - A) = \{0\}$, $R(z - A) = \mathcal{H}$ und die **Resolvente** $(z - A)^{-1}$ beschränkt ist.

Falls es **ein** solches z gibt, ist nach dem Lemma $z - A$ und somit auch A **abgeschlossen**.

Das **Spektrum** von A ist

$$\sigma(A) = \mathbb{C} \setminus \rho(A). \quad (\text{A.9})$$

$\rho(A)$ ist eine offene Menge (ohne Beweis), $\sigma(A)$ also eine abgeschlossene.

Für $z_1, z_2 \in \mathbb{C}$ ist

$$(z_1 - A)^{-1} - (z_2 - A)^{-1} = (z_2 - z_1)(z_1 - A)^{-1}(z_2 - A)^{-1},$$

insbesondere kommutieren die Resolventen von A .

Definition. Sei A ein **dicht definierter** Operator, d.h. $\overline{D(A)} = \mathcal{H}$. Die **Adjungierte** A^* von A ist dann wie folgt definiert: $u \in D(A^*)$, falls

$$|(u, Av)| \leq C\|v\|, \quad (\forall v \in D(A));$$

dann ist die Linearform $v \mapsto (u, Av)$ auf $D(A)$ beschränkt, nach (A.3) also

$$(u, Av) = (w, v)$$

für ein durch u eindeutig bestimmtes $w \in \mathcal{H}$:

$$A^*u := w.$$

Offensichtlich ist A^* ein linearer Operator auf \mathcal{H} .

Bemerkung. Für $A, B \in \mathcal{L}(\mathcal{H})$ gilt: $A^* \in \mathcal{L}(\mathcal{H})$ mit $\|A^*\| = \|A\|$; $(\lambda A)^* = \bar{\lambda}A^*$, $(\lambda \in \mathbb{C})$; $(A + B)^* = A^* + B^*$; $(AB)^* = B^*A^*$; $A^{**} = A$.

Allgemein gilt für ein dicht definierter Operator A :

Lemma 2. *i) A^* ist abgeschlossen.*

ii) A^ ist dicht definiert gdf A abschliessbar ist; dann ist $A^{**} = \overline{A}$.*

iii) $N(A^) = R(A)^\perp$.*

iv) Falls $A^{-1} \in \mathcal{L}(\mathcal{H})$, so auch $(A^)^{-1} \in \mathcal{L}(\mathcal{H})$ mit $(A^*)^{-1} = (A^{-1})^*$.*

v) Ist A abgeschlossen, so gilt $\rho(A^) = \overline{\rho(A)}$ (komplexe Konjugation).*

Beweis. Nur iii): Für $u \in D(A^*)$ ist

$$(u, Av) = (A^*u, v), \quad (\forall v \in D(A)). \quad (\text{A.10})$$

Dies verschwindet, falls $u \in N(A^*)$, also $u \in R(A)^\perp$. Umgekehrt folgt daraus $u \in D(A^*)$, dann $u \in N(A^*)$ aus (A.10). \square

Definition. Sei A dicht definiert.

a) A heisst **symmetrisch**, falls

$$(u, Av) = (Au, v), \quad (\forall u, v \in D(A)),$$

oder, je gleichbedeutend,

$$(u, Au) \in \mathbb{R}, \quad (\forall u \in D(A)), \quad (\text{A.11})$$

s. (A.5), bzw.

$$A \subset A^*. \quad (\text{A.12})$$

b) A heisst **selbstadjungiert**, falls

$$A = A^*.$$

Die Unterscheidung zwischen a), b) entfällt für beschränkte Operatoren (also überhaupt, falls $\dim \mathcal{H} < \infty$), ist aber für $\dim \mathcal{H} = \infty$ echt, selbst für abgeschlossene A .

Als Vorbereitung für ein Beispiel benötigen wir:

Lemma 3. Für $\psi \in L^2[0, 1]$ sei $d\psi/dx$ als Distribution definiert,

$$\frac{d\psi}{dx}[v] = -\psi\left[\frac{dv}{dx}\right], \quad (\forall v \in C_0^\infty(0, 1)).$$

Falls $d\psi/dx \in L^2[0, 1]$, so ist $\psi(x)$ stetig (d.h. ψ kann dann als stetige Funktion gewählt werden). Gilt auch $d\varphi/dx \in L^2[0, 1]$, so

$$\int_0^1 \left(\frac{d\psi}{dx} \varphi(x) + \psi(x) \frac{d\varphi}{dx} \right) dx = \psi(x) \varphi(x) \Big|_0^1.$$

Beweisskizze. i) Ist $d\psi/dx = 0$, so ist $\psi(x)$ konstant.

ii) $\tilde{\psi}(x) := \int_0^x \frac{d\psi}{dx'} dx'$ ist wohldefiniert (da $\int_0^x |\frac{d\psi}{dx'}| dx' \leq (\int_0^x |\frac{d\psi}{dx'}|^2 dx')^{1/2} (\int_0^x 1 dx')^{1/2}$) und stetig; ferner als Distribution $d\tilde{\psi}/dx = d\psi/dx$.

i), ii) zusammen: $\psi = \tilde{\psi} + \text{konst.}$ \square

Beispiel. Sei $\mathcal{H} = L^2[0, 1]$.

a) Die Operatoren \tilde{p} , p sind dicht definiert als

$$\begin{aligned} D(\tilde{p}) &= \left\{ \psi \in \mathcal{H} \mid \frac{d\psi}{dx} \in L^2[0, 1] \right\}, & \tilde{p}\psi &= -i \frac{d\psi}{dx}, \\ D(p) &= \left\{ \psi \in D(\tilde{p}) \mid \psi(0) = 0 = \psi(1) \right\}, & p\psi &= \tilde{p}\psi. \end{aligned}$$

Offenbar ist

$$p \subsetneq \tilde{p}.$$

Behauptung. i) \tilde{p} ist abgeschlossen; ii) $\tilde{p}^* = p$. Also ist p abgeschlossen (s. Lemma 2i)) und symmetrisch, da

$$p \subset \tilde{p} = \bar{\tilde{p}} = p^*$$

(s. Lemma 2ii)), nicht aber selbstadjungiert.

Beweis. i) aus $\psi_n \in D(\tilde{p})$, $\psi_n \rightarrow \psi$, $\tilde{p}\psi_n \rightarrow \varphi$ folgt für jede Testfunktion $v \in C_0^\infty(0, 1)$

$$(v, \varphi) = \lim_n -i \underbrace{\left(v, \frac{d\psi_n}{dx}\right)}_{\frac{d\psi_n}{dx}[v] = -\psi_n[\frac{d\bar{v}}{dx}]} = \lim_n i \left(\frac{dv}{dx}, \psi_n\right) = i \underbrace{\left(\frac{dv}{dx}, \psi\right)}_{-\frac{d\psi}{dx}[v]}$$

also $-id\psi/dx = \varphi \in L^2[0, 1]$ und damit $\psi \in D(\tilde{p})$, $\tilde{p}\psi = \varphi$.

ii) $\varphi \in D(\tilde{p}^*)$ bedeutet

$$|(\tilde{p}\psi, \varphi)| \leq C\|\psi\|, \quad (\forall \psi \in D(\tilde{p})) \quad (\text{A.13})$$

und insbesondere

$$\left|\frac{d\varphi}{dx}[v]\right| \leq C\|v\|, \quad (\forall v \in C_0^\infty(0, 1)), \quad (\text{A.14})$$

also $d\varphi/dx \in L^2(0, 1)$, s. (A.3), d.h. $\varphi \in D(\tilde{p})$. Zudem ist für $\psi \in D(\tilde{p})$

$$\begin{aligned} (\tilde{p}\psi, \varphi) - (\psi, \tilde{p}\varphi) &= i \int_0^1 \left(\frac{d\bar{\psi}}{dx} \varphi(x) + \bar{\psi}(x) \frac{d\varphi}{dx} \right) dx \\ &= \bar{\psi}(1)\varphi(1) - \bar{\psi}(0)\varphi(0). \end{aligned}$$

Hier ist $|(\psi, \tilde{p}\varphi)|/\|\psi\|$ ($\leq \|\tilde{p}\varphi\|$) beschränkt, nicht aber $\psi(0)/\|\psi\|$, $\psi(1)/\|\psi\|$, die unabhängig voneinander durch Wahl von ψ gross gemacht werden können. Also gilt (A.13) gdf $\varphi(0) = 0 = \varphi(1)$, d.h. falls $\varphi \in D(p)$; dann ist auch $\tilde{p}^*\varphi = \tilde{p}\varphi = p\varphi$.

b) Sei $\alpha \in \mathbb{C}$ mit $|\alpha| = 1$ fest gewählt und p_α dicht definiert durch

$$D(p_\alpha) = \{\psi \in D(\tilde{p}) \mid \psi(1) = \alpha\psi(0)\}, \quad p_\alpha\psi = \tilde{p}\psi.$$

Ebenfalls ist $p_\alpha \subset \tilde{p}$.

Behauptung. $p_\alpha^* = p_\alpha$.

Beweis. $\varphi \in D(p_\alpha^*)$ impliziert wie in (A.14) $\varphi \in D(\tilde{p})$, ferner für $\psi \in D(p_\alpha)$

$$(p_\alpha\psi, \varphi) - (\psi, \tilde{p}\varphi) = \bar{\psi}(0)(\bar{\alpha}\varphi(1) - \varphi(0)) = \bar{\alpha}\bar{\psi}(0)(\varphi(1) - \alpha\varphi(0)).$$

Nun ist $\varphi \in D(p_\alpha^*)$ äquivalent zu $\varphi \in D(\tilde{p})$, $\varphi(1) = \alpha\varphi(0)$, also zu $\varphi \in D(p_\alpha)$; dann ist auch $p_\alpha^*\varphi = \tilde{p}\varphi = p_\alpha\varphi$.

Satz 3. Sei A ein symmetrischer Operator. Dann sind äquivalent:

- a) $A^* = A$
- b) $\sigma(A)$ ist reell

- c) $R(z - A) = \mathcal{H}$ für alle z mit $\text{Im } z \neq 0$ (oder, äquivalent, für $z = \pm i$)
d) A ist abgeschlossen und $N(z - A^*) = \{0\}$ für alle z mit $\text{Im } z \neq 0$ (oder $z = \pm i$).

