

**Hinweise und Formeln**  
**zur Vorlesung**  
**Quantenmechanik I**  
Prof. Dr. H. Römer

18. April 2008

## Inhaltsverzeichnis

## Literatur (Auswahl)

1. G. Grawert                    Quantenmechanik
2. Becker-Sauter                Theorie der Elektrizität II
3. Blochinzew                    Grundlagen der Quantenmechanik
4. A. Messiah                    Quantum Mechanics (auch auf Deutsch erhältlich)
5. K. Gottfried                  Quantum Mechanics
6. Davydov                        Quantum Mechanics
7. L. Schiff                        Quantum Mechanics
8. G. Ludwig                     Grundlagen der Quantenmechanik
9. G. Mitter                      Quantenmechanik
10. Feynman                       Lectures Bd. III
11. W. Thirring                  Theoretische Physik Bd. III
12. S. Flügge                      Lehrbuch der Theoretischen Physik Bd. IV
13. Landau-Lifschitz             Lehrbuch der Theoretischen Physik Bd. III
14. R. Eisberg, R. Resnik        Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles
15. Cohen-Tannoudji
16. Galindo, Pasqual
17. Merzbacher
18. A. Bhm
19. N. Straumann, Springer

## 1 Einführung

### 1.1 Quantenerscheinungen und Auftreten der Naturkonstanten als Signale für neue nicht-klassische Physik

#### 1. Photonen

Energie  $E = \hbar\omega$ , Impuls  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$

Licht hat Photonencharakter bei folgenden Erscheinungen:

##### (a) Photoeffekt

Energie des Elektrons  $E = \hbar\omega - A$  ( $A =$  Ablösearbeit)

##### (b) Comptoneffekt (Stoß von Photonen auf (quasi) freie Elektronen)

Frequenzänderung

$$\Delta\lambda = \frac{2\pi\hbar}{m_e c} (1 - \cos\theta)$$

unabhängig von  $\lambda$ , nur abhängig vom Streuwinkel des Lichts

##### (c) Plancksches Strahlungsgesetz

Anwendung von Statistik auf Photonengas liefert folgendes spektrales Verteilergesetz für schwarze Strahler

$$du = \frac{8\pi\hbar\omega}{(2\pi c)^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (\text{Plancksches Strahlungsgesetz})$$

Insbesondere maximale Intensität bei  $\omega_{\max}$  mit

$$\hbar\omega_{\max} = akT, \quad a \approx 1. \quad (\text{Wiensches Verschiebungsgesetz})$$

Beide Gesetze können nur mit Hilfe der Naturkonstanten  $\hbar$  formuliert werden. Zum Vergleich: Ohne  $\hbar$  ergibt sich aus Dimensionsgründen als einzig mögliches Verteilungsgesetz

$$du = \frac{8\pi kT}{(2\pi c)^3} \omega^2 d\omega. \quad (\text{Rayleigh-Jeans})$$

Stimmt für kleine  $\omega$  mit dem Plankschen Strahlungsgesetz überein, für große  $\omega$  aber Ultraviolett Katastrophe.

## 2. Phononen

Schallquanten ergeben für Translation- und Vibrationsfreiheitsgrade die richtige Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme, die sich klassisch als temperaturunabhängig erweist. Quantenmechanisch: „Einfrieren von Freiheitsgraden“.

## 3. Quantisierung des Drehimpulses

Sucht man einen Drehimpuls (etwa im äußeren Magnetfeld) in die Richtung  $\vec{n}$  auszurichten, so kann die  $\vec{n}$ -Komponente die Werte  $\vec{n}L = (r + \frac{\varepsilon}{2})\hbar$  annehmen. ( $r$  ganz,  $\varepsilon = 0$  für Bosonen,  $\varepsilon = 1$  für Fermionen)

## 4. Flußquantisierung

Der magnetische Fluß durch einen supraleitenden Ring ist quantisiert:

$$\Phi = n \frac{2\pi\hbar c}{2e}.$$

## 5. Josephsoneffekt

Strom in der abgebildeten aus zwei supraleitenden durch dünne Isolatorschichten voneinander getrennte Halbringe zusammengesetzten Anordnung in Abhängigkeit von dem die Anordnung durchsetzenden Fluß  $\Phi$

$$I = I_0 \left| \cos \frac{e\Phi}{\hbar c} \right|.$$

## 1.2 Welle-Teilchen-Dualismus

### 1. Beugungsversuche

Elektronen- und Neutronenbeugungsversuche an Kristallen zeigen, daß sich Teilchen unter gewissen Versuchsbedingungen wie Wellen verhalten können. Wellenvektor und Impuls hängen hierbei wie folgt zusammen

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}.$$

Erläuterung am Zweispaltversuch mit Elektronen:

Beobachtungen:

- Auf dem Schirm zeigt sich ein Interferenzmuster, das verschwindet, wenn man eines der beiden Löcher schließt.
- Auf dem Schirm, in der Nähe der Löcher und zwischen Blende und Schirm, werden immer nur „ganze“ Elektronen beobachtet (Impulse gleicher Stärke messen die Detektoren, immer volle Elektronenladung  $e$ ). Das Entstehen der Interferenzmuster ist also nicht so zu erklären, daß ein Elektron nur zur „Hälfte“ durch jedes der beiden Löcher gegangen ist.
- Das Interferenzmuster verschwindet auch, wenn durch zusätzliche Messungen bestimmt wird, durch welches der Löcher das Elektron gegangen ist. (Störung der Messung, „Reduktion der Wellenfunktion“)

## 2. Wahrscheinlichkeitswellen für feste Zeiten

Das Verhalten der Elektronen wird durch Wahrscheinlichkeitswellen beschrieben: komplexwertige Funktion  $\psi = \psi(\vec{x})$  mit folgender Interpretation: Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron im Volumen  $\Delta\tau_x$  um den Ort  $\vec{x}_0$  zu finden ist

$$\Delta\omega_x(\vec{x}_0) = |\psi(\vec{x}_0)|^2 \Delta\tau_x.$$

Die Wellenfunktion  $\psi$  macht also nur Wahrscheinlichkeitsaussagen über den Ort des Elektrons und beschreibt somit eine statistische Gesamtheit von Elektronen. Die Wahrscheinlichkeitsinterpretation erzwingt die Normierungsbedingung

$$\int d^3x |\psi(\vec{x})|^2 = 1. \quad (,Elektron mit Sicherheit irgendwo“)$$

## 3. Fourierzerlegung der Wahrscheinlichkeitswellen

$$\psi(\vec{x}) = (2\pi)^{-3/2} \int d^3k c(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{x}}.$$

Aus der Normierung von  $\psi$  folgt

$$\int d^3k |c(\vec{k})|^2 = 1.$$

Interpretation von  $c(\vec{k})$ : Die Wahrscheinlichkeit, den Impuls des Elektrons im Intervall  $\Delta\tau_p$  um  $\vec{p}_0$  zu messen ist

$$\Delta\omega_p(\vec{p}_0) = \hbar^{-3} \left| c\left(\frac{\vec{p}}{\hbar}\right) \right|^2 \Delta\tau_p.$$

## 4. Unbestimmtheitsrelation

Definiert man

$$\langle x_i \rangle = \int d^3x x_i |\psi(\vec{x})|^2 \quad \langle k_i \rangle = \int d^3k k_i |c(\vec{k})|^2$$

$$(\Delta x_i)^2 = \int d^3x (x_i - \langle x_i \rangle)^2 |\psi(\vec{x})|^2 \quad (\Delta k_i)^2 = \int d^3k (k_i - \langle k_i \rangle)^2 |c(\vec{k})|^2,$$

so gilt für alle normierten Wellenpakete  $\psi(\vec{x})$  das mathematische Theorem

$$\Delta x_i \Delta k_j \geq \frac{1}{2} \delta_{ij}.$$

(Das Gleichheitszeichen gilt nur für Gaußsche Wellenpakete). Mit der Deutung von  $\vec{k}$  als  $\frac{\vec{p}}{\hbar}$  und der statistischen Interpretation von  $\psi(\vec{x})$  und  $c(\vec{k})$  bedeutet dies die physikalische Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation

$$\Delta x_i \Delta p_j \geq \frac{\hbar}{2} \delta_{ij}.$$

*Ort und Impuls in der gleichen Richtung können nicht zugleich mit absoluter Genauigkeit gemessen werden.*

Die Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation, die unmittelbar aus der Beschreibung von Teilchen durch Wahrscheinlichkeitswellen folgt, macht eine Aussage über die Unsicherheit von Orts- und Impulsmessungen, die unabhängig von Meßverfahren gelten muß, sogar für zukünftige, heute noch nicht bekannte Meßverfahren. Eine Messung, die eine Verletzung der Unbestimmtheitsrelation ergäbe, brächte das Gebäude der Quantenmechanik zum Einsturz. Wir geben deshalb einige

## 5. Beispiele

(a) Einspaltversuch

$$\Delta x \approx d, \quad \sin \varphi = \frac{\lambda}{2d}$$

$$\Delta p \approx p \sin \varphi = \frac{p\lambda}{2d} = \frac{\pi \hbar}{d} \Rightarrow \Delta p \Delta x \approx \pi \hbar$$

(b)  $\gamma$ -Strahlenmikroskop

Auflösungsvermögen:  $\Delta x \approx \frac{\lambda}{\sin \theta}$

Unsicherheit des auf das Objekt übertragenen Impulses:  $\Delta p \approx p_\gamma \sin \theta$

$$\Rightarrow \Delta p \Delta x \approx 2\pi \hbar.$$

(c) Zweispaltversuch (vgl. Abb. zwei Seiten vorher)

Man könnte versuchen, das Loch, durch welches das Elektron geflogen ist, durch Messung des Rückstoßes auf dem Schirm zu bestimmen. Der Rückstoßimpuls beträgt:

$$\Delta p \approx p \frac{d}{L}.$$

So genau muß dann mindestens der Impuls des Schirms bekannt sein. Das bedingt eine Ortsunschärfe für die Lage des Schirms von

$$\Delta x \approx \frac{2\pi\hbar}{\Delta p} = \frac{2\pi\hbar L}{pd}.$$

Das ist von derselben Größenordnung wie der Abstand des ersten Minimums des Beugungsmuster vom Zentrum, also wird das Beugungsmuster verwischt, wenn man durch Messung des Rückstoßes Informationen über den Durchtrittspunkt des Elektrons gewinnt.