Beweis. Wegen (A.11) ist für $u \in D(A)$

$$|\text{Im } z| \|u\|^2 = |\text{Im } (u, (z - A)u)| \leq \|u\| \|(z - A)u\| ,$$

also

$$\|(z - A)u\| \geq |\text{Im } z| \|u\| , \quad (\forall u \in D(A)) . \quad (\text{A.15})$$

Insbesondere ist $N(z - A) = \{0\}$ für $\text{Im } z \neq 0$.

i) Wäre $R(z - A) = \mathcal{H}$ für ein $\text{Im } z \neq 0$, so wäre nach (A.15) $z \in \rho(A)$; nach Lemma 1 $z - A$ und damit A abgeschlossen.

ii) Wäre A abgeschlossen, so wäre es $R(z - A)$, ($\text{Im } z \neq 0$), auch. Denn: $(z - A)u_n \rightarrow v$ mit $u_n \in D(A)$ impliziert nach (A.15), dass u_n Cauchy ist, also $u_n \rightarrow u$, und wir schliessen $u \in D(A)$, $(z - A)u = v$.

Daraus, aus Lemma 2iii) und aus $M^{\perp\perp} = \overline{M}$ folgt (c) \Leftrightarrow (d). Die restlichen Äquivalenzen beweisen wir über (a) \Rightarrow (c/d, "alle") \Rightarrow (b) \Rightarrow (c/d, " $\pm i$ ") \Rightarrow (a). Die Implikation (c) \Rightarrow (b) folgt aus (i), (b) \Rightarrow (c) aus der Definition von $\sigma(A)$.

(a) \Rightarrow (d): A ist abgeschlossen nach Lemma 2i). Zudem ist $N(z - A^*) = N(z - A) = \{0\}$, ($\text{Im } z \neq 0$) nach (A.15).

(c und d) \Rightarrow (a): Wegen (A.12) genügt es, $D(A^*) \subset D(A)$ zu zeigen. Sei $u \in D(A^*)$. Wegen (c) gibt es $v \in D(A)$, so dass $(i - A^*)u = (i - A)v = (i - A^*)v$, also $(i - A^*)(u - v) = 0$; wegen (d) ist $u = v \in D(A)$. \square

3. Projektionswertige Masse

Definition. Ein **projektionswertiges Mass** (P -Mass) E auf \mathbb{R} ist ein $*$ -Homomorphismus $C_0^\infty(\mathbb{R}) \rightarrow \mathcal{L}(\mathcal{H})$, $f \mapsto E(f)$, d.h.

$$E(\alpha f + \beta g) = \alpha E(f) + \beta E(g) , \quad (\alpha, \beta \in \mathbb{C}) , \quad (\text{A.16})$$

$$E(fg) = E(f)E(g) , \quad (\text{A.17})$$

$$E(f)^* = E(\bar{f}) . \quad (\text{A.18})$$

Ist zudem

$$\{E(f)u \mid f \in C_0^\infty(\mathbb{R}), u \in \mathcal{H}\} \quad (\text{A.19})$$

dicht in \mathcal{H} , so ist E ein **Spektralmaß**.

Wir werden E auf sukzessiv grössere Funktionenklassen fortsetzen, die schliesslich die charakteristischen Funktionen χ_M gewisser Mengen $M \subset \mathbb{R}$ umfassen. Dann wird $E_M := E(\chi_M)$ ein orthogonaler Projektor, vgl. (A.17, A.18), sein mit

$$E_{M_1}E_{M_2} = 0 , \quad E_{M_1 \cup M_2} = E_{M_1} + E_{M_2} , \quad (M_1 \cap M_2 = \emptyset) . \quad (\text{A.20})$$

Dies erklärt den Namen " P -Mass". Da die Fortsetzungen eindeutig sein werden, nennen wir sie immer noch E .

Sei

$$C_\infty(\mathbb{R}) = \{f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C} \mid f \text{ stetig mit } \lim_{|x| \rightarrow \infty} f(x) = 0\}.$$

Beachte, dass $C_\infty(\mathbb{R})$ der Abschluss von $C_0^\infty(\mathbb{R})$ in der Norm

$$\|f\|_\infty = \sup\{|f(x)| \mid x \in \mathbb{R}\}$$

ist.

Lemma 4. Sei $E : C_0^\infty(\mathbb{R}) \rightarrow \mathcal{L}(\mathcal{H})$ ein P -Mass. Dann gilt

$$\|E(f)\| \leq \|f\|_\infty. \quad (\text{A.21})$$

Es hat deshalb eine eindeutige, stetige Fortsetzung zu $E : C_\infty(\mathbb{R}) \rightarrow \mathcal{L}(\mathcal{H})$. Diese erfüllt wieder (A.16–A.18, A.21), sowie

$$E(f) \geq 0, \quad (f \geq 0). \quad (\text{A.22})$$

Beweis. (A.21): Wegen $E(\alpha f) = \alpha E(f)$ genügt es zu zeigen, dass $\|E(f)\| \leq 1$ für $\|f\|_\infty < 1$. Dann ist $g = f\sqrt{1 - |f|^2} \in C_0^\infty(\mathbb{R})$, also

$$\begin{aligned} 0 &\leq E(g)^*E(g) = E(|g|^2) = E(|f|^2) - E(|f|^4), \\ E(|f|^2) &\geq E(|f|^4) = E(|f|^2)^*E(|f|^2) \geq 0. \end{aligned}$$

Mit $\|B\| = \sup_{\|u\|=1}(u, Bu)$ für $B \geq 0$ folgt

$$\|E(|f|^2)\| \geq \|E(|f|^4)\|, \quad (\text{A.23})$$

und mit $\|B^*B\| = \|B\|^2$ auch noch

$$\begin{aligned} \|E(|f|^2)\| &= \|E(f)^*E(f)\| = \|E(f)\|^2, \\ \|E(|f|^4)\| &= \|E(|f|^2)\|^2 = \|E(f)\|^4, \end{aligned}$$

so dass $\|E(f)\| \leq 1$ nach (A.23).

(A.22): Für $f \geq 0$, $f \in C_\infty(\mathbb{R})$ ist auch $\sqrt{f} \in C_\infty(\mathbb{R})$, also $E(f) = E(\sqrt{f})^*E(\sqrt{f}) \geq 0$. \square

Borel-Funktionen auf \mathbb{R} . Für beliebige Funktionen $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$ schreiben wir

$$\lim_{n \rightarrow \infty} f_n(x) = f(x) \quad (\text{A.24})$$

für den punktweisen Limes. Falls f_n beschränkte Funktionen sind mit $\sup_n \|f_n\| \leq C < \infty$, so schreiben wir statt (A.24) auch

$$\text{p-}\lim_{n \rightarrow \infty} f_n(x) = f(x),$$

(dann ist $\|f\|_\infty \leq C$).

Definition. Die Klasse $\mathcal{B}(\mathbb{R})$ der Borel-Funktionen auf \mathbb{R} ist die kleinste Funktionenklasse \mathcal{F} mit den Eigenschaften

$$\begin{aligned} (\text{a}) \quad &C_\infty(\mathbb{R}) \subset \mathcal{F}, \\ (\text{b}) \quad &\text{Aus } f_n \in \mathcal{F} \text{ und } f_n \rightarrow f \text{ folgt } f \in \mathcal{F}. \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

Ersetzt man $f_n \rightarrow f$ durch $f_n \xrightarrow{p} f$, so erhält man die Klasse der beschränkten Borel-Funktionen $\mathcal{B}^\infty(\mathbb{R}) = \{f \in \mathcal{B}(\mathbb{R}) \mid \|f\|_\infty < \infty\}$.

Lemma 5. *Jede konstante Funktion $f(x) = c$ gehört zu $\mathcal{B} = \mathcal{B}(\mathbb{R})$, $\mathcal{B}^\infty(\mathbb{R})$. Mit f, g sind auch $f + g$, fg und \bar{f} in \mathcal{B} : \mathcal{B} ist eine Funktionenalgebra mit Einselement und komplexer Konjugation.*

Beweis. Nur $fg \in \mathcal{B}$: Sei $g \in C_\infty(\mathbb{R})$ fest. Die Klasse \mathcal{F} aller f mit $fg \in \mathcal{B}$ erfüllt (A.25), umfasst also \mathcal{B} . Nun sei $f \in \mathcal{B}$ fest. Die Klasse \mathcal{F} aller g mit $fg \in \mathcal{B}$ erfüllt wieder (A.25), also ist $fg \in \mathcal{B}$ für $f, g \in \mathcal{B}$.

Definition. $M \subset \mathbb{R}$ heisst **Borel-Menge**, falls $\chi_M \in \mathcal{B}(\mathbb{R})$.

Lemma 6. *Borel-Mengen sind*

- das Komplement jeder Borel-Menge.
 - die Vereinigung und der Durchschnitt abzählbar vieler Borelmengen.
 - jede offene und jede abgeschlossene Menge.
- (ohne Beweis).

Integrale. Ein **Integral** auf \mathbb{R} ist ein positives lineares Funktional $C_\infty(\mathbb{R}) \rightarrow \mathbb{C}$:

$$I(f) \geq 0, \quad (f \geq 0).$$

Satz 7. *Jedes Integral I mit*

$$I(f) \leq \|f\|_\infty \tag{A.26}$$

hat eindeutige (lineare, positive) Fortsetzungen auf

(i) $I : \mathcal{B}^\infty(\mathbb{R}) \rightarrow \mathbb{C}$ mit der Eigenschaft (A.26) und

$$I(f_n) \rightarrow I(f), \quad (f_n \xrightarrow{p} f), \tag{A.27}$$

sowie weitergehend auf

- (ii) • alle $g \in \mathcal{B}(\mathbb{R})$, $g \geq 0$, wobei $0 \leq I(g) \leq \infty$,*
• alle $f \in \mathcal{B}(\mathbb{R})$ mit $I(|f|) < \infty$, wobei $I(f) \in \mathbb{C}$ mit der Eigenschaft (dominierte Konvergenz)

$$I(f_n) \rightarrow I(f), \tag{A.28}$$

falls $f_n \rightarrow f$ mit $|f_n| \leq g$, $I(g) < \infty$.

Dies ist der Satz von Riesz-Markov. Man schreibt auch

$$I(f) = \int f(\lambda) d\mu(\lambda), \tag{A.29}$$

wobei μ das entsprechende Borel-Mass ist: $\mu(M) = I(\chi_M)$, (M Borel-Menge).

Satz 8. *Jedes P -Mass $E : C_\infty(\mathbb{R}) \rightarrow \mathcal{L}(\mathcal{H})$ hat eine eindeutige Fortsetzung $E : \mathcal{B}^\infty(\mathbb{R}) \rightarrow \mathcal{L}(\mathcal{H})$ mit (A.16–A.18, A.21, A.22) und*

$$E(f_n) \xrightarrow{s} E(f), \quad (f_n \xrightarrow{p} f). \tag{A.30}$$

Beweis. Eindeutigkeit: Seien E_1, E_2 solche Fortsetzungen mit $\mathcal{F} = \{f \in \mathcal{B}^\infty(\mathbb{R}) \mid E_1(f) = E_2(f)\}$. Da \mathcal{F} (A.25) erfüllt, ist $\mathcal{F} = \mathcal{B}^\infty(\mathbb{R})$.

Existenz: Für jedes $u \in \mathcal{H}$ ist

$$I_u(f) := (u, E(f)u) \quad (\text{A.31})$$

ein Integral mit $|I_u(f)| \leq \|u\|^2 \|f\|_\infty$, das nach Satz 7 eine Fortsetzung auf $f \in \mathcal{B}^\infty(\mathbb{R})$ hat. Die Sesquilinearform

$$b_f(u, v) = \frac{1}{4} \sum_{k=0}^3 i^{-k} I_{u+i^k v}(f), \quad (f \in \mathcal{B}^\infty(\mathbb{R})), \quad (\text{A.32})$$

erfüllt $b_f(u, v) = (u, E(f)v)$ für $f \in C_\infty(\mathbb{R})$, s. (A.5). Die Klasse aller $f \in \mathcal{B}^\infty(\mathbb{R})$, für welche b_f eine beschränkte Sesquilinearform (mit Norm $\|f\|_\infty$) ist, erfüllt (A.25) wegen (A.27). Somit ist $E(f) \in \mathcal{L}(\mathcal{H})$ durch $(u, E(f)v) = b_f(u, v)$ definiert für alle $f \in \mathcal{B}^\infty(\mathbb{R})$, vgl. (A.4). Ferner ist nach (A.27)

$$(u, E(f_n)v) \rightarrow (u, E(f)v), \quad (f_n \xrightarrow{p} f), \quad (\text{A.33})$$

d.h. $E(f_n) \xrightarrow{w} E(f)$. Damit zeigt man die Eigenschaften (A.16–A.18), etwa (A.17) nach dem Muster des Beweises von Lemma 5. Aus (A.33) folgt deshalb

$$\|E(f_n)v\|^2 = (v, E(|f_n|^2)v) \rightarrow (v, E(|f|^2)v) = \|E(f)v\|^2,$$

mit (A.2), also $E(f_n) \xrightarrow{s} E(f)$. □

Korollar. Durch $E_M = E(\chi_M)$ ist für jede Borel-Menge $M \subset \mathbb{R}$ ein Projektor $E_M = E_M^2 = E_M^*$ erklärt mit den Eigenschaften (A.20). Ausserdem gilt für jede Folge M_n von Borel-Mengen

$$\begin{aligned} E_{M_1 \cap M_2 \cap \dots} &= s\text{-}\lim_{n \rightarrow \infty} E_{M_1 \cap M_2 \dots \cap M_n}, \\ E_{M_1 \cup M_2 \cup \dots} &= s\text{-}\lim_{n \rightarrow \infty} E_{M_1 \cup M_2 \dots \cup M_n}. \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

Bemerkung. In der Schreibweise (A.29) lautet (A.31) $I_u(f) = \int f(\lambda) d\mu_u(\lambda)$ mit $\mu_u(M) = (u, E_M u)$. Man schreibt deshalb auch

$$E(f) := \int f(\lambda) dE(\lambda). \quad (\text{A.35})$$

Definition. Der **Träger** $\text{supp } E$ eines P -Masses E ist

$$x \in \text{supp } E :\Leftrightarrow E_M \neq 0 \text{ für jede offene Menge } M \ni x.$$

Lemma 9. $\text{supp } E$ ist abgeschlossen und

$$E_{\mathbb{R} \setminus \text{supp } E} = 0. \quad (\text{A.36})$$

Für jede stetige, beschränkte Funktion f ist

$$\|E(f)\| = \sup_{x \in \text{supp } E} |f(x)|. \quad (\text{A.37})$$

Beweis. $x \notin \text{supp } E$ gdf $E_M = 0$ für eine offene Umgebung $M \ni x$. Damit ist $\mathbb{R} \setminus \text{supp } E$ offen und $E_K = 0$ für jede kompakte Menge $K \subset \mathbb{R} \setminus \text{supp } E$. Wegen $\mathbb{R} \setminus \text{supp } E = \bigcup_{n=1}^{\infty} K_n$ mit $K_n = \{x \in \mathbb{R} \mid |x| \leq n, \text{dist}(x, \text{supp } E) \geq 1/n\}$ folgt (A.36) aus (A.34).

Sei $\chi = \chi_{\text{supp } E}$. Nach (A.36) ist $E(1 - \chi) = 0$, also

$$\|E(f)\| = \|E(\chi f)\| \leq \sup_{x \in \mathbb{R}} |\chi(x)f(x)| = \sup_{x \in \text{supp } E} |f(x)| \quad (\text{A.38})$$

für alle $f \in \mathcal{B}^\infty(\mathbb{R})$, s. (A.21). Ist f stetig und $c < \sup_{x \in \text{supp } E} |f(x)|$, so enthält $M = \{x \mid |f(x)| > c\}$ auch ein $\lambda \in \text{supp } E$. Da M offen ist, ist $E_M \neq 0$, also gibt es ein $u \in \mathcal{H}$, ($\|u\| = 1$), mit $u = E_M u$. Für dieses ist

$$\|E(f)u\|^2 = (u, E(|f|^2 \chi_M)u) \geq c^2 (u, E(\chi_M)u) = c^2 \|u\|^2,$$

also $c \leq \|E(f)\|$, womit die zu (A.38) umgekehrte Ungleichung auch gilt. \square

Im Anschluss an Satz 8 erlaubt die Zusatzeigenschaft (A.19) eines Spektralmasses eine weitere Formulierung:

Lemma 10. *Der Teilraum (A.19) ist dicht in \mathcal{H} genau dann, falls $E(1) = \mathbf{1}$, (d.h. $E_{\mathbb{R}} = \mathbf{1}$).*

Beweis. Wegen $E(f)u = E(1)E(f)u$ ist der Teilraum nicht dicht, falls $E(1) \neq \mathbf{1}$. Sei umgekehrt $E(1) = \mathbf{1}$. Da die Funktion $f \equiv 1$ der p -Limes einer Folge $f_n \in C_0^\infty(\mathbb{R})$ ist, folgt aus (A.30), dass $u = E(1)u = \lim_n E(f_n)u$, für alle $u \in \mathcal{H}$. \square

Schliesslich erweitern wir ein P -Mass auf unbeschränkte Funktionen f , um den Preis, dass $E(f)$ es auch sein darf.

Satz 11. *Jedes P -Mass E hat eine eindeutige Fortsetzung*

$$E : \mathcal{B}(\mathbb{R}) \rightarrow \{\text{dicht definierte, abgeschlossene Operatoren auf } \mathcal{H}\}$$

mit

$$D_f := D(E(f)) \supset D_g, \quad (|f| \leq g)$$

und

$$E(f_n)u \rightarrow E(f)u, \quad (u \in D_g), \quad (\text{A.39})$$

falls $f_n \rightarrow f$, $|f_n| \leq g$. Diese erfüllt

$$E(\alpha f + \beta g) \supset \alpha E(f) + \beta E(g)$$

(mit =, falls f oder $g \in \mathcal{B}^\infty(\mathbb{R})$),

$$E(fg) \supset E(f)E(g) \quad (\text{A.40})$$

(mit =, falls $g \in \mathcal{B}^\infty(\mathbb{R})$), sowie (A.18, A.22).

Beweis. (nur Konstruktion von $E(f)$). Für festes $u \in \mathcal{H}$ ist

$$I_u(f) = (u, E(f)u)$$

ein Integral für $f \in \mathcal{B}^\infty(\mathbb{R})$ im Sinn von Satz 7, Teil (i). Es gilt

$$I_u(|f|^2) = (u, E(f)^* E(f)u) = \|E(f)u\|^2, \quad (\text{A.41})$$

nach der Dreiecksungleichung für $\|E(f)u\|$ also

$$I_{\alpha u + \beta v}(|f|^2)^{1/2} \leq |\alpha| I_u(|f|^2)^{1/2} + |\beta| I_v(|f|^2)^{1/2}, \quad (\alpha, \beta \in \mathbb{C}). \quad (\text{A.42})$$

Auch ist

$$I_{u-E(1)u}(|f|^2) = \|E(f)(u - E(1)u)\|^2 = 0. \quad (\text{A.43})$$

Für $f \in \mathcal{B}(\mathbb{R})$ setzen wir dann mit Teil (ii) des Satzes

$$D_f := \{u \in \mathcal{H} \mid I_u(|f|^2) < \infty\}$$

und behaupten: D_f ist (a) ein Teilraum, der (b) dicht in \mathcal{H} liegt. Sei dazu $f_n := f\chi_{\Omega_n}$, $\Omega_n = \{x \mid |f(x)| \leq n\}$, also $f_n \in \mathcal{B}^\infty(\mathbb{R})$. Wegen $f_n \rightarrow f$, $|f_n| \leq |f|$ folgt mit (A.28)

$$I_u(|f_n|^2) \rightarrow I_u(|f|^2), \quad (\text{A.44})$$

so dass (A.42, A.43) auch für $f \in \mathcal{B}(\mathbb{R})$ gelten. Insbesondere ist (a) gezeigt. Zum Beweis von (b): für $n \geq m$ ist $f_n\chi_{\Omega_m} = f_m$; damit ist

$$I_{E_{\Omega_m}u}(|f_n|^2) = \|E(f_n)E(\chi_{\Omega_m})u\|^2 = \|E(f_m)u\|^2$$

unabhängig von n , nach (A.44) also $E_{\Omega_m}u \in D_f$. Da $E_{\Omega_m}u \xrightarrow{m \rightarrow \infty} E(1)u$ und da $u - E(1)u \in D_f$, s. (A.43), folgt (b). Nun können wir eine Sesquilinearform $b_f(u, v)$ wie in (A.32) definieren, diesmal für $f \in \mathcal{B}(\mathbb{R})$ und $u, v \in D_f$. Für $f \in \mathcal{B}^\infty(\mathbb{R})$ ist

$$b_f(u, v) = (u, E(f)v) \quad (\text{A.45})$$

mit, s. (A.41),

$$|b_f(u, v)| \leq \|u\| \|E(f)v\| = \|u\| I_v(|f|^2)^{1/2}. \quad (\text{A.46})$$

Wegen (A.28) mit $|f_n| \leq 1 + |f|^2$ ist $I_{u+i^k v}(f_n) \rightarrow I_{u+i^k v}(f)$ und damit $b_{f_n}(u, v) \rightarrow b_f(u, v)$, so dass (A.46) auch für $f \in \mathcal{B}(\mathbb{R})$, $u, v \in D_f$ gilt. Nach (A.3) definiert dann (A.32) $E(f)v$ für $v \in D_f \equiv D(E(f))$. \square

4. Selbstadjungierte Operatoren, Spektralmasse und 1-parametrische unitäre Gruppen

Satz (von Neumann, 1930). *Für jedes Spektralmaß E auf \mathbb{R} ist*

$$A = E(\text{id}), \quad (\text{id} : \lambda \mapsto \lambda), \quad (\text{A.47})$$

d.h. in der Notation (A.35)

$$A = \int \lambda dE_\lambda,$$

selbstadjungiert. Umgekehrt hat jeder Operator $A = A^*$ eine Spektraldarstellung (A.47), wobei das Spektralmaß E durch A eindeutig bestimmt ist.