### 1.3 Zeitabhängigkeit für freie Wellenpakete

$$\psi(\vec{x}, t) = (2\pi)^{-3/2} \int d^3k c(\vec{k}, t) e^{i\vec{k}\vec{x}}$$

*Annahme 1:* Wahrscheinlichkeitsverteilung des Impulses zeitunabhängig

$$\Rightarrow c(\vec{k}, t) = c(\vec{k}) e^{-i\varphi(\vec{k}, t)}$$

*Annahme 2:* Die Gruppengeschwindigkeit eines freien Wellenpaketes ist zeitunabhängig und durch  $\vec{v}_g = \frac{\langle \vec{p} \rangle}{m} = \hbar \frac{\langle \vec{k} \rangle}{m}$  gegeben.

$$\Rightarrow \varphi(\vec{k}, t) = \omega(\vec{k})t \quad \text{mit} \quad \vec{\nabla}_k \omega(\vec{k}) = \hbar \frac{\vec{k}}{m}$$

$$\Rightarrow \omega(\vec{k}) = \frac{\hbar k^2}{2m} + \omega_0 \quad \Rightarrow \hbar\omega = \frac{\vec{p}^2}{2m} = E(\vec{p})$$

( $\omega_0$  physikalisch irrelevante Konstante).

Im relativistischen Fall hätte sich  $\omega(\vec{k}) = \sqrt{\frac{m^2 c^2}{\hbar^2} + k^2}$  als Dispersionsgesetz ergeben. Also: Freies Wellenpaket (neue Bezeichnungen!)

$$\psi(\vec{x}, t) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int d^3p \tilde{\psi}(\vec{p}) e^{\frac{i}{\hbar} \left( \vec{p}\vec{x} - \frac{\vec{p}^2}{2m} t \right)}.$$

Das ist genau die allgemeinste Lösung der *freien Schrödingergleichung*:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{x}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi(\vec{x}, t).$$

Wahrscheinlichkeitsstrom:

$$\begin{aligned}\rho(\vec{x}, t) &= |\psi(\vec{x}, t)|^2, \\ \vec{j}(\vec{x}, t) &= \frac{1}{2m} \left\{ \psi^*(\vec{x}, t) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi(\vec{x}, t) - \psi(\vec{x}, t) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi^*(\vec{x}, t) \right\}\end{aligned}$$

erfüllt

$$\dot{\rho} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0.$$

Ausbreitungskern:  $G(\vec{x}, t)$  mit  $G(\vec{x}, 0) = \delta^{(3)}(\vec{x})$ :

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

Verhalten des Wellenpaketes für große Zeiten (Methode der stationären Phasen):

$$|\psi(\vec{x}, t)|^2 \underset{t \rightarrow \infty}{\sim} \left( \frac{m}{t} \right)^3 \left| \tilde{\psi} \left( \frac{m \vec{x}}{t} \right) \right|^2$$

⇒ Laufzeitmessungen der Impulsverteilung führen ebenfalls zum Resultat:

$$\Delta \omega_p(\vec{p}_0) = |\tilde{\psi}(\vec{p}_0)|^2 \Delta \tau_p.$$

#### 1.4 Vergleich zwischen klassischer Physik und Quantenmechanik für Punktteilchen

	klassisch	quantenmechanisch
Beschreibung des Zustandes durch (Kinematik)	$(p_1, p_2, p_3, x_1, x_2, x_3)$ , Element eines 6-dim. Raumes	Wellenfunktion $\psi(\vec{x})$ oder $\tilde{\psi}(\vec{p})$ , Element eines unendlich-dimensionalen Vektorraumes über $\mathbb{C}$
Ergebnis einer Messung bei bekanntem Zustand	völlig bestimmt	nur Wahrscheinlichkeitsverteilungen und Mittelwerte bestimmt
Zeitabhängigkeit (Dynamik)	Bewegungsgleichung (i.a. nicht-lineare gewöhnliche Differentialgleichung)	Schrödingergleichung (Lineare partielle Differentialgleichung)

#### 1.5 Lineare Operatoren und Erwartungswerte

Ein linearer Operator in einem Vektorraum  $V$  ist eine Abbildung  $A : V \rightarrow V$  mit

$$A(v_1 + v_2) = Av_1 + Av_2, \quad A(\alpha v) = \alpha Av.$$

Lineare Operatoren bilden Algebra. Wir betrachten folgende lineare Operatoren im Raum der Wellenfunktionen (Zustände) (Fragen wie Definitionsbereich, Stetigkeit etc. werden später behandelt):

	Ortsdarstellung	Impulsdarstellung
Ortsoperator $\vec{Q}$	$(\vec{Q}\psi)(\vec{x}, t) = \vec{x}\psi(\vec{x}, t)$	$(\vec{Q}\tilde{\psi})(\vec{p}, t) = -\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_p\psi(\vec{p}, t)$
Impulsoperator $\vec{P}$	$(\vec{P}\psi)(\vec{x}, t) = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_x\psi(\vec{x}, t)$	$(\vec{P}\tilde{\psi})(\vec{p}, t) = \vec{p}\tilde{\psi}(\vec{p}, t)$

Es gilt

$$[P_i, Q_j] \stackrel{\text{Def}}{=} P_i Q_j - Q_j P_i = \frac{\hbar}{i} \delta_{ij} \mathbf{1}.$$

Erwartungswerte eines Operators  $A$  im Zustand  $\psi$ :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_\psi &= \int d^3x \psi^*(\vec{x}, t) A \psi(\vec{x}, t) := (\psi, A\psi) \\ &= \int d^3p \tilde{\psi}^*(\vec{p}, t) \tilde{A} \tilde{\psi}(\vec{p}, t) := (\tilde{\psi}, \tilde{A}\tilde{\psi}) \\ \tilde{A}\tilde{\psi} &:= \tilde{A}\tilde{\psi} \end{aligned}$$

Für  $A = f(\vec{Q})$  oder  $B = g(\vec{P})$  ergeben sich gerade die Mittelwerte:

$$\langle A \rangle_\psi = \int d^3x f(\vec{x}) |\psi(\vec{x}, t)|^2; \quad \langle B \rangle_\psi = \int d^3p g(\vec{p}) |\tilde{\psi}(\vec{p}, t)|^2.$$

Beispiel:  $\langle \vec{P}^2 \rangle_\psi = \int d^3p p^2 |\tilde{\psi}(\vec{p}, t)|^2 = \int d^3x \psi^*(\vec{x}, t) \left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\right)^2 \psi(\vec{x}, t)$

Defintion: Der lineare Operator  $a$  heißt *hermitesch*, wenn

$$(A\psi, \varphi) = (\psi, A\varphi) \quad \forall \psi, \varphi.$$

(Anmerkung: Es gilt natürlich  $A$  hermitesch  $\Leftrightarrow \tilde{A}$  hermitesch)

Satz: Ein linearer Operator  $A$  hat genau dann reelle Erwartungswerte für alle Zustände, wenn er hermitesch ist.

Observablen Größen eines quantenmechanischen Systems, auch Observable genannt, müssen somit hermitesche Operatoren entsprechen. Die korrespondenzmäßige Übersetzung

$$A(\vec{p}, \vec{x}) \rightsquigarrow A(\vec{P}, \vec{Q})$$

von klassischen in quantenmechanische Observable führt nicht immer zu einem eindeutigen hermiteschen Operator  $A(\vec{P}, \vec{Q})$ , Hermitisierung ist wegen der Nichtvertauschbarkeit von  $\vec{P}$  und  $\vec{Q}$  auf verschiedene Weise möglich. Beispiel:

$$p^2 q^2 \rightsquigarrow \begin{cases} \vec{P}^2 \vec{Q}^2 & \text{nicht hermitesch} \\ \frac{1}{2}(\vec{P}^2 \vec{Q}^2 + \vec{Q}^2 \vec{P}^2) & \text{hermitesch} \\ \frac{1}{4}(\vec{P}\vec{Q} + \vec{Q}\vec{P})^2 & \text{hermitesch} \end{cases}$$

## 1.6 Allgemeine Unbestimmtheitsrelation

Seien  $A$  und  $B$  hermitesche Operatoren, dann sind auch  $\Delta A = A - \langle A \rangle$ ,  $\Delta B = B - \langle B \rangle$ ,  $(\Delta A)^2$ ,  $(\Delta B)^2$  hermitesch. Man definiert die *Schwankungen*

$$0 \leq \sigma_A^2 = \langle (\Delta A)^2 \rangle \quad \text{und} \quad 0 \leq \sigma_B^2 = \langle (\Delta B)^2 \rangle.$$

Aus

$$0 \leq \left( \left( \frac{\Delta A}{\sigma_A} \pm i \frac{\Delta B}{\sigma_B} \right) \psi, \left( \frac{\Delta A}{\sigma_A} \pm i \frac{\Delta B}{\sigma_B} \right) \psi \right)$$

folgt die *allgemeine Unbestimmtheitsrelation*

$$\sigma_A \sigma_B \geq \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle|.$$

(Gleichheitszeichen nur für  $\frac{\Delta A}{\sigma_A} \psi = \pm i \frac{\Delta B}{\sigma_B} \psi$ )

Beispiel: *Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation*:

$$\sigma_{P_i} \sigma_{Q_j} \geq \frac{\hbar}{2} \delta_{ij}$$

(Gleichheitszeichen nur für Gaußsche Wellenpakete).