Korollar. $\text{supp } E = \sigma(A)$.

Bemerkung. Für $A = A^*$ stimmt somit (3.9) mit der allgemeinen Definition (A.9) des Spektrums überein, vgl. auch (3.20).

Wichtig für den unten dargelegten Beweis des Spektralsatzes ist

Definition. Eine 1-parametrische unitäre Gruppe ist eine Abbildung

$$U : \mathbb{R} \rightarrow \mathcal{L}(\mathcal{H}), \quad t \mapsto U(t)$$

mit den Eigenschaften

$$U(t)^{-1} = U(t)^*, \tag{A.48}$$

$$U(0) = \mathbb{1}, \tag{A.49}$$

$$U(t+s) = U(t)U(s), \tag{A.50}$$

$$\text{s-lim}_{t \rightarrow 0} U(t) = \mathbb{1}. \tag{A.51}$$

Bemerkung. Es folgt

$$\text{s-lim}_{t \rightarrow t_0} U(t) = U(t_0), \quad U(-t) = U(t)^{-1}.$$

Definition. Die **Erzeugende** A von U ist

$$Av := -i \frac{d}{dt} U(t)v \Big|_{t=0} = -i \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{t} (U(t) - \mathbb{1})v, \tag{A.52}$$

wobei $v \in D(A)$, falls der Limes existiert.

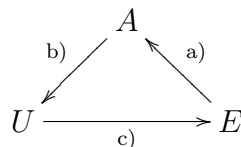
Es ist evident, dass A mindestens symmetrisch ist:

$$0 = i \frac{d}{dt} (U(t)u, U(t)v) \Big|_{t=0} = (Au, v) - (u, Av), \quad (u, v \in D(A)). \tag{A.53}$$

Es gilt aber mehr:

Satz 12. Die Erzeugende A einer 1-parametrischen unitären Gruppe U ist selbstadjungiert. Umgekehrt ist jeder Operator $A = A^*$ eine Erzeugende (A.52), wobei U durch A eindeutig bestimmt ist.

Zum Beweis der Sätze betrachten wir die beiden Zuordnungen in je nur einer Richtung, sowie eine weitere zwischen 1-parametrischen unitären Gruppen und Spektralmasse:



Lemma 13.

- a) Sei E ein Spektralmaß und $E \mapsto A$ durch (A.47) gegeben. Dann ist $A = A^*$.
- b) Sei $A = A^*$. Dann ist A die Erzeugende (A.52) einer eindeutig bestimmten 1-parametrischen unitären Gruppe, notiert $A \mapsto U$.
- c) Sei U eine 1-parametrische unitäre Gruppe. Dann gibt es ein eindeutig bestimmtes Spektralmaß E (notiert $U \mapsto E$) mit

$$U(t) = E(e^{it\lambda}) . \quad (\text{A.54})$$

Die drei Abbildungen sind injektiv.

Beweis der Sätze. Es genügt zu zeigen, dass die Zusammensetzung der Abbildungen (a, b, c) die Identität ergibt. Da sie injektiv sind, reicht es, bei einem beliebigen Vertex, z.B. A , zu beginnen. Nach Konstruktion von (b, c) ist

$$Av = -i \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{t} (E(e^{it\lambda}) - \mathbf{1})v = -i \lim_{t \rightarrow 0} E\left(\frac{e^{it\lambda} - 1}{t}\right)v$$

mit $v \in D(A)$ gdw der Limes existiert. Für $v \in D(E(\lambda)) (= D(E(|\lambda|)))$ folgt mit (A.39) wegen

$$\frac{e^{it\lambda} - 1}{t} \xrightarrow{t \rightarrow 0} \lambda, \quad \left| \frac{e^{it\lambda} - 1}{t} \right| \leq |\lambda| ,$$

dass die rechte Seite gleich $E(\lambda)v$ ist, also $A \supset E(\lambda)$. Zusammen mit der adjungierten Beziehung, $A = A^* \subset E(\lambda)^* = E(\lambda)$, folgt $A = E(\lambda)$. \square

Beweis von a). Sei $A := E(\lambda)$.

$A^* = A$: folgt aus $E(f)^* = E(\bar{f})$ für $f \in \mathcal{B}(\mathbb{R})$, s. Satz 11. $E \mapsto A$ injektiv: Aus $(z - \lambda)(z - \lambda)^{-1} = 1$, ($\text{Im } z \neq 0, \lambda \in \mathbb{R}$) folgt mit (A.40) und Lemma 10

$$\begin{aligned} (z - E(\lambda))E((z - \lambda)^{-1}) &= E(z - \lambda)E((z - \lambda)^{-1}) = \mathbf{1} , \\ E((z - \lambda)^{-1})(z - E(\lambda)) &\subset \mathbf{1} , \end{aligned}$$

also

$$(z - A)^{-1} = E((z - \lambda)^{-1}) . \quad (\text{A.55})$$

Wegen (A.16, A.17) ist dann $E(f)$ für alle f der Form

$$f(\lambda) = \sum_{i=1}^n a_i (z_i - \lambda)^{-n_i} , \quad (\text{Im } z_i \neq 0, a_i \in \mathbb{C}, n_i = 1, 2, \dots) ,$$

durch A bestimmt. Diese f 's liegen nach dem Satz von Weierstrass dicht in $C_\infty(\mathbb{R})$ bzgl. der $\|f\|_\infty$ -Norm. Damit ist das Spektralmaß E durch A bestimmt. \square

Beweis des Korollars. Nach (A.55, A.37) ist

$$\|(z - A)^{-1}\| = \sup_{x \in \text{supp } E} |z - x|^{-1} , \quad (\text{Im } z \neq 0) .$$

Diese Norm divergiert genau dann, wenn $\text{dist}(z, \sigma(A)) \rightarrow 0$, die rechte Seite, wenn $\text{dist}(z, \text{supp } E) \rightarrow 0$. \square

Beweis von b). Nach Definition (A.52) ist A durch U bestimmt, d.h. $A \mapsto U$ injektiv. Die Konstruktion von U bei gegebenem $A = A^*$ besteht aus folgenden Schritten.

- i) Approximation von A durch $A_n^\pm \in \mathcal{L}(\mathcal{H})$.
- ii) Definition: $U(\pm t) = s\text{-}\lim_n e^{\pm iA_n^\pm t}$ für $t \geq 0$.
- iii) $U(t)$ ist eine 1-parametrische unitäre Gruppe.
- iv) Die Erzeugende von $U(t)$ ist A .

i) Wir setzen, s. Satz 3,

$$A_n^+ = inA(A + in)^{-1} = in + n^2(A + in)^{-1} \in \mathcal{L}(\mathcal{H}) \quad (\text{A.56})$$

und behaupten

$$\lim_{n \rightarrow \infty} A_n^+ v = Av, \quad (\forall v \in D(A)). \quad (\text{A.57})$$

Wegen $A_n^+ v = in(A + in)^{-1} Av$ genügt es, dass

$$\lim_{n \rightarrow \infty} in(A + in)^{-1} u = u, \quad (\forall u \in \mathcal{H}).$$

Wegen $\|in(A + in)^{-1}\| \leq 1$ genügt es, dies für $u \in D(A)$ zu zeigen:

$$u = (A + in)^{-1}(A + in)u = in(A + in)^{-1}u + (A + in)^{-1}Au,$$

wobei der letzte Term für $n \rightarrow \infty$ verschwindet.

ii)
$$e^{iA_n^+ t} := \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} (iA_n^+ t)^k$$

ist analytisch in t mit

$$\frac{d}{dt} e^{iA_n^+ t} = iA_n^+ e^{iA_n^+ t}.$$

Für $t \geq 0$ erfüllt

$$U_n^+(t) := e^{iA_n^+ t} = e^{itn^2(A+in)^{-1}} e^{-tn}$$

(A.49–A.51) sowie

$$\|U_n^+(t)\| \leq e^{t\|n^2(A+in)^{-1}\|} e^{-tn} \leq e^{tn} e^{-tn} = 1. \quad (\text{A.58})$$

Da die A_n 's miteinander kommutieren, ist

$$\begin{aligned} U_m^+(t) - U_n^+(t) &= \int_0^t ds \frac{d}{ds} (U_n^+(t-s)U_m^+(s)) \\ &= i \int_0^t ds U_n^+(t-s)U_m^+(s)(A_m - A_n) \end{aligned}$$

und somit

$$\|(U_m^+(t) - U_n^+(t))v\| \leq |t| \|(A_m - A_n)v\|.$$

Mit (A.57) ist $U_n^+(t)v$ Cauchy, also existiert

$$U(t)v := \lim_{n \rightarrow \infty} U_n^+(t)v, \quad (t \geq 0), \quad (\text{A.59})$$

zunächst für $v \in D(A)$, gleichmässig in beschränkten t -Intervallen. Da $D(A)$ dicht ist und wegen (A.58) gilt dasselbe für $v \in \mathcal{H}$. Analog definieren wir A_n^- durch Ersetzung $i \rightarrow -i$ in (A.56) und

$$U_n(-t) := e^{-iA_n^- t}, \quad U(-t) := s\text{-}\lim_{n \rightarrow \infty} U_n^-(-t)$$

für $t \geq 0$. Damit ist $U(t) \in \mathcal{L}(\mathcal{H})$, ($t \in \mathbb{R}$) mit $\|U(t)\| \leq 1$.