## 1.7 Hamiltonsche Formulierung der klassischen Mechanik

Gegeben sei eine Hamiltonfunktion  $H = H(\vec{p}, \vec{x})$ . Hamiltonsche Bewegungsgleichung:

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{x}_i, \quad \frac{\partial H}{\partial x_i} = -\dot{p}_i.$$

- Hamiltonfunktion für Teilchen im äußeren Potential  $V$ :

$$H(\vec{p}, \vec{x}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}) \quad \text{Energie, ausgedrückt durch } \vec{p} \text{ und } \vec{x}.$$

Hamiltonsche Bewegungsgleichungen:

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

- Hamiltonfunktion für Teilchen im äußeren elektromagnetischen Feld:

$$H(\vec{p}, \vec{x}) = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{x}) \right)^2 + e\phi(\vec{x}),$$

wobei

$$\phi \text{ skalares Potential: } \vec{E} = -\vec{\nabla} \phi \quad \vec{A} \text{ Vektorpotential: } \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}.$$

Hamiltonsche Bewegungsgleichung führt wirklich auf

$$m\ddot{\vec{x}} = \frac{e}{c} \dot{\vec{x}} \times \vec{B}(\vec{x}) - e\vec{\nabla} \phi(\vec{x}).$$

Poissonklammer von Funktionen  $F(\vec{p}, \vec{x})$ ,  $G(\vec{p}, \vec{x})$ :

Definition:

$$\{F, G\} = \sum_i \frac{\partial F}{\partial x_i} \frac{\partial G}{\partial p_i} - \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial G}{\partial x_i}.$$

Es gilt:

1.  $\{F, G\} = -\{G, F\}$

2.  $\{F, G\}$  linear in  $F$  und  $G$
3.  $\{F, G_1 G_2\} = G_1 \{F, G_2\} + \{F, G_1\} G_2$
4.  $\{E, \{F, G\}\} + \{F, \{G, E\}\} + \{G, \{E, F\}\} = 0$  (Jacobi-Identität)
5.  $\{p_i, F\} = -\frac{\partial F}{\partial x_i}$ ;  $\{x_i, F\} = \frac{\partial F}{\partial p_i}$ ;  $\{p_i, x_j\} = \delta_{ij}$

Zeitabhängigkeit einer klassischen Observablen  $A(\vec{p}, \vec{x})$ :

$$\frac{d}{dt}A = \{A, H\}.$$

### 1.8 Schrödingergleichung für das quantenmechanische Einkörperproblem

Rezept: Man übersetzt  $H(\vec{p}, \vec{x}) \rightsquigarrow H(\vec{P}, \vec{Q})$ : Hamiltonoperator, Observable der Energie des Systems und erhält die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H(\vec{P}, \vec{Q}) \psi.$$

Beispiel:

1. Teilchen im Potentialfeld:  $H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(\vec{Q})$ . Hermitesch, wenn  $V(\vec{x})$  reellwertig.
2. Teilchen im E-M-Feld:  $H = \frac{1}{2m} \left( \vec{P} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{Q}) \right)^2 + e\phi(\vec{Q})$ . Hermitesch, wenn  $\vec{A}(\vec{x})$  und  $\phi(\vec{x})$  reellwertig.

Zeitabhängigkeit von Erwartungswerten ergibt sich aus der Schrödingergleichung zu

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [A, H] \rangle.$$

Diese Gleichung ähnelt der entsprechenden klassischen Beziehung, wenn man analogisiert

$$\begin{aligned} \{\cdot, \cdot\} &\rightsquigarrow \frac{1}{i\hbar} [\cdot, \cdot] \\ \text{(Poissonklammer)} &\rightsquigarrow \text{(Kommutator)}. \end{aligned}$$

In der Tat erfüllt  $\frac{i}{\hbar} [\cdot, \cdot]$  die Identitäten 1.7.1.-5. (Bei 3. ist auf die Reihenfolge zu achten.) Zur Lösung der Schrödingergleichung macht man den Ansatz

$$\psi(\vec{x}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \psi(\vec{x})$$

und erhält

$$H\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x}).$$

Eigenwertgleichung,  $\psi(\vec{x})$  Eigenvektor von  $H$  zum Eigenwert  $E$ . Es gilt:  $E$  reell und  $V(\vec{x}) \geq V_0 \forall \vec{x} \Rightarrow E \geq V_0$ .

## 1.9 Eindimensionale Modelle

Schrödingergleichung:

$$\psi''(x) + \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)^{-1} (E - V(x))\psi(x) = 0.$$

Für zwei Lösungen zu demselben  $V$  und  $E$  gilt:

$$\frac{d}{dx}W_{12}(x) = \frac{d}{dx}(\psi_1\psi_2' - \psi_2\psi_1') = 0, \quad W \text{ heißt Wronskideterminante.}$$

### Quantenphänomene an Treppenpotentialen

#### 1. Potentialschwelle

- $E \geq V_0$  : Transmission und Reflexion.
- $E < V_0$  : Reflexion mit *Verzögerung*. Aufenthaltswahrscheinlichkeit im klassisch verbotenen Gebiet nicht verschwindend.

#### 2. Potentialtopf

- $E \leq 0$  : nur endlich viele diskrete Energieniveaus möglich (wegen Forderung nach Normierbarkeit).  
Aufenthalt im klassisch verbotenen Gebiet möglich.
- $E > 0$  : Transmission *und* Reflexion.  
Resonanzerscheinungen für Reflexion, Transmission, Verzögerungen und Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Inneren des Potentialtopfes.

#### 3. Potentialschwelle

- $E > V_0$  : ähnlich 2. für  $E > 0$ .
- $E \leq V_0$  : Transmission (Tunneleffekt) *und* Reflexion.  
Aufenthalt im klassisch verbotenen Gebiet.

### 1.10 Klassischer Grenzfall, Ehrenfesttheorem

Für eine Observable  $A(\vec{P}, \vec{Q}, t)$  gilt:

$$\frac{d}{dt}\langle A \rangle = \left\langle \frac{\partial A}{\partial t} \right\rangle + \frac{i}{\hbar}\langle [H, A] \rangle.$$

Wegen  $[P_i, F] = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial F}{\partial Q_i}$  und  $[Q_i, F] = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial F}{\partial P_i}$  bedeutet dies

$$\frac{d}{dt}\langle Q_i \rangle = \left\langle \frac{\partial H(\vec{P}, \vec{Q})}{\partial P_i} \right\rangle, \quad \frac{d}{dt}\langle P_i \rangle = -\left\langle \frac{\partial H(\vec{P}, \vec{Q})}{\partial Q_i} \right\rangle$$

(Ehrenfestsches Theorem).

Mit  $H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(\vec{Q})$  ergibt sich

$$m \frac{d^2}{dt^2}\langle \vec{Q} \rangle = -\langle \vec{\nabla} V(\vec{Q}) \rangle.$$

$\langle \vec{Q} \rangle$  erfüllt die klassische Bewegungsgleichung, wenn  $\langle \vec{\nabla} V(\vec{Q}) \rangle = \vec{\nabla} V(\langle \vec{Q} \rangle)$ . Das ist der Fall genau für

$$V(\vec{Q}) = \frac{1}{2} A_{ij} Q_i Q_j + B_i Q_i + c. \quad (A_{ij}, B_i, c \in \mathbb{R})$$

(Harmonischer Oszillator, freier Fall, freie Bewegung) Auch für die Bewegung im konstanten äußeren Magnetfeld gilt

$$m \frac{d^2}{dt^2}\langle \vec{Q} \rangle = \frac{e}{c} \frac{d}{dt}\langle \vec{Q} \rangle \times \vec{B}.$$

Allgemein: Näherung

$$\langle V'(Q) \rangle \approx V'(\langle Q \rangle) + \frac{1}{2} V'''(\langle Q \rangle) \sigma_Q^2$$

gut für  $V'''(\langle Q \rangle) \sigma_Q^2 \ll V'(\langle Q \rangle)$ . (Kraft langsam veränderlich über Abstände der Größe  $\sigma_Q$ )  
Anwendung: Zeitabhängigkeit von  $\sigma_Q^2$ ,  $\sigma_P^2$  für freie Bewegung, freien Fall, harmonischen Oszillator.

### 1.11 Meßwerte und Erwartungswerte

1. Ergibt sich bei einer Messung der Observablen  $A$  der genaue Meßwert  $a$ , so muß wegen der Reproduzierbarkeit der Messung das System unmittelbar nach der Messung in einem Zustand  $\psi$  sein, für den  $\langle A \rangle_\psi = a$  und  $\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle_\psi = 0$  gilt. Das bedeutet:

$$a \in \mathbb{R} \quad \text{und} \quad A\psi = a\psi.$$

Nach der Messung befindet sich das System in einem Eigenzustand von  $A$  zum Eigenwert  $a$ . (Reduktion des Zustandes; erneute Messung von  $A$  darf den Zustand nicht mehr reduzieren.) Mögliche scharfe Meßwerte sind nur die Eigenwerte von  $A$ . Es gilt:

- (a) Eigenvektoren von  $A$  zu demselben Eigenwert  $a$  bilden linearen Teilraum  $V_a$ .
- (b) Eigenwerte von Observablen sind immer reell.
- (c) Eigenzustände zu verschiedenen Eigenwerten einer Observablen sind orthogonal.
- (d) Erwartungswerte einer Observablen  $A$  in Eigenzuständen von  $H$  sind zeitunabhängig.