iii) Eigenschaften (A.49–A.51) gehen von $U_n^\pm(t)$ auf $U(t)$ über, (A.50) allerdings nur für t, s mit selbem Vorzeichen. Ist ihr Vorzeichen verschieden, so genügt der Spezialfall $t = -s$,

$$U(t)U(-t) = U(-t)U(t) = \mathbf{1} : \quad (\text{A.60})$$

Sei nämlich z.B. $s \geq t \geq 0$. Dann folgt aus $U(s) = U(s-t)U(t) = U(t)U(s-t)$, dass

$$U(s)U(-t) = U(s-t), \quad U(-t)U(s) = U(s-t).$$

Gl. (A.60) folgt aus

$$\begin{aligned} U_n^+(t)U_n^-(-t) - 1 &= i \int_0^t ds U_n^+(s)U_n^-(-s)(A_n^+ - A_n^-) \\ \|(U_n^+(t)U_n^-(-t) - 1)v\| &\leq |t| \|(A_n^+ - A_n^-)v\| \end{aligned}$$

und (A.57). Wegen (A.60) existiert $U(t)^{-1}$ und $\|U(t)v\| \leq \|v\| \leq \|U(t)v\|$. Damit ist $U(t)$ unitär.

iv) Es ist

$$U_n^+(t)v - v = i \int_0^t ds U_n^+(s)A_n v, \quad (t \geq 0).$$

Daraus, aus (A.57, A.59) und aus analogen Gleichungen für $t \leq 0$ folgt

$$U(t)v - v = i \int_0^t ds U(s)A v, \quad (t \in \mathbb{R})$$

für $v \in D(A)$. Damit existiert

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{t} (U(t) - 1)v = iA v, \quad (v \in D(A)),$$

also $A \subset B$, wobei B die Erzeugende von U ist. Nach (A.53) ist $B \subset B^*$, also auch $A \supset B$, d.h. $B = A$. \square

Beweis von c). Wieder bestimmt (A.54) U eindeutig aus E . Konstruktion von E :

i) Definition von $E(f)$ für $f \in C_0^\infty(\mathbb{R})$.

ii) Eigenschaften (A.16–A.19).

iii) Gl. (A.54).

$$i) \quad E(f) := \int dt \hat{f}(t) U(t), \quad (f \in C_0^\infty(\mathbb{R})), \quad (\text{A.61})$$

wobei die Fouriertransformierte

$$\hat{f}(t) := (2\pi)^{-1} \int dx f(x) e^{-itx}$$

für $|t| \rightarrow \infty$ rascher als jede Inverse Potenz von t abfällt. Damit ist (A.61) als starker Limes von Riemann-Summen wohldefiniert und $E(f) \in \mathcal{H}$.

ii) Evident sind (A.16, A.18), letzteres wegen $U(t)^* = U(-t)$.

$$(A.17): \quad f(x)g(x) = \int dt ds \hat{f}(t) \hat{g}(s) e^{i(t+s)x} = \int dt e^{itx} \int ds \hat{f}(t-s) \hat{g}(s),$$

also

$$\begin{aligned} E(fg) &= \int dt \left(\int ds \hat{f}(t-s) \hat{g}(s) \right) U(t) \\ &= \int dt ds \hat{f}(t) \hat{g}(s) U(t+s) = E(f)E(g) \end{aligned}$$

wegen (A.50).

(A.19): Zu zeigen ist $w = 0$, falls $w \perp E(f)u$ für alle $f \in C_0^\infty(\mathbb{R})$, $u \in \mathcal{H}$. Insbesondere ist dann

$$0 = (w, E(f)w) = \int dt \hat{f}(t) (w, U(t)w).$$

Da $(w, U(t)w)$ stetig in t ist, folgt $(w, U(t)w) = 0$ für alle $t \in \mathbb{R}$, also auch für $t = 0$: $\|w\|^2 = 0$.

iii) Für $f \in C_0^\infty(\mathbb{R})$ ist

$$e^{itx} f(x) = \int ds \hat{f}(s) e^{i(t+s)x} = \int ds \hat{f}(s-t) e^{isx},$$

also für alle $u \in \mathcal{H}$

$$\begin{aligned} E(e^{itx})E(f)u &= \int ds \hat{f}(s-t) U(s)u \\ &= U(t) \int ds \hat{f}(s) U(s)u = U(t)E(f)u. \end{aligned}$$

Wegen (A.19) folgt nun (A.54). □

Beispiel. Auf $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$ ist die Translation um t definiert als

$$(U(t)\psi)(x) = \psi(x-t). \quad (A.62)$$

$U(t)$ ist eine 1-parametrische unitäre Gruppe mit Erzeugenden $-p$, wobei

$$D(p) = \left\{ \psi \in \mathcal{H} \mid \frac{d\psi}{dx} \in L^2(\mathbb{R}) \right\}, \quad p\psi = -i \frac{d\psi}{dx}.$$

Wir vergleichen dies mit Bsp. a) auf S. 169. Dass dort p, \tilde{p} nicht selbstadjungiert sind, steht nun im Zusammenhang damit, dass $x \mapsto x-t$ das Intervall $[0, 1] \ni x$ nicht bewahrt, also (A.62) keine 1-parametrische unitäre Gruppe mehr definiert. Dies ist wieder der Fall, falls $[0, 1]$ "zum Kreis geschlossen" wird: Sei $\alpha \in \mathbb{C}$ mit $|\alpha| = 1$ und

$$(U_\alpha(t)\psi)(x) = \alpha^{[x-t]} \psi((x-t)), \quad (t \in \mathbb{R}),$$

wobei $\lambda = [\lambda] + (\lambda)$ in ganzer Teil und Rest zerlegt wurde. Für $0 < t < 1$ und $\psi(x)$ stetig ist es $(U_\alpha(t)\psi)(x)$ auch, ausser allenfalls bei $x = t$:

$$(U_\alpha(t)\psi)(t-) = \alpha^{-1}\psi(1) , \quad (U_\alpha(t)\psi)(t+) = \psi(0) .$$

Insbesondere ist $U_\alpha(t)\psi \in D(\tilde{p})$ gdf $\psi \in D(\tilde{p})$ und $\psi(1) = \alpha\psi(0)$, also $\psi \in D(p_\alpha)$ aus Bsp. b), S. 170. Man schliesst, dass $-p_\alpha$ die Erzeugende von U_α ist.

B Anhang: Kugelfunktionen

Gesucht ist ein "natürliches" vollständiges Funktionensystem auf der Einheitskugel $S^2 = \{\vec{e} \in \mathbb{R}^3 \mid |\vec{e}| = 1\}$.

Motivation. Die analoge Frage für den Einheitskreis $S^1 = \{\vec{e} \in \mathbb{R}^2 \mid |\vec{e}| = 1\} = \{(x_1, x_2) \in \mathbb{R}^2 \mid x_1 + ix_2 = e^{i\theta}, \theta \in \mathbb{R} \bmod 2\pi\}$ hat eine von den Fourierreihen her wohlbekannte Antwort:

$$f_n(\vec{e}) = e^{in\theta} \quad (n \in \mathbb{Z}).$$

Die Drehgruppe $SO(2)$ ist auf $L^2(S^1)$ dargestellt als $R_\varphi \mapsto U(R_\varphi)$, ($\varphi \in \mathbb{R} \bmod 2\pi$) mit $(U(R_\varphi)f)(\vec{e}) = f(R_\varphi^{-1}\vec{e})$. Die Funktionen f_n sind Eigenfunktionen davon zum Eigenwert $e^{-in\varphi}$. Ferner sind sie Einschränkung auf S^1 folgender Polynome auf \mathbb{R}^2

$$u_n(x_1, x_2) = \begin{cases} (x_1 + ix_2)^n, & (n > 0) \\ 1, & (n = 0) \\ (x_1 - ix_2)^{-n}, & (n < 0). \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

Beachte, dass u_n ein homogenes, harmonisches Polynom vom Grad $|n|$ ist, und dass

$$u_n(r\vec{e}) = r^{|n|} f_n(\vec{e}).$$

Im Falle der Einheitskugel $\Omega \equiv S^2$ setzen wir deshalb:

Definition. $Y_l : \Omega \rightarrow \mathbb{C}$ ist eine Kugelfunktion zum Index $l = 0, 1, 2, \dots$, falls Y_l die Einschränkung auf Ω eines homogenen, harmonischen ($\Delta u_l = 0$) Polynoms $u_l : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}$ ist:

$$u_l(r\vec{e}) = r^l Y_l(\vec{e}). \quad (\text{B.2})$$

Sei \mathcal{Y}_l der Raum der Kugelfunktionen zum Index l . Er ist invariant unter Drehungen $Y_l \mapsto U(R)Y_l$, ($(U(R)Y_l)(\vec{e}) = Y_l(R^{-1}\vec{e})$, ($R \in SO(3)$)), da jener der homogenen, harmonischen Polynome es bereits ist.

Satz.

- $\vec{M}^2 Y_l = l(l+1)Y_l$.
- $(Y_l, Y_{l'}) = 0$ für $l \neq l'$.
- $\dim \mathcal{Y}_l = 2l + 1$.
- $M_3 : \mathcal{Y}_l \rightarrow \mathcal{Y}_l$ hat die Eigenwerte $m = -l, -l+1, \dots, l$; sie sind einfach.
- Die Unterräume $\mathcal{Y}_l \subset L^2(\Omega)$ spannen $L^2(\Omega)$ auf:

$$L^2(\Omega) = \bigoplus_{l=0}^{\infty} \mathcal{Y}_l.$$

Beweis. a) Aus

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{1}{r^2} \vec{M}^2,$$

vgl. (4.7), folgt mit (B.2)

$$0 = \Delta u_l = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{1}{r^2} \vec{M}^2 \right) r^l Y_l = r^{l-2} (l(l+1) - \vec{M}^2) Y_l.$$

b) Eigenvektoren selbstadjungierter Operatoren zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal: $l(l+1)(Y_l, Y_{l'}) = (\vec{M}^2 Y_l, Y_{l'}) = (Y_l, \vec{M}^2 Y_{l'}) = l'(l'+1)(Y_l, Y_{l'})$.

c) Sei H_l der Raum aller homogenen Polynome

$$P_l(\vec{x}) = \sum_{\substack{m_i \in \mathbb{N} \\ m_1 + m_2 + m_3 = l}} c_{m_1 m_2 m_3} x_1^{m_1} x_2^{m_2} x_3^{m_3}$$

vom Grad l . Die Anzahl der Koeffizienten ist

$$\dim H_l = (l+1) + l + (l-1) + \dots + 1.$$

Offenbar $\Delta : H_l \rightarrow H_{l-2}$. Der Raum K_l der homogenen, harmonischen Polynome von Grad l , d.h. $K_l = \text{Ker } \Delta$, hat also die Dimension

$$\dim K_l \geq \dim H_l - \dim H_{l-2} = (l+1) + l = 2l + 1. \quad (\text{B.3})$$