- (e) Für Erhaltungsgrößen sind Erwartungswerte und Schwankungen in allen Zuständen zeitunabhängig.

Von besonderer Bedeutung sind die Eigenzustände des Hamiltonoperators  $H$ :  $H\psi = E\psi$ . Für sie gilt die Eigenschaft der Stationarität:

Für alle Observablen  $A(\vec{P}, \vec{Q})$  und  $H\psi = E\psi$  gilt  $\frac{d}{dt}\langle A \rangle_\psi = 0$ .

Umgekehrt gilt:

Satz: Stationäre Zustände sind Eigenzustände von  $H$ .

2. Im folgenden wollen wir zur Orientierung so tun, als wäre der Zustandsraum endlich-dimensional. Dann gibt es ein Orthonormalsystem  $\{\varphi_n\}$  mit  $(\varphi_m, \varphi_n) = \delta_{mn}$  und der Vollständigkeitseigenschaft

$$\psi = \sum_n \varphi_n (\varphi_n, \psi). \quad \forall \psi$$

Gleichwertig zur Vollständigkeit von  $\{\varphi_n\}$  sind die folgenden Aussagen:

- (a)  $(\psi, \psi) = \sum_n (\psi, \varphi_n)(\varphi_n, \psi) = \sum_n |(\varphi_n, \psi)|^2$  (Parsevalsche Gleichung)  
 (b)  $(\psi, \psi') = \sum_n (\psi, \varphi_n)(\varphi_n, \psi')$   
 (c)  $(\varphi_n, \psi) = 0 \quad \forall \varphi_n \Rightarrow \psi = 0$

Matrixdarstellung bezüglich der Basis  $\{\varphi_n\}$ :

$$A\varphi_n = \sum_m \varphi_m A_{mn}^\varphi; \quad A_{mn}^\varphi = (\varphi_m, A\varphi_n);$$

$$A \text{ hermitesch} \Leftrightarrow A_{mn}^\varphi = A_{nm}^{\varphi *} := (A^\varphi)_{mn}^\dagger$$

Wirkung auf Komponenten:

$$c_m \xrightarrow{A} \sum_n A_{mn} c_n$$

Es gilt:

$$\begin{aligned} (\alpha A + \beta B)^\varphi &= \alpha A^\varphi + \beta B^\varphi \\ (A \cdot B)^\varphi &= A^\varphi B^\varphi \text{ (Matrixprodukt)} \\ \mathbf{1}^\varphi &= (\delta_{ij}) = \mathbf{1} \text{ (Einheitsmatrix)} \end{aligned}$$

Wechsel der Orthonormalbasis:

$$A^{\varphi'} = U A^\varphi U^\dagger \quad \text{mit} \quad U_{mn} = (\varphi'_m, \varphi_n) \quad U U^\dagger = U^\dagger U = \mathbf{1}$$

3. Satz: Jeder hermitescher Operator  $A$  in einem endlich-dimensionalen  $\mathbb{C}$ -Vektorraum mit hermiteschem Skalarprodukt  $(\cdot, \cdot)$  hat ein vollständiges Orthonormalsystem von Eigenvektoren.

Bezüglich dieser Orthonormalbasis ist die Matrix  $A^\varphi$  diagonal:

$$(\varphi_m, A\varphi_n) = a_n \delta_{mn}$$

Schrödingergleichung für Eigenvektorensystem von  $H$  hat Lösungen:

$$\psi(t) = \sum_n \varphi_n c_n(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

Insbesondere ist bei stationären Zuständen nur die Phase zeitabhängig.

4. Sei  $\{\varphi_n\}$  vollständiges Orthonormalsystem von Eigenvektoren der Observablen  $A$ .

$$\psi = \sum_n \varphi_n(\varphi_n, \psi) \Rightarrow A\psi = \sum_n \varphi_n a_n(\varphi_n, \psi) \Rightarrow f(A)\psi = \sum_n \varphi_n f(a_n)(\varphi_n, \psi).$$

Also

$$\langle f(A) \rangle_\psi = \sum_n (\psi, \varphi_n) f(a_n) (\varphi_n, \psi) = \sum_n f(a_n) |(\varphi_n, \psi)|^2 \quad \forall f.$$

Meßwahrscheinlichkeiten:

(a) ohne Entartung gilt  $a_m \neq a_n$  für  $m \neq n$ . Für alle  $f$ :

$$\langle f(A) \rangle_\psi = \sum_n f(a_n) |(\varphi_n, \psi)|^2 = \sum_n f(a_n) \omega_{a_n}^\psi$$

( $\omega_{a_n}^\psi$ : Meßwahrscheinlichkeit für  $a_n$  im Zustand  $\psi$ ). Vergleich liefert:

$$\omega_{a_n}^\psi = |(\varphi_n, \psi)|^2.$$

(b) mit Entartung: Entartungsparameter  $\lambda$ :

$$A\varphi_{a_n, \lambda} = a_n \varphi_{a_n, \lambda}, \quad (\varphi_{a_n, \lambda}, \varphi_{a_n, \lambda'}) = \delta_{\lambda, \lambda'}$$

$$\omega_{a_n}^\psi = \sum_\lambda |(\varphi_{a_n, \lambda}, \psi)|^2.$$

Es gilt wirklich

$$0 \leq \omega_{a_n}^\psi \leq 1; \quad \omega_{a_n}^\psi = 1 \Leftrightarrow A\psi = a_n \psi.$$

$$\sum_{a_n} \omega_{a_n}^\psi = 1.$$

(Parsevalsche Gleichung; Wenn das Orthonormalsystem von Eigenvektoren von  $A$  nicht vollständig wäre, so ergäbe sich mit endlicher Wahrscheinlichkeit gar kein Meßwert.)

### 1.12 Uneigentliche Eigenvektoren und Eigenwerte

In unendlich dimensionalen Vektorräumen mit hermiteschen Skalarprodukt ist es nicht mehr wahr, daß jeder hermitesche Operator ein vollständiges Orthonormalsystem von Eigenvektoren hat. Orts- und Impulsoperatoren  $P$  und  $Q$  haben beispielsweise keine normierbaren Eigenfunktionen.

$$P\varphi_p(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \varphi_p(x) = p\varphi_p(x) \quad \Rightarrow \quad \varphi_p(x) = ce^{\frac{i}{\hbar} px} \quad \text{nicht normierbar}$$

$$Q\varphi_{x'}(x) = x\varphi_{x'}(x) = x'\varphi_{x'}(x) \quad \Rightarrow \quad \varphi_{x'}(x) = c'\delta(x - x') \quad \text{nicht normierbar}$$

Die nun folgende Diskussion erhebt keinen Anspruch auf mathematische Strenge. Eine genaue Begründung der zitierten Ergebnisse wird später mit Hilfe der Spektraltheorie selbstadjungierter Operatoren gegeben.

Wir schwächen unsere Forderung, daß nach einer Messung der Observablen  $A$  mit dem Ergebnis  $a$  ein quantenmechanisches System in einem Zustand  $\psi$  mit  $(\psi, (A - a)^2\psi) = 0$  vorliegen muß, etwas ab und definieren:

Eine Observable  $A$  hat den (uneigentlichen) Eigenwert  $a$ , wenn es eine Folge  $\{\varphi_a^n\}$  von normierten Zuständen gibt mit

$$(\varphi_a^n, A\varphi_a^n) = a \quad \forall n \quad \text{und} \quad \lim_{n \rightarrow \infty} (\varphi_a^n, (A - a)^2\varphi_a^n) = 0.$$

Die Eigenwerte und Eigenzustände im bereits definierten Sinne ergeben sich als Spezialfall konstanter Folgen. Man zeigt leicht:

$$a \in \mathbb{R} \quad \text{und} \quad \lim_{n \rightarrow \infty} (\varphi_a^n, \varphi_{a'}^n) = 0 \quad \text{für} \quad a \neq a'.$$

Die Folge  $\{\varphi_a^n\}$  heißt Folge von *Fasteigenzuständen* der Observablen  $A$  zum Eigenwert  $a$ . Die Menge der uneigentlichen Eigenwerte von  $A$  heißt Spektrum von  $A$  (geschrieben  $\text{Spec } A$ ) und besteht aus dem *diskreten Spektrum* (Eigenwerte von  $A$  mit normierbaren Eigenzuständen) und dem *kontinuierlichen Spektrum* (uneigentliche Eigenwerte, die nicht zum diskreten Spektrum gehören).

Es gilt  $\text{Spec } A \subset \mathbb{R}$ , und  $\text{Spec } A$  ist die Menge der möglichen Meßwerte von  $A$ . Für  $P$  und  $Q$  konstruiert man Folgen von Fasteigenfunktionen:

$$\begin{aligned} \varphi_p^\Delta(x) &= \frac{(2\pi\hbar)^{-1/2}}{\sqrt{\Delta}} \int_{p-\frac{\Delta}{2}}^{p+\frac{\Delta}{2}} dp' e^{\frac{i}{\hbar}p'x}; & (\varphi_p^\Delta, P\varphi_p^\Delta) &= p, & (\varphi_p^\Delta, (P-p)^2\varphi_p^\Delta) &= \frac{\Delta^2}{12} \\ \varphi_{x'}^\Delta(x) &= \frac{1}{\sqrt{\Delta}} \Theta\left(\frac{\Delta}{2} - |x - x'|\right); & (\varphi_{x'}^\Delta, Q\varphi_{x'}^\Delta) &= x', & (\varphi_{x'}^\Delta, (Q-x')^2\varphi_{x'}^\Delta) &= \frac{\Delta^2}{12} \end{aligned}$$

Da diese Konstruktion gerade für alle  $x', p \in \mathbb{R}$  möglich ist, gilt

$$\text{Spec } P = \text{Spec } Q = \mathbb{R}.$$

Das oben behandelte Beispiel des Potentialtopfes zeigt, daß es auch Observable mit nicht leerem diskreten *und* kontinuierlichen Spektrum gibt. Entartung ist im diskreten und im kontinuierlichen Spektrum möglich. In den folgenden Rechnungen werden wir ihre Andeutung unterdrücken.

Teilt man den kontinuierlichen Teil des Spektrums in Intervalle der Länge  $\Delta$  ein, so ergibt sich für alle normierten Zustände  $\psi$ :

$$\psi \approx \sum_n \varphi_n(\varphi_n, \psi) + \sum_{a_i} \Delta \frac{\varphi_{a_i}^\Delta}{\sqrt{\Delta}} \left( \frac{\varphi_{a_i}^\Delta}{\sqrt{\Delta}}, \psi \right)$$

und im Grenzfall  $\Delta \mapsto 0$

$$\psi = \sum_n \varphi_n(\varphi_n, \psi) + \int da \varphi_a(\varphi_a, \psi) \quad (\text{Vollständigkeit})$$

mit  $\varphi_a = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\varphi_a^\Delta}{\sqrt{\Delta}}$ . Für die Operatoren  $P$  und  $Q$  berechnen sich die uneigentlichen Eigenvektoren wirklich zu

$$\varphi_p(x) = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{\frac{i}{\hbar}px} \quad \text{und} \quad \varphi_{x'}(x) = \delta(x - x').$$

Normierung:

$$(\varphi_m, \varphi_n) = \delta_{mn}, \quad (\varphi_m, \varphi_a) = 0, \quad (\varphi_a, \varphi_b) = \delta(a - b).$$

Parsevalsche Gleichung:

$$(\psi, \psi) = \sum_n (\psi, \varphi_n)(\varphi_n, \psi) + \int da (\psi, \varphi_a)(\varphi_a, \psi).$$

Meßwahrscheinlichkeiten:

$$(\psi, f(A)\psi) = \sum_n f(a_n)|(\varphi_n, \psi)|^2 + \int da f(a)|(\varphi_a, \psi)|^2.$$

für „alle“  $f \Rightarrow$

$$\omega_{a_n}^\psi = |(\varphi_n, \psi)|^2; \quad \Delta\omega_a^\psi = |(\varphi_a, \psi)|^2 \Delta a.$$

Parsevalsche Gleichung  $\Leftrightarrow \sum_n \omega_{a_n}^\psi + \int da \omega_a^\psi = 1$ .

Wegen  $(\varphi_x, \psi) = \psi(x)$  und  $(\varphi_p, \psi) = \tilde{\psi}(p)$  stimmt dieses Resultat mit den vorher gefundenen Wahrscheinlichkeitsverteilungen überein.

### 1.13 Vollständige Systeme kommutierender Observablen

Wir orientieren uns am Fall des diskreten Spektrums, für das kontinuierliche System gelten analoge Überlegungen.

Nach Messung einer Observablen  $A$  mit dem Ergebnis  $a$  befindet sich der Zustand eines quantenmechanischen Systems im Eigenraum  $V_a = \{v \mid Av = av\}$ . Wenn  $a$  nicht entartet ist, so ist nach der Messung der Zustand eindeutig (Präparation des Systems). Andernfalls müssen zur vollständigen Festlegung noch weitere Messungen vorgenommen werden, die aber das Ergebnis der ersten Messung nicht verändern dürfen. Das führt zu der Forderung, daß die Observablen, die den zusätzlichen Messungen entsprechen, mit  $A$  und miteinander kommutieren müssen, denn es gilt der

**Satz:** Die Observablen  $A_i$  haben genau dann ein gemeinsames vollständiges Orthonormalsystem von Eigenvektoren, wenn sie miteinander vertauschen, d.h. wenn

$$[A_i, A_j] = 0 \quad \forall i, j.$$

(Beweisskizze: man zeigt:  $A_i v = \lambda v \Rightarrow A_i A_j v = \lambda A_j v$ )

**Definition:** Das System kommutierender Observablen  $\{A_i\}$  heißt *vollständig*, wenn für alle Eigenwerte  $a_i$  von  $A_i$  die Teilräume

$$V_{a_1, a_2, \dots} = \{v \mid A_i v = a_i v\}$$

eindimensional sind.

Die Messung aller Observablen eines vollständigen Systems legt dann den Zustand eindeutig fest.

Zur praktischen Präparation eines quantenmechanischen Systems ist es zweckmäßig, *minimale* vollständige Systeme kommutierender Observablen zu wählen, die durch die Eigenschaft definiert sind, daß kein Teilsystem vollständig ist.

## 2 Anwendungen

### 2.1 Drehimpulsoperatoren

Die Komponenten des Drehimpulsoperators  $\vec{M} = \vec{Q} \times \vec{P}$  erfüllen die Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned} [M_i, M_j] &= i\hbar\varepsilon_{ijk}M_k; & [M_i, \vec{M}^2] &= 0; \\ [M_i, Q_j] &= i\hbar\varepsilon_{ijk}Q_k; & [M_i, P_j] &= i\hbar\varepsilon_{ijk}P_k; \\ [M_i, \vec{Q}^2] &= [M_i, \vec{P}^2] = [M_i, \vec{P}\vec{Q} + \vec{Q}\vec{P}] &= 0. \end{aligned}$$

Insbesondere gilt für die Hamiltonoperatoren vom Typ  $H = \frac{1}{2m}\vec{P}^2 + V(|\vec{Q}|)$ :

$$[M_i, H] = 0 \quad \Rightarrow \quad M_i \text{ Erhaltungsgröße.}$$

Im folgenden definieren wir:

$$L_i = \frac{1}{\hbar}M_i \quad \text{und} \quad L_{\pm} = L_1 \pm iL_2.$$

Dann schreiben sich die Vertauschungsrelationen der Drehimpulsoperatoren:

$$\begin{aligned} [L_3, L_{\pm}] &= \pm L_{\pm}, \\ [L_+, L_-] &= 2L_3, \\ \vec{L}^2 &= L_+L_- + L_3(L_3 - 1) = L_-L_+ + L_3(L_3 + 1), \\ [L_3, \vec{L}^2] &= [L_{\pm}, \vec{L}^2] = 0. \end{aligned}$$

Wir suchen jetzt gemeinsame Eigenfunktionen der kommutierenden Observablen  $\vec{L}^2$  und  $L_3$  auf:

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 f_{lm} &= l(l+1)f_{lm}; & l &\geq 0; & (f_{lm}, f_{l'm'}) &= \delta_{ll'}\delta_{mm'}, \\ L_3 f_{lm} &= m f_{lm} \end{aligned}$$

wobei wir zunächst nur die Vertauschungsrelationen der Drehimpulskomponenten ausnutzen wollen. Wir finden:

$$(L_{\pm} f_{lm}, L_{\pm} f_{lm}) = l(l+1) - m(m \pm 1) \geq 0 \quad \Rightarrow \quad -l \leq m \leq l$$

$$\left. \begin{aligned} \vec{L}^2 L_{\pm} f_{lm} &= l(l+1)L_{\pm} f_{lm} \\ L_3 L_{\pm} f_{lm} &= (m \pm 1)L_{\pm} f_{lm} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} 2l \text{ ganzzahlig, da sonst die Ungleichung } -l \leq m \leq l \text{ durch Anwenden von } L_+ \text{ oder } L_- \text{ verletzt werden könnte, } m = -l, -l+1, \dots, +l. \\ \text{Insgesamt } 2l+1 \text{ mögliche Werte.} \end{array}$$

Somit:

$$\begin{aligned} L_{\pm} f_{lm} &= \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} f_{lm \pm 1} \\ \Rightarrow f_{lm} &= \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!(2l)!}} = L_+^{l+m} f_{l-l}. \end{aligned}$$

## 2.2 Darstellungen der Drehimpulsoperatoren im Ortsraum

In diesem Fall haben wir  $L_i = -i\varepsilon_{ijk}x_j\nabla_k$ . Wir suchen normierte Funktionen  $f_{lm}(\vec{x})$  mit

$$\begin{aligned}\vec{L}^2 f_{lm}(\vec{x}) &= l(l+1)f_{lm}(\vec{x}), \\ L_3 f_{lm}(\vec{x}) &= m f_{lm}(\vec{x}).\end{aligned}$$

Wegen  $\vec{L}g(r) = 0$  genügt es,  $\vec{x}$  als Einheitsvektor anzunehmen. In Polarkoordinaten:

$$\begin{aligned}x_1 &= r \sin \theta \cos \varphi, \\ x_2 &= r \sin \theta \sin \varphi, \\ x_3 &= r \cos \theta.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\vec{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) &= l(l+1)Y_{lm}(\theta, \varphi), \\ L_3 Y_{lm}(\theta, \varphi) &= m Y_{lm}(\theta, \varphi).\end{aligned}$$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta Y_{l'm'}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}.$$

1.  $l = 1$ :

Man definiert:

$$\begin{aligned}x_\pm &= x_1 \pm ix_2 = e^{\pm i\varphi} \sin \theta, \\ x_3 &= \cos \theta\end{aligned}$$

und findet

$$\left. \begin{aligned}L_+ x_- &= 2x_3, & L_+ x_3 &= -x_+, & L_+ x_+ &= 0 \\ L_- x_- &= 0, & L_- x_3 &= x_-, & L_- x_+ &= -2x_3 \\ L_3 x_\pm &= \pm x_\pm, & L_3 x_3 &= 0, & \vec{L}^2 x_- &= L_3(L_3 - 1)x_- = 2x_-\end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\begin{aligned}L_\pm &= e^{\pm i\varphi}(\pm\partial_\theta + i \cot \theta \partial_\varphi), \\ L_3 &= -i\partial_\varphi.\end{aligned}$$

Somit bilden  $(x_-, x_3, x_+)$  bis auf Normierung ein System von Eigenfunktionen zu  $l = 1$ .