Andererseits ist nach (b) und $r^l = (\vec{x}^2)^k r^{l-2k}$

$$H_l \supset r^l (\mathcal{Y}_l \oplus \mathcal{Y}_{l-2} \oplus \dots) \quad (\text{B.4})$$

mit Dimensionen

$$\begin{aligned} \dim H_l &\geq \dim K_l + \dim K_{l-2} + \dots \\ &\geq (l+1) + l + (l-1) + \dots + 1 = \dim H_l. \end{aligned}$$

Es folgt, dass in (B.3, B.4) Gleichheit gilt.

d) Sei $H_{l,m} \subset H_l$ der Unterraum bestehend aus den Polynomen der Form

$$P_l(\vec{x}) = \sum_{\substack{m_i \in \mathbb{N} \\ m_+ + m_- + m_3 = l \\ m_+ - m_- = m}} c_{m_+ m_- m_3} (x_1 + ix_2)^{m_+} (x_1 - ix_2)^{m_-} x_3^{m_3}.$$

Die Nebenbedingungen besagen $2m_{\pm} = (l \pm m) - m_3$. Folglich ist $|m| \leq l$ und m_3 muss die selbe Parität wie $l \pm m$ haben. Die Anzahl der Koeffizienten, $\dim H_{l,m}$, ist die der Zahlen $l - |m|, l - 2 - |m|, \dots, 1$ bzw. 0. Es ist $\Delta : H_{l,m} \rightarrow H_{l-2,m}$, wie aus der Identität $\Delta(fg) = (\Delta f)g + 2\vec{\nabla} f \cdot \vec{\nabla} g + f(\Delta g)$ ersichtlich: Ein erstes Mal auf $f = f(x_1, x_2)$, $g = g(x_3)$ angewandt, liefert sie keine Mischterme; ein Zweites auf $f(x_1, x_2)$ wie im Ausdruck, keine Reine, vgl. (B.1). Sei nun $K_{l,m} \subset K_l$ analog gebildet. Es folgt $\dim K_{l,m} \geq \dim H_{l,m} - \dim H_{l-2,m} = 1$. Die entsprechenden Kugelfunktionen sind Eigenvektoren von M_3 zu den Eigenwerten $m = -l, \dots, l$, vgl. (B.1). Aus (c) folgt deren Einfachheit.

e) Nach (B.4) (mit =) sind die endlichen Linearkombinationen von Kugelfunktionen identisch mit den Einschränkungen von Polynomen auf Ω . Nach dem Weierstrassschen Approximationssatz approximieren diese die stetigen Funktionen auf Ω gleichmässig. Letztere sind dicht in $L^2(\Omega)$. \square

Der Raum \mathcal{Y}_l trägt nach Beispiel 3 auf S. 71 eine irreduzible Darstellung \mathcal{D}_l . Er kann somit mit einer orthonormierten Basis $Y_{lm}(\theta, \varphi) = \langle \theta, \varphi | l, m \rangle$, ($m = -l, \dots, l$) ausgerüstet werden, die die Gleichungen (7.27), und insbesondere

$$M_3 Y_{lm} = m Y_{lm}, \quad (\text{B.5})$$

erfüllt; durch diese ist die Basis bis auf eine Phase bestimmt. Da $Y_{l0}(0, 0) \neq 0$, kann diese konventionsweise durch

$$Y_{l0}(0, 0) > 0 \quad (\text{B.6})$$

festgelegt werden. Aus (B.5) und $M_3 = -i\partial/\partial\varphi$ folgt, dass $Y_{l0}(\theta, \varphi)$ (bis auf Vielfache) die einzige Funktion in \mathcal{Y}_l ist, die invariant unter Drehungen um die 3-Achse, d.h. unabhängig von φ , ist.

Die expliziten Ausdrücke der $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ benötigen wir nicht. Im Folgenden erläutert ist der Bezug zu den Legendre-Polynomen.

Definition. Die Legendre-Polynome

$$P_l(u), \quad (u \in [-1, 1]),$$

($l = 0, 1, 2, \dots$) sind definiert durch die erzeugende Funktion

$$g(t, u) := \frac{1}{\sqrt{1 - 2tu + t^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} t^l P_l(u), \quad (|t| \leq 1), \quad (\text{B.7})$$

d.h.

$$P_l(u) = \frac{1}{l!} \left(\frac{\partial}{\partial t} \right)^l \frac{1}{\sqrt{1 - 2tu + t^2}} \Big|_{t=0}.$$

Bemerkungen: 1. $P_l(u)$ ist ein (reelles) Polynom in u , da Radikand = 1 bei $t = 0$.

2. Aus $g(-t, -u) = g(t, u)$ folgt

$$P_l(-u) = (-1)^l P_l(u). \quad (\text{B.8})$$

3. Aus $g(t, 1) = (1 - t)^{-1} = \sum_{l=0}^{\infty} t^l$ folgt

$$P_l(1) = 1. \quad (\text{B.9})$$

• Bezug auf Y_{l0} :

$$P_l(\cos \theta) = c_l Y_{l0}(\theta, \varphi) \quad (\text{B.10})$$

mit

$$c_l = \sqrt{\frac{4\pi}{2l + 1}}. \quad (\text{B.11})$$

Denn: Nach (B.8) enthält P_l für l gerade (ungerade) nur Monome gerader (ungerader) Ordnung. Damit ist

$$r^l P_l\left(\frac{x_3}{r}\right), \quad (r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) \quad (\text{B.12})$$

ein Polynom in (x_1, x_2, x_3) und zwar offensichtlich ein homogenes vom Grad l . Harmonisch ist es auch, denn

$$\sum_{l=0}^{\infty} t^l r^l P_l\left(\frac{x_3}{r}\right) = \frac{1}{\sqrt{1 - 2tx_3 + t^2 r^2}} = \frac{1}{|t\vec{x} - \vec{e}_3|}$$

ist es für $|\vec{x}| < 1$ bei $|t| \leq 1$. Schliesslich ist (B.12) invariant unter Drehungen um die 3-Achse. Zusammen: Die Einschränkung $P_l(\cos \theta)$ auf $r = 1$ erfüllt (B.10) aufgrund der Definition von Y_{l0} , wobei c_l noch zu bestimmen bleibt.

- Orthogonalität:

$$\int_{-1}^1 P_{l'}(u)P_l(u)du = \frac{2}{2l+1}\delta_{ll'}. \quad (\text{B.13})$$

Denn: Für $l' \neq l$ folgt dies mit $u = \cos \theta$ aus

$$\int_{-1}^1 \overline{P_{l'}(u)}P_l(u)du = c_{l'}c_l \int_0^\pi \overline{Y_{l'0}(\theta, \varphi)}Y_{l0}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta = \frac{c_{l'}c_l}{2\pi} \int_\Omega \overline{Y_{l'0}(\vec{e})}Y_{l0}(\vec{e})d^2e \quad (\text{B.14})$$

und aus (b) des Satzes. Für $l' = l$: Einerseits ist

$$\begin{aligned} t \int_{-1}^1 g(t, u)^2 du &= \int_{-1}^1 \frac{t}{1-2tu+t^2} du = -\frac{1}{2} \log(1-2tu+t^2) \Big|_{u=-1}^{u=1} \\ &= -\frac{1}{2} \log \frac{(1-t)^2}{(1+t)^2} = \log \frac{1+t}{1-t}; \end{aligned}$$

andererseits

$$t \int_{-1}^1 g(t, u)^2 du = \sum_{l=0}^{\infty} t^{2l+1} \int_{-1}^1 P_l(u)^2 du.$$

Vergleich und Ableitung nach t liefern

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)t^{2l} \int_{-1}^1 P_l(u)^2 du = \frac{d}{dt} \log \frac{1+t}{1-t} = \frac{2}{1-t^2} = 2 \sum_{l=0}^{\infty} t^{2l}$$

und so (B.13). Nun folgt Gl. (B.11) aus (B.13, B.14) und aus (B.6, B.9).

- Expliziter Ausdruck:

$$P_l(u) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{du^l} (u^2 - 1)^l.$$

Denn: Für kleine t und $|u| \leq 1$ liegen die Nullstellen z_1 und z_2 von $z \mapsto z^2 + z + (2ut - t^2)/4$ in der Nähe von $z = 0$, bzw. $z = -1$. So kann die erzeugende Funktion als

$$g(t, u) = \frac{1}{2\pi i} \oint_{|z|=\frac{1}{2}} \frac{dz}{z^2 + z + (2ut - t^2)/4} = \frac{1}{2\pi i} \oint_{|z|=\frac{1}{2}} \frac{dz}{(z - z_1)(z - z_2)}$$

geschrieben werden: Die Contour umschließt nur z_1 , und der Ausdruck ist gleich

$$\frac{1}{z_1 - z_2} = \frac{1}{\sqrt{1 - 2tu + t^2}}.$$

Mit der Variablensubstitution $z = -wt/2$ wird

$$g(t, u) = \frac{1}{2\pi i} \oint_{|w|=\frac{1}{t}} \frac{dw}{w - u + (t/2)(1 - w^2)} = \frac{1}{2\pi i} \oint_{|w|=\frac{1}{t}} \frac{dw}{w - u} \frac{1}{1 - \frac{t}{2} \frac{(w^2 - 1)}{(w - u)}}.$$

Für kleine t und $|u| \leq 1$ ist der Betrag des letzten Terms nahe $|tw/2| = 1/2$, also

$$g(t, u) = \frac{1}{2\pi i} \oint_{|w|=\frac{1}{t}} \frac{dw}{w - u} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(t/2)^l (w^2 - 1)^l}{(w - u)^l}.$$

Der l -te Term entspricht einem Pol bei $w = u$ der Ordnung $l + 1$, also

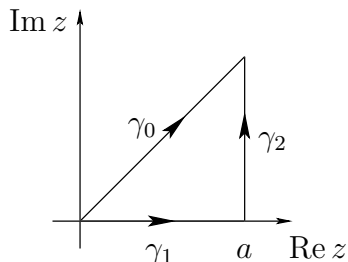
$$g(t, u) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} \left(\frac{t}{2}\right)^l \frac{d^l}{dw^l} (w^2 - 1)^l \Big|_{w=u} = \sum_{l=0}^{\infty} t^l \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{du^l} (u^2 - 1)^l.$$

C Anhang: Die Methode der stationären Phase

Als Vorbereitung liefern wir die Berechnung des Fresnel-Integrals (3.41)

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{\pm i\tau^2} d\tau = \sqrt{\pi} e^{\pm i\pi/4}. \quad (\text{C.1})$$