2.  $l > 1$ :

$$L_3 x_-^l = -l x_-^l, \quad \vec{L}^2 x_-^l = (L_+ L_- - L_3(L_3 - 1))x_-^l = l(l+1)x_-^l.$$

Somit, nach Ausrechnung der Normierung

$$Y_{l-l}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{2l!}{2^l l!}} x_-^l$$

und durch Anwenden von  $L_+$ :

$$\begin{aligned}Y_{lm}(\theta, \varphi) &= \sqrt{\frac{(l-m)! 2l+1}{(l+m)! 4\pi}} \frac{(-1)^m}{2^l l!} e^{im\varphi} \sin^m \theta \frac{d^{l+m}}{(d \cos \theta)^{l+m}} (\cos^2 \theta - 1)^l \\ &:= \sqrt{\frac{(l-m)! 2l+1}{(l+m)! 4\pi}} (-1)^m e^{im\varphi} P_l^m(\cos \theta).\end{aligned}$$

Die  $Y_{lm}$  heißen *Kugelfunktionen*, die  $P_l^m$  heißen zugeordnete Legendrepolynome. Es gilt  $Y_{lm}(0, \varphi) = Y_{lm}(\pi, \varphi) = 0$  für  $m \neq 0$ . Aus der Normiertheit der  $Y_{lm}$  folgt:

$$\int_{-1}^1 dx P_l^m(x) P_l^m(x) = \frac{2}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \delta_{ll'}.$$

Für  $m=0$ :

$$Y_{l0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta)$$

mit  $P_l(x) = P_l^0(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l$ . Die  $P_l$  heißen Legendrepolynome.  $P_l$  ist Polynom vom Grade  $l$ , und es gilt

$$\begin{aligned} P_l(x) &= (-1)^l P_{-l}, \\ P_l(1) &= 1, \\ \int_{-1}^1 dx P_l(x) P_{l'}(x) &= \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}. \end{aligned}$$

Die Kugelfunktionen bilden ein vollständiges Orthonormalsystem von Funktionen auf der Kugel:

$$g(r, \theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^m g_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

mit

$$g_{lm}(r) = \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^\pi d\theta' \sin \theta' Y_{lm}^*(\theta', \varphi') g(r, \theta', \varphi').$$

Das heißt:

$$\sum_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{lm}^*(\theta', \varphi') = \frac{1}{\sin \theta} \delta(\theta - \theta') \delta(\varphi - \varphi').$$

Die Normierung von  $g$  impliziert

$$\sum_{lm} \int_0^\infty dr r^2 |g_{lm}(r)|^2 = 1.$$

Man findet sofort:

$$\sum_{lm} r^2 |g_{lm}(r)|^2 \quad : \quad \text{Ortsaufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen } r \text{ und } \Delta r.$$

$$\int_0^\infty dr r^2 |g_{lm}(r)|^2 \quad : \quad \text{Wahrscheinlichkeit für den Meßwert } (l, m).$$

### 2.3 Schrödingergleichung im Zentralpotential

Eigenzustände des Hamiltonoperators  $H = \frac{1}{2m} \vec{P}^2 + V(|\vec{Q}|)$  müssen zugleich Eigenzustände von  $\vec{L}^2$  und  $L_3$  sein. Eigenfunktion im Ortsraum sind also als

$$\psi_{Elm} = \chi_{Elm}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

anzusetzen. Nun gilt die Operatoridentität

$$\vec{P}^2 = \vec{P}_r^2 + \frac{\vec{M}^2}{\vec{Q}^2}$$

mit

$$P_r = \frac{1}{2} \left( \frac{\vec{Q}}{|\vec{Q}|} \vec{P} + \vec{P} \frac{\vec{Q}}{|\vec{Q}|} \right) = \frac{\vec{Q}}{|\vec{Q}|} \vec{P} + \frac{\hbar}{i} \frac{1}{|\vec{Q}|}.$$

Im Ortsraum:

$$P_r \chi = \frac{\hbar}{i} \left( \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \chi; \quad P_r^2 \chi = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \chi = -\hbar^2 \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \chi.$$

Einsetzen in die Schrödingergleichung ergibt lineare DGL zweiter Ordnung für  $\chi_{Elm}(r)$ :

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} - \hat{V}(r) + \hat{E} \right) \chi_{Elm}(r) = 0,$$

wobei  $\hat{A} = \frac{2m}{\hbar^2} A$ . Die Gleichung ist unabhängig von  $m$ , also ist der Eigenwert  $E$   $(2l+1)$ -fach entartet. Wir schreiben von nun an nur noch  $\chi_{El}(r)$ .

Für die Lösung  $\chi_{El}(r)$  der DGL

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} - \hat{V}(r) + \hat{E} \right) \chi_{El}(r) = 0$$

führen die Forderungen nach Quadratintegrierbarkeit bei  $r = 0$  und nach Hermitizität von  $P_r$  zu der Bedingung

$$(A) \quad \lim_{r \rightarrow \infty} r \chi_{El}(r) = 0.$$

Für die folgende Diskussion setzen wir  $\hat{E} = k^2$ ,  $\chi_{El}(r) = \frac{1}{r} w_l(k, r)$  und erhalten die DGL

$$(B) \quad \left( w_l'' - \frac{l(l+1)}{r^2} w_l - \hat{V}(r) w_l + k^2 w_l \right) = 0.$$

Außerdem nehmen wir im folgenden an, daß

$$\lim_{r \rightarrow 0} r^2 \hat{V}(r) = 0, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} r \hat{V}(r) = 0 \quad \text{oder}$$

$$V(r) = 0 \quad \text{für } r > a \quad (\text{abgeschnittenes Potential}).$$

Diese DGL ist vom Typ

$$(*) \quad w'' - Vw = 0.$$

Es gelten für solche DGL die folgenden einfachen Aussagen:

1. Jede Lösung ist Linearkombination aus zwei linear unabhängigen Lösungen  $w_1, w_2$ :

$$w(r) = aw_1(r) + bw_2(r).$$

Ein Paar linear unabhängiger Lösungen heißt ein *Fundamentalsystem* von Lösungen. Jede Lösung ist durch Vorgabe von  $w(r_0)$  und  $w'(r_0)$  (Anfangsbedingungen) eindeutig bestimmt.

2. Zu je zwei Lösungen  $w_1, w_2$  ist die *Wronskideterminante*

$$W[w_1, w_2] = w_1 w_2' - w_2 w_1'$$

unabhängig von  $r$  und  $\neq 0$ , wenn  $w_1, w_2$  ein Fundamentalsystem bilden.

3. Eine Greensfunktion in der DGL (\*) ist eine Funktion  $G(r, r')$  von zwei Variablen, für welche gilt:

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - V(r) \right] G(r, r') = \delta(r - r').$$

Jede Greensfunktion ist von der Form

$$G(r, r') = \frac{1}{W[w_1, w_2]} \Theta(r - r') \{ w_1(r') w_2(r) - w_2(r') w_1(r) \} + a(r') w_1(r) + b(r') w_2(r),$$

wobei  $w_1, w_2$  ein Fundamentalsystem von Lösungen bilden.

4. Jede Lösung der Integralgleichung

$$w(r) = w_0(r) + \int dr' G(r, r') V_1(r') w(r')$$

mit  $w_0$  Lösung und  $G$  Greensfunktion zu (\*) ist Lösung der DGL

$$w'' - Vw - V_1 w = 0.$$

Wir kommen nun auf die Diskussion der DGL (B) zurück. Wir konstruieren zwei Fundamentalsysteme von Lösungen, indem wir Anfangsbedingungen einmal bei  $r \rightarrow 0$  und einmal bei  $r \rightarrow \infty$  vorgeben.

1.  $r \rightarrow 0$ :

Für die Diskussion des Verhaltens bei  $r = 0$  können wir  $\hat{V}$  und  $k^2$  vernachlässigen. Wir finden: Es gibt ein Fundamentalsystem von Lösungen  $u_l(k, r), v_l(k, r)$  zu den Anfangsbedingungen

$$(C) \quad \begin{aligned} u_l(k, 0) = 0; \quad \lim_{r \rightarrow 0} \frac{u_l(k, r)}{r^{l+1}} = 1 & \quad (\text{reguläre Lösung}), \\ \lim_{r \rightarrow 0} r^l v_l(k, r) = 1 & \quad (\text{singuläre Lösung}). \end{aligned}$$

Nur  $\frac{u_l}{r}$  genügt der physikalischen Bedingung (A). Man findet sofort

$$W[w_1, w_2] = -(2l + 1),$$

und für  $u_l$  die Integralgleichung

$$u_l(k, r) = r^{l+1} + \frac{1}{2l+1} \int_0^r dr' \left( \frac{r^{l+1}}{r'^l} - \frac{r'^{l+1}}{r^l} \right) (\hat{V}(r') - k^2) u_l(k, r'),$$

(Man setze  $V = \frac{l(l+1)}{r^2}$  und  $V' = \hat{V} - k^2$ ), bei der die Randbedingung bei  $r = 0$  bereits eingebaut ist. Da (B) nur von  $k^2$  und die Randbedingung (C) an  $u_l(k, r)$  gar nicht von  $k$  abhängt, ergibt sich, daß die Lösung durch die Randbedingung eindeutig bestimmt ist,

$$u_l(k, r) = u_l(-k, r).$$

Man kann sogar zeigen:  $u_l(k, r)$  ist für festes  $r$  und komplexes  $k$  eine ganze holomorphe Funktion in  $k$  (Ganze holomorphe Funktion = analytische Funktion ohne Singularitäten). Man sieht sofort, daß für komplexes  $k$  gilt:

$$(C') \quad u_l^*(k, r) = u_l(k^*, r) = u_l(-k^*, r),$$

da  $u^*$  die DGL (B) mit  $k^*$  statt  $k$  und der Randbedingung (C) löst.

2.  $r \rightarrow \infty$ :

Für die Diskussion des Verhaltens bei  $r \rightarrow \infty$  sind die Terme  $\hat{V}$  und  $\frac{l(l+1)}{r^2}$  vernachlässigbar und man findet: Es gibt ein Fundamentalsystem  $a_l^+(k, r), a_l^-(k, r)$  von Lösungen zu den Randbedingungen

$$(D) \quad \begin{aligned} a_l^+(k, r) &\underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{ikr} &\Leftrightarrow \lim_{r \rightarrow \infty} e^{-ikr} a_l^+(k, r) &= 1, \\ a_l^-(k, r) &\underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{-ikr} &\Leftrightarrow \lim_{r \rightarrow \infty} e^{ikr} a_l^-(k, r) &= 1, \end{aligned} \quad W[a_l^+, a_l^-] = -2ik.$$

Diese Lösungen heißen *Jostlösungen*. Sie sind Lösungen der Integralgleichung

$$a_l^\pm = e^{\pm ikr} + \int_r^\infty dr' \frac{1}{k} \sin k(r-r') \left[ \hat{V}(r') + \frac{l(l+1)}{r'^2} \right] a_l^\pm(k, r').$$

Analog wie unter 2. zeigt man, daß für abgeschnittenes Potential und beliebige komplexe  $k \in \mathbb{C}$  gilt:  $a_l^\pm(k, r)$  ist für feste  $r$  ganze holomorphe Funktion in  $k$  und

$$(D') \quad a_l^+(k, r) = a_l^-(-k, r), \quad a_l^+(k, r)^* = a_l^+(-k^*, r).$$

Die reguläre Lösung ist natürlich Linearkombination der Jostlösungen:

$$\begin{aligned} u_l(k, r) &= C_l(k) a_l^+(k, r) + D_l(k) a_l^-(k, r) \\ &= C_l(k) a_l^+(k, r) + C_l(-k) a_l^-(k, r) \quad (\text{wegen } (C'), (D')). \end{aligned}$$

Für physikalische Lösungen ist natürlich  $k^2$  reell anzunehmen und wir erhalten zwei Fälle:

(a)  $k^2 \leq 0$ : Negative Energie  $k = i\kappa$  ( $\kappa \geq 0$ ).

In diesem Fall steigt die bei  $r = 0$  reguläre Lösung  $u_l(k, r)$  für  $r \rightarrow \infty$  an und kann auch durch Paketbildung nicht normierbar gemacht werden. Wenn jedoch  $C_l(-i\kappa) = 0$ , so ergibt sich eine normierbare Lösung, ein *Bindungszustand* zur Energie  $E_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \kappa^2$ . Die Bindungsenergien sind diskret (quantisiert).

(b)  $k^2 > 0$ : Positive Energie.

Die Lösung der  $u_l(k, r)$  verhält sich für  $r \rightarrow \infty$  oszillierend, durch Paketbildung können normierbare Lösungen erzeugt werden (*Streuzustände*). Für Streuzustände ist jede positive Energie zulässig (keine Quantisierung).

Die Koeffizienten berechnen sich zu

$$C_l(k) = \frac{W[u_l, a_l^-]}{W[a_l^+, a_l^-]} = -\frac{1}{2ik} W[u_l, a_l^-] := \frac{1}{2ik} A_l(k).$$

Das rechtfertigt die Schreibweise

$$(E) \quad u_l(k, r) = \frac{1}{2ik} \{A_l(k) a_l^+(k, r) - A_l(-k) a_l^-(k, r)\}.$$

Die Funktionen  $A_l(k)$  sind wieder ganze Funktionen in  $k$ . Sie heißen *Jostfunktionen* und erfüllen

$$A_l^*(k) = A_l(-k^*).$$

Mit  $A_l(k) = |A_l(k)|e^{i\sigma_l(k)}$  finden wir für das asymptotische Verhalten von  $u_l(k, r)$ :

$$(F) \quad \begin{aligned} u_l(k, r) &\underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{|A_l(k)|}{2ik} (e^{i(kr+\sigma_l)} - e^{-i(kr+\sigma_l)}) \\ &= \frac{|A_l(k)|}{k} \sin(kr + \sigma_l) \\ &= \frac{|A_l(k)|}{2ik} e^{-i\sigma_l} (e^{2i\sigma_l} e^{ikr} - e^{-ikr}). \end{aligned}$$

Für reelle  $k$  ist  $\sigma_l$  Phase der Streuwelle für große  $k$ . Eine andere Interpretation liegt ebenfalls nahe: einer einlaufenden Welle  $e^{-ikr}$  entspricht eine phasenverschobene auslaufende Welle  $e^{2i\sigma_l} e^{ikr}$ . Die  $\sigma_l$  heißen *Streuphasen* (bis auf eine Konstante, über die wir noch verfügen werden). Sie enthalten die gesamte physikalische Information über den Streuprozess.

Die Gesamtheit der Größen

$$S_l(k) = (-1)^l \frac{A_l(k)}{A_l(-k)} = (-1)^l e^{2i\sigma_l(k)}$$

heißt *S-Matrix*. Sie ist eine meromorphe Funktion von  $k$  (holomorph bis auf Pole). Die Pole von  $S_l(k)$  sind die Nullstellen von  $A_l(-k)$ . Wegen  $A_l(-k_0) = 0 \Leftrightarrow A_l(k_0^*) = 0$  liegen die Pole von  $S_l$  symmetrisch zur imaginären  $k$ -Achse. Wir unterscheiden folgende Fälle:

(a)  $\text{Im}k_0 > 0$

(E) zeigt, daß es dann einen normierbaren *Bindungszustand* zur Energie  $\frac{\hbar^2}{2m} k_0^2$  gibt. Wegen der Hermitizität des Hamiltonoperators muß  $k_0$  rein imaginär sein. Man kann zeigen, daß die Pole einfach und von endlicher Anzahl sind.

(b)  $\text{Im}k_0 = 0$

Dieser Fall tritt nicht auf, denn wegen der Symmetrie  $A_l^*(k) = A_l(-k^*)$  wäre dann  $u_l(k, r) = 0$ , was der Randbedingung (C) widerspricht.

(c)  $\text{Im}k_0 < 0$

Hier gibt es zwei Möglichkeiten:

i.  $\text{Re}k_0 = 0$

*Antigebundene* Zustände, entsprechen exponentiell rein ansteigenden nicht normierbaren Lösungen von (B), endlich viele einfache Pole.

ii.  $\text{Re}k_0 \neq 0$

Diese Pole entsprechen den auslaufenden Wellen mit komplexen  $k$ . Sie treten paarweise spiegelsymmetrisch zur  $k$ -Achse auf. Man bezeichnet sie als *Resonanzpole*. Ihr Anzahl ist unendlich. Physikalisch entsprechen sie für  $|\text{Im}k_0| \ll |\text{Re}k_0|$  metastabilen *Resonanzzuständen*, zeitlich exponentiell abklingenden und räumlich exponentiell ansteigenden unphysikalischen Lösungen der Schrödingergleichung.

Führt man statt  $k$  die Energievariable  $E = \frac{\hbar^2}{2m}k^2$  ein, so erhält man eine zweiblättrige Riemannsche Fläche. Die Bindungszustände liegen bei negativem  $E$  im physikalischen Blatt, die antengebundenen Zustände und Resonanzen im unphysikalischen Blatt der Energiefläche. Wenn sie in der Nähe des physikalischen Blattes liegen, können sie gleichwohl zu beobachtbaren Effekten führen.