Beweis.



$$\begin{aligned} \gamma_0 &: \tau \in (0, \sqrt{2}a) \mapsto z = e^{i\frac{\pi}{4}} \tau, \\ \gamma_1 &: x \in (0, a) \mapsto z = x, \\ \gamma_2 &: t \in (0, 1) \mapsto z = a(1 + it). \end{aligned}$$

Einerseits ist

$$\int_{\gamma_0} e^{-z^2} dz = e^{i\frac{\pi}{4}} \int_0^{\sqrt{2}a} e^{-i\tau^2} d\tau,$$

andererseits, da e^{-z^2} innerhalb von $\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_0$ analytisch ist,

$$\int_{\gamma_0} e^{-z^2} dz = \int_{\gamma_1 + \gamma_2} e^{-z^2} dz = \underbrace{\int_0^a e^{-x^2} dx}_{\xrightarrow{a \rightarrow \infty} \sqrt{\pi}/2} + i \int_0^1 dt \underbrace{a e^{-a^2(1-t^2) + 2ita^2}}_{f(a;t)},$$

wobei

$$|f(a; t)| = \begin{cases} \leq C(1 - t^2)^{-1/2}, \\ \xrightarrow{a \rightarrow \infty} 0 \text{ punktweise.} \end{cases}$$

Das letzte Integral verschwindet für $a \rightarrow \infty$ (dominierte Konvergenz). Also

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau = 2 \int_0^{\infty} e^{-i\tau^2} d\tau = \sqrt{\pi} e^{-i\pi/4}.$$

□

Wir untersuchen nun die Asymptotik von Integralen des Typs

$$f(t) = \int_{x_1}^{x_2} dx g(x) e^{ith(x)}$$

für $t \rightarrow \infty$. Zuerst sei $h'(x) \neq 0$ im ganzen Intervall $x_1 \leq x \leq x_2$. Dann erhält man durch partielle Integration:

$$\begin{aligned} f(t) &= \frac{1}{it} \int_{x_1}^{x_2} dx \frac{g(x)}{h'(x)} \frac{d}{dx} e^{ith(x)} \\ &= \frac{1}{it} \frac{g(x)}{h'(x)} e^{ith(x)} \Big|_{x_1}^{x_2} - \frac{1}{it} \int_{x_1}^{x_2} dx \left(\frac{d}{dx} \frac{g(x)}{h'(x)} \right) e^{ith(x)} = O(t^{-1}). \end{aligned}$$

Nehmen wir an, $h'(x)$ besitze eine einzige, einfache Nullstelle im Integrationsgebiet:

$$h'(x_0) = 0 ; \quad h''(x_0) \neq 0$$

mit $x_0 \in (x_1, x_2)$. Nach dem oben Gesagten ist nun

$$f(t) = \int_{x_0-\varepsilon}^{x_0+\varepsilon} dx g(x) e^{ith(x)} + O(t^{-1})$$

für beliebiges $\varepsilon > 0$. Im so verkleinerten Integrationsgebiet setzen wir $s = x - x_0$ und entwickeln

$$g(x) = g(x_0) + sg'(x_0) + \dots , \quad h(x) = h(x_0) + \frac{s^2}{2}h''(x_0) + \dots$$

und finden:

$$f(t) = e^{ith(x_0)}g(x_0) \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} ds e^{it\frac{s^2}{2}h''(x_0)} + e^{ith(x_0)}g'(x_0) \underbrace{\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} ds s e^{it\frac{s^2}{2}h''(x_0)}}_{=0} + O(t^{-1}) . \quad (\text{C.2})$$

Im ersten Term benützen wir $\tau = s(t|h''(x_0)|/2)^{1/2}$ als neue Integrationsvariable. Für $t \rightarrow \infty$ gehen dann die Grenzen $\rightarrow \pm\infty$ und es entsteht das Fresnel-Integral (C.1) mit $\pm = \text{sgn } h''(x_0)$. Resultat: für $t \rightarrow \infty$ ist

$$f(t) = \left(\frac{2\pi}{t|h''(x_0)|} \right)^{1/2} e^{i\frac{\pi}{4}\text{sgn } h''(x_0)} \cdot g(x_0) e^{ith(x_0)} + O(t^{-3/2}) .$$

(Eine Abschätzung des Fehlerterms zeigt, dass er relativ zum führenden klein ist, sofern $t \gg (|g''||h''| + |g'||h'''|)|h''|^{-2}|g|^{-1}$ mit Auswertung bei $x = x_0$). Analoge, n -dimensionale Integrale

$$f(t) = \int_G d^n x g(x) e^{ith(x)}$$

behandelt man ebenfalls, indem man die Phase um jeden stationären Punkt x_0 , $\partial h / \partial x_i(x_0) = 0$, quadratisch approximiert:

$$h(x) = h(x_0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n s_i s_j \frac{\partial^2 h}{\partial x_i \partial x_j}(x_0) + \dots .$$

Die symmetrische Matrix $\partial^2 h(x_0) = (\partial^2 h / \partial x_i \partial x_j)(x_0)$ kann auf Hauptachsenform gebracht werden und das (C.2) entsprechende Integral faktorisiert. Resultat:

$$f(t) = \left(\frac{2\pi}{t} \right)^{n/2} |\det \partial^2 h(x_0)|^{-1/2} e^{i\frac{\pi}{4}\text{sgn } \partial^2 h(x_0)} \cdot g(x_0) e^{ith(x_0)} + O(t^{-(n/2+1)}) , \quad (\text{C.3})$$

wobei $\text{sgn } A = (\# \text{ positive} - \# \text{ negative})$ Eigenwerte von A .

D Anhang: Symmetrien in der Quantenmechanik

Es soll hier der Satz von Wigner auf S. 65 erweitert und bewiesen werden. Er handelt von zwei Hilberträumen, \mathcal{H} und \mathcal{H}' . Der adjungierte Operator $A^* : \mathcal{H}' \rightarrow \mathcal{H}$ eines (anti-)linearen Operators $A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}'$ ist sinngemäss definiert.

Satz. Sei $\Pi(\mathcal{H})$ die Menge der 1-dimensionalen orthogonale Projektoren. Jede Abbildung $S : \Pi(\mathcal{H}) \rightarrow \Pi(\mathcal{H}')$ mit

$$\text{tr}(\Pi_1 \Pi_2) = \text{tr}(\Pi'_1 \Pi'_2) . \quad (\text{D.1})$$

ist dargestellt als

$$S(\Pi) = U \Pi U^* \quad (\text{D.2})$$

mit U einer linearen oder antilinearen Isometrie $\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}'$. Die Alternative ist eindeutig und U selbst ist es bis auf Multiplikation mit einer Phase $c \in \mathbb{C}$, $|c| = 1$.

Als Vorbemerkung zum Beweis sei bemerkt, dass eine Isometrie von selbst linear oder antilinear ist. Besser: falls $U : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}'$, $a \mapsto a' = U(a)$

$$(a', b') = \begin{cases} (a, b) \\ (b, a) , \end{cases} \quad (\text{D.3})$$

erfüllt, so gilt

$$(a + b)' = a' + b' , \quad (\lambda a)' = \begin{cases} \lambda a' \\ \bar{\lambda} a' . \end{cases} \quad (\text{D.4})$$

Dann ist nämlich für alle $\phi' = U(\phi)$, a_1, a_2

$$\begin{aligned} (\phi', (a_1 + a_2)') &= \begin{cases} (\phi_1, a_1 + a_2) = (\phi_1, a_1) + (\phi_1, a_2) \\ (a_1 + a_2, \phi) = (a_1, \phi) + (a_2, \phi) \end{cases} \\ &= (\phi', a'_1) + (\phi', a'_2) = (\phi', a'_1 + a'_2) \end{aligned}$$

und somit auch für ϕ' in der abgeschlossenen linearen Hülle von $\{U(\phi) | \phi \in \mathcal{H}\}$. Es folgt die erste Gleichung (D.4). Die zweite folgt analog.

Der folgende Beweis (Hunziker) des Satzes beruht auf vier elementaren Lemmas:

Lemma 1. i) Die Abbildung $S : \Pi(\mathcal{H}) \rightarrow \Pi(\mathcal{H}')$ besitzt sowohl eine lineare wie auch eine antilineare Erweiterung $S : [\Pi(\mathcal{H})] \rightarrow [\Pi(\mathcal{H}')]$ auf die \mathbb{C} -lineare Hülle $[\Pi(\mathcal{H})]$. Sie erfüllen

$$\text{tr} S(A)^* S(B) = \begin{cases} \text{tr} A^* B & (\text{linear}) \\ \overline{\text{tr} A^* B} & (\text{antilinear}). \end{cases} \quad (\text{D.5})$$

Für $A = A^*$, $B = B^*$, $[A, B] = 0$ gilt ferner

$$S(A)S(B) = S(AB) \quad (\text{D.6})$$

ii) $[\Pi(\mathcal{H})] = \{\text{Operatoren } \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}' \text{ von endlichem Rang}\}$.

Beweis. i) Die Identität

$$\left(\sum_j \tilde{\lambda}_j \tilde{\Pi}_j\right)^* \left(\sum_i \lambda_i \Pi_i\right) = \sum_{j,i} \overline{\tilde{\lambda}_j} \lambda_i \tilde{\Pi}_j \Pi_i$$

und (D.1) zeigen:

- Die Definition

$$S\left(\sum_i \lambda_i \Pi_i\right) = \sum_i \overset{(-)}{\lambda_i} \Pi'_i$$

ist wohldefiniert, denn mit $(A = 0 \Leftrightarrow \text{tr } A^* A = 0)$, $\tilde{\Pi}_i = \Pi_i$, $\tilde{\Pi}'_i = \Pi'_i$, $\tilde{\lambda}_i = \lambda_i$ (bzw. $\tilde{\lambda}_i = \overline{\lambda_i}$) folgt

$$\sum_i \lambda_i \Pi_i = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_i \overset{(-)}{\lambda_i} \Pi'_i = 0 .$$

- Gl. (D.5) gilt.
- Unter der zusätzlichen Voraussetzung können A, B gemeinsam diagonalisiert werden, also $\tilde{\Pi}_i = \Pi_i$. Dann ist $\Pi_i \Pi_j = \delta_{ij} \Pi_i$ und ebenso $\Pi'_i \Pi'_j = \delta_{ij} \Pi'_j$, da $\Pi \tilde{\Pi} = 0 \Leftrightarrow \text{tr}(\Pi \tilde{\Pi}) = 0$.

ii) Es ist $|a\rangle\langle a| \in [\Pi(\mathcal{H})]$. Operatoren vom Rang 1 sind von der Form $|a\rangle\langle b|$ und damit

$$|a\rangle\langle b| = \frac{1}{4} \sum_{k=0}^3 i^k |a + i^k b\rangle\langle a + i^k b| \in [\Pi(\mathcal{H})] .$$

□

Korollar. Für jene der beiden Abbildungen, deren (Anti-)Linearität mit derjenigen von U aus dem Satz übereinstimmt, gilt

$$S(A) = UAU^* .$$

Lemma 2. Sei $M \subset \mathcal{H}$, $\dim M < \infty$. Dann gibt es $M' \subset \mathcal{H}$, $\dim M' = \dim M$ mit

$$R(\Pi) \subset M \quad \Rightarrow \quad R(\Pi') \subset M' .$$

(Notationen: $R(\Pi)$ Wertebereich (Bild) von Π ; $M' = S(M)$).