### 2.4 Lösungen der freien Schrödingergleichung

Nach Abseparation der Winkelvariablen durch den Ansatz

$$\psi(\vec{x}) = \chi_l(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

nimmt die freie zeitunabhängige Schrödingergleichung  $(\Delta + k^2)\psi(\vec{x}) = 0$  die Form

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right) \chi_l(r) = 0$$

an. Wir geben zwei Fundamentalsysteme von Lösungen an:

1.	$h_l^\pm(kr)$	$\underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{e^{\pm i(kr - \frac{l\pi}{2})}}{kr}$	entspricht den Jostlösungen
		$\underset{r \rightarrow 0}{\sim} (kr)^{-l-1}(2l-1)!!$	
2.	$j_l(kr)$	$\underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{\sin(kr - \frac{l\pi}{2})}{kr}$	regulär bei $r = 0$
		$\underset{r \rightarrow 0}{\sim} \frac{(kr)^l}{(2l+1)!!}$	
	$n_l(kr)$	$\underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{\cos(kr - \frac{l\pi}{2})}{kr}$	singulär bei $r = 0$
		$\underset{r \rightarrow 0}{\sim} (kr)^{-l-1}(2l-1)!!$	

Hierbei ist

$$\begin{aligned} h_l^\pm(\rho) &= (-\rho)^l \left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \frac{e^{\pm i\rho}}{\rho} && \text{sphärische Hankelfunktion,} \\ j_l(\rho) &= (-\rho)^l \left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \frac{\sin \rho}{\rho} && \text{sphärische Besselfunktion,} \\ n_l(\rho) &= (-\rho)^l \left( \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \frac{\cos \rho}{\rho} && \text{sphärische Neumannfunktion.} \end{aligned}$$

Die ebene Welle  $e^{i\vec{k}\vec{x}}$  muß als Lösung der freien Schrödingergleichung nach den soeben angegebenen Lösungen entwickelbar sein:

$$e^{i\vec{k}\vec{x}} = \sum_{lm} \{ a_{lm}(\vec{k}) j_l(kr) + b_{lm}(\vec{k}) n_l(kr) \} Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Wegen der Regularität von  $e^{i\vec{k}\vec{x}}$  ist jedenfalls  $b_{lm}(\vec{k}) \equiv 0$ . Es ist bequem, zunächst  $\vec{k}$  in 3-Richtung zu legen. Dann erhält man

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_l a_l(k) j_l(kr) Y_{l0}(\theta, \varphi).$$

Vergleich der asymptotischen Verhalten für  $r \rightarrow \infty$  der rechten und der linken Seite ergibt mit  $Y_{l0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta)$

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_l (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta).$$

Das Additionstheorem für Kugelfunktionen

$$\frac{4\pi}{2l+1} \sum_m Y_{lm}^*(\theta_k, \varphi_k) Y_{lm}(\theta_x, \varphi_x) = P_l(\cos \theta)$$

( $\theta$  ist der Winkel zwischen den Einheitsvektoren  $\frac{\vec{k}}{|\vec{k}|}$  und  $\frac{\vec{x}}{|\vec{x}|}$ ) führt zu der allgemeinen Form der Entwicklung einer ebenen Welle nach Kugelwellen:

$$e^{i\vec{k}\vec{x}} = 4\pi \sum_{lm} i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\theta_k, \varphi_k) Y_{lm}(\theta_x, \varphi_x).$$

Vergleicht man das asymptotische Verhalten von  $j_l(kr)$  mit dem asymptotischen Verhalten ( $E$ ) der regulären Lösung, so findet man für die freie Schrödingergleichung die Streuphasen  $\sigma_l^{(0)}(k) = -\frac{l\pi}{2}$ .

Deshalb definiert man zweckmäßiger die Streuphasen  $\delta_l(k)$  durch

$$\sigma_l(k) = -\frac{l\pi}{2} + \delta_l(k),$$

so daß  $\delta_l(k) = 0$  für die freie Bewegung ist. Man erhält dann

$$S_l(k) = e^{2i\delta_l(k)}.$$

## 2.5 Streuung am äußeren Potential

Dies ist der einfachste Modellfall eines Streuprozesses. Später werden wir elastische und inelastische Zweiteilchenreaktionen und Mehrteilchenprozesse besprechen. Schema eines Streuexperimentes:

Charakteristische Größen: *Differentielle Wirkungsquerschnitte* für Teilchen gegebener Sorte und Energie pro Raumwinkel im Endzustand:

$$\dot{N} = j_{\text{ein}} n \frac{d\sigma}{d\Omega}, \quad \text{wobei}$$

$d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$  :Raumwinkelement,

$\dot{N}$ : Zahl der Teilchen pro Sekunde im Detektor,

$j_{\text{ein}}$ : Zahl der einlaufenden Teilchen pro Sekunde und Fläche,

$n$ : Zahl der streuenden Teilchen im Target.

Für die Streuung am äußeren Potential hat man Lösungen  $\psi_k(\vec{x})$  der stationären Schrödingergleichung  $(\Delta + k^2 + \hat{V})\psi_k(\vec{x}) = 0$  zu suchen, die sich für  $|\vec{x}| = r \rightarrow \infty$  wie

$$(A) \quad \psi_{\vec{k}}(\vec{x}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{i\vec{k}\vec{x}} + f_k(\Omega) \frac{e^{ikr}}{r}$$

verhalten.  $f_k(\Omega)$  heißt *Streuamplitude*. Ein Wellenpaket

$$\psi(\vec{x}, t) = (2\pi)^{-3/2} \int d^3k' c(\vec{k}') e^{-i\frac{\hbar\vec{k}'^2}{2m}t} \psi_{\vec{k}}(\vec{x})$$

( $c(\vec{k}') = c^*(\vec{k}')$  um  $\vec{k}$  konzentriert) entspricht für  $t \rightarrow -\infty$  einen einlaufenden „freien“ Wellenpaket, das für  $t \approx 0$  mit dem Streuzentrum in Wechselwirkung tritt und für  $t \rightarrow +\infty$  in eine durchlaufende „freie“ Welle und eine auslaufende richtungsmodulierte Kugelwelle aufspaltet. Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt ergibt sich dann

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_k(\Omega)|^2.$$

Lösungen mit dem asymptotischen Verhalten (A) gibt es, wenn das Potential  $\hat{V}$  für  $r \rightarrow \infty$  schnell genug gegen Null strebt. Man erhält sie als Lösungen der Integralgleichung

$$(B) \quad \psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = e^{i\vec{k}\vec{x}} - \frac{1}{4\pi} \int d^3x' \frac{e^{ik|\vec{x}-\vec{x}'|}}{|\vec{x}-\vec{x}'|} \hat{V}(\vec{x}') \psi_{\vec{k}}(\vec{x}'),$$

wobei

$$G_k(\vec{x}, \vec{x}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\vec{x}-\vec{x}'|}}{|\vec{x}-\vec{x}'|}$$

freie Greensfunktion mit auslaufender Randbedingung ist:

$$(\Delta_x + k^2)G_k(\vec{x}, \vec{x}') = \delta(\vec{x} - \vec{x}').$$

Die Streuamplitude findet man, indem man in (B)  $r \rightarrow \infty$  streben läßt und mit (A) vergleicht:

$$f_k(\Omega) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3x' e^{-i\vec{k}'\vec{x}'} \hat{V}(\vec{x}') \psi_{\vec{k}}(\vec{x}'),$$

$$\vec{k}' = k \frac{\vec{x}}{|\vec{x}|}; \quad \Omega \hat{=} \text{Richtung von } \vec{k}'.$$

Durch Iteration ergeben sich aus (B) die *Bornschen Näherungen*

$$\psi_{\vec{k}}^{(0)} = e^{i\vec{k}\vec{x}}; \quad \psi_{\vec{k}}^{(n+1)}(\vec{x}) = e^{i\vec{k}\vec{x}} - \frac{1}{4\pi} \int d^3x' \frac{e^{ik|\vec{x}-\vec{x}'|}}{|\vec{x}-\vec{x}'|} \hat{V}(\vec{x}') \psi_{\vec{k}}^{(n)}(\vec{x}').$$

Die erste Bornsche Näherung für die Struamplitude lautet somit

$$f_k^1(\Omega) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3x e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{x}} \hat{V}(\vec{x}),$$

welche proportional zur Fouriertransformierten des Potentials ist;  $\vec{k}' - \vec{k}$  heißt *Impulsübertrag*. Für ein Potential der Reichweite  $a$  ist die erste Bornsche Näherung brauchbar, wenn

$$\frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega} = |f_k^{(1)}|^2 \ll a^2$$

(Bornscher Querschnitt klein gegen den geometrischen Querschnitt). Für genügend großen Impulsübertrag ist das immer erfüllt. Wegen  $|\vec{k}' - \vec{k}| \approx 2k \sin^2 \frac{\theta}{2}$  lernt man daraus, daß für wachsende Energie der Wirkungsquerschnitt zunehmend in Vorwärtsrichtung konzentriert ist. Beispiele:

- Yukawa-Potential

$$\hat{V} = \hat{\gamma} \frac{e^{-\mu r}}{r} \quad \Rightarrow \quad f_k^{(1)}(\Omega) = \frac{\hat{\gamma}}{\mu^2 + (\vec{k}' - \vec{k})^2}.$$

- Coulomb-Potential

$$\begin{aligned} \hat{V} &= -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \\ \Rightarrow f_k^{(1)}(\Omega) &= -\frac{2m}{\hbar^2} Z_1 Z_2 e^2 \frac{1}{4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}} \\ \Rightarrow \frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega} &= \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}. \end{aligned}$$

Rutherfordsche Streuformel, stimmt mit dem entsprechenden klassisch-mechanischen Ergebnis und mit dem vollen quantenmechanischen Ergebnis überein.

## 2.6 Streuphasen und Streuamplitude für rotationssymmetrische Potentiale

(Foxén Holtsmark Theorie)

Durch Vergleich des asymptotischen Verhaltens (A) und des asymptotischen Verhaltens der regulären Lösung

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \sum_l c_l \chi_l(r) Y_{l0}(\theta, \varphi) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{kr} \sum_l \sin(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l) Y_{l0}(\theta, \varphi)$$

ergibt sich

$$(C) \quad f_k(\Omega) = \sum_l (2l+1) f_l(\Omega) P_l(\cos \theta)$$

mit

$$(C') \quad f_l(\Omega) = \frac{1}{k} e^{i\delta_l(k)} \sin \delta_l(k), \quad \sigma_{\text{tot}} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \sin^2 \delta_l.$$

Es gilt also das *Optische Theorem*

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{4\pi}{k^2} \text{Im} f_k(0).$$

Die Entwicklung (C) ist nützlich, wenn nur wenige Partialwellen