Beweis. $P'_M := S(P_M)$ ist nach (D.6) ein Projektor derselben Dimension wie P_M ($\text{tr } P = \dim R(P)$). Setze $M' = R(P'_M)$. Die Behauptung folgt aus (D.6) und

$$R(\Pi) \subset M \quad \Leftrightarrow \quad P_M \Pi = \Pi P_M = \Pi .$$

□

Lemma 3. Die Behauptung (D.2), und somit auch das Korollar, gelten für $\dim \mathcal{H} = 2$.

Beweis. Durch Einführung von orthonormierten Basen in \mathcal{H} und $S(\mathcal{H}) \subset \mathcal{H}'$ können wir annehmen $\mathcal{H} = S(\mathcal{H}) = \mathbb{C}^2$. Dann ist

$$\Pi(\mathcal{H}) = \left\{ \Pi = \frac{1}{2}(1 + \vec{e} \cdot \vec{\sigma}) \mid \vec{e} \in S^2 \right\}$$

und S stiftet eine Abbildung $S : S^2 \rightarrow S^2, \vec{e} \mapsto \vec{e}'$ mit (wegen (D.1))

$$\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 = \vec{e}'_1 \cdot \vec{e}'_2,$$

d.h. eine Abbildung $S \in O(3)$. Wir unterscheiden:

i) $\det S = +1$: Nach (4.12) ist

$$S \vec{e} \cdot \vec{\sigma} = U(\vec{e} \cdot \vec{\sigma})U^*,$$

d.h. $S(\Pi) = U\Pi U^*$ mit $U \in SU(2)$ (**unitärer** Fall).

ii) $\det S = -1$: Angesichts von i) genügt es, eine einzige Drehung mit $\det S = -1$ zu betrachten:

$$S \vec{e} = (e_1, -e_2, e_3).$$

Dann ist

$$U\sigma_i U^* = \begin{cases} \sigma_i, & (i = 1, 3) \\ -\sigma_i, & (i = 2) \end{cases}$$

für die **antiunitäre** Abbildung $U \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{z}_1 \\ \bar{z}_2 \end{pmatrix}$. Also $S(\Pi) = U\Pi U^*$. \square

Bemerkung. S , nicht aber $\det S$, hängt von obiger Basiswahl ab.

Im allgemeinen Fall sei $M \subset \mathcal{H}$ ein beliebiger Teilraum mit $\dim M = 2$ und sei $S \upharpoonright M$ die Einschränkung von S auf $\Pi(M)$.

Lemma 4. $\det(S \upharpoonright M)$ ist unabhängig von M (Bezeichnung: $\text{sgn } S$).

Beweis. Wegen (D.1) ist

$$\text{tr}(\Pi'_1 - \Pi'_2)^2 = \text{tr}(\Pi_1 - \Pi_2)^2$$

und somit ist $S : \Pi(\mathcal{H}) \rightarrow \Pi(\mathcal{H})$ stetig. Für eine stetige Familie $M(t)$ von Teilräumen können die Basen in $M(t)$ und $S(M(t))$ stetig gewählt werden. Damit ist $\det S(M(t))$ stetig und folglich konstant. \square

Beweis des Satzes. Sei $M \subset \mathcal{H}$, $\dim M = 2$ beliebig und $U(M) : M \rightarrow \mathcal{H}'$ der (anti-)lineare Operator aus Lemma 3. Wähle ein festes $\Pi_0 \in \Pi(\mathcal{H})$ und feste $e \in R(\Pi_0)$, $e' \in R(\Pi'_0)$ mit $\|e\| = \|e'\| = 1$. Dann ist für jedes $M \ni e$

$$\Pi'_0 U(M)e = U(M)\Pi_0 e = U(M)e$$

und wir legen die Phase von $U(M)$ fest durch

$$U(M)e = e'. \tag{D.7}$$

Konstruktion von $U : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}'$:

$$a' \equiv U(a) := U(M)a, \quad (a \in \mathcal{H}),$$

wobei $M \ni e, a$. (M , und damit a' , ist eindeutig, falls a, e linear unabhängig sind; andernfalls ist es a' wegen (D.7) trotzdem). Zu zeigen bleibt die Alternative (D.3), und zwar je nach $\text{sgn } S$. Betrachte dazu die Erweiterung aus dem Korollar für $M \ni e, a$:

$$S(|e\rangle\langle a|) = U(M)|e\rangle\langle a|U(M)^* = |e'\rangle\langle a'|,$$

und ebenso für $a \rightsquigarrow b$. Dann ist einerseits

$$\text{tr } S(|e\rangle\langle b|)^* S(|e\rangle\langle a|) = \text{tr } (|e'\rangle\langle b'|)^* |e'\rangle\langle a'| = \text{tr } (|b'\rangle\langle e'|e'\rangle\langle a'|) = (a', b'),$$

was andererseits nach (D.5) im linearen Fall auch gleich

$$\text{tr } (|e\rangle\langle b|)^* |e\rangle\langle a| = (a, b)$$

ist, und $= (b, a)$ im antilinearen. □

Literaturhinweise

- [1] G. Auletta, M. Fortunato, G. Parisi, “Quantum mechanics”, Cambridge University Press 2009
- [2] G. Baym, “Lectures on quantum mechanics”, Addison-Wesley Publishing 1996
- [3] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, “Quantenmechanik”, de Gruyter 1999
- [4] R. P. Feynman, “Vorlesungen über Physik (Band 3: Quantenmechanik)”, Oldenbourg 1999
- [5] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, “Quantenmechanik”, Akademie Verlag 1990
- [6] A. Messiah, “Quantum mechanics”, Dover 1999
- [7] W. Pauli, “Die allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik”, Springer 1990
- [8] A. Peres, “Quantum theory: concepts and methods”, Kluwer 1995
- [9] F. Scheck, “Nichtrelativistische Quantentheorie”, Springer 1999
- [10] F. Schwabl, “Quantenmechanik”, Springer 2002
- [11] N. Straumann, “Quantenmechanik”, Springer 2002
- [12] B. Thaller, “Visual quantum mechanics”, Springer 2000
- [13] W. Thirring, “Quantum mathematical physics: atoms, molecules and large systems”, Springer 2003

Index

- Absorption, 12
- Anyonen, 113
- Auf- und Absteigeoperatoren, 70

- Balmer-Formel, 7
- Bloch-Kugel, 85
- Bohrsche Frequenzbedingung, 7
- Breit-Wigner Resonanz, 55

- Clebsch-Gordan Reihe, 73

- Darstellung, 42
- Dichtematrizen, 84
- Doppelspaltexperiment, 15
- Drehimpuls, 7, 42, 44, 69
- Dynamik, 30

- Eichtransformationen, 31
- Element physikalischer Wirklichkeit, 156
- Entartung, 11, 47
- EPR-Paar, 156
- EPR-Paradoxon, 156
- Erhaltungsgrösse, 42
- Erwartungswert, 25, 28
- Erzeugende, 31
- Erzeugungsoperator, 34

- Feldoperator, 100
- freies Teilchen, 16

- gemischter Zustand, 84
- Goldene Regel, 92
- Grover-Algorithmus, 163

- Hamilton-Jacobi Gleichung, 9, 10
- Hamiltonoperator, 30
- harmonischer Oszillator, 2, 34
- Hartree-Fock Gleichungen, 121
- Heisenberg-Bild, 32
- Heisenberg-Gleichung, 22
- Heisenbergsche Vertauschungsrelation, 22
- Helium-Atom, 61
- Homotopiegruppe, 111
- Hundschen Regeln, 129

- Impulsoperator, 26
- induzierte Emission, 12

- infinitesimale Drehung, 68
- irreduzible Darstellung, 70

- kanonische Quantisierung, 30
- kanonischen Vertauschungsrelationen, 135
- kohärente Zustände, 37
- Konfiguration, 125
- Kontinuitätsgleichung, 19
- Korrespondenzprinzip, 8, 20

- Messwerte, 28
- Min-Max Prinzip, 59

- Normalbasis, 71

- Observable, 20, 24
- Operator, 24
- orthogonaler Projektor, 24
- Ortsoperator, 25

- Paarkorrelationsfunktion, 142
- Pauli-Matrizen, 75
- photoelektrischer Effekt, 6
- Präparation der Zustände, 29
- Produktbasis, 72
- projektive Darstellung, 67
- Projektor, 27
- Propagator, 31

- Quantenbedingung, 4, 7, 8
- Quantenzahl, 8

- Raumspiegelung, 66
- Resonanz, 55

- Schale, 124
- Schalenmodell, 124
- Schrödinger-Bild, 32
- Schrödinger-Gleichung, 16
- Schwankungsquadrat, 25, 28
- spektrale Energiedichte, 2
- spektraler Projektor, 27
- Spektralsatz, 27
- Spektrum, 25
- Spin, 15, 78
- spontane Emission, 12
- Störung, 56

Stark-Effekt, 58
Stern-Gerlach Analysator, 84
Strahlungsgesetz, 4
Streuquerschnitt, 50
Symmetrie, 65
Symmetriegruppe, 42

Teilchenzahloperator, 133
Teleportation, 162
Tensorprodukt, 72
Tensorproduktdarstellung, 73

unitäre Darstellung, 68
Unschärferelation, 29

Vakuum, 99, 133
Vektoroperator, 80
verborgene Variablen, 157
Vernichtungsoperator, 34
Verschiebungsoperator, 36
vollständig separable Systeme, 9

Wahrscheinlichkeit, 12, 19, 24, 28, 157
Wasserstoff-Atom, 7, 11, 46
Wellenfunktion, 18
Wirkung, 8

Zeeman-Effekt, 78
zeitgeordnetes Produkt, 88
Zeitumkehr, 66
Zopfgruppe, 110
Zustand, 16, 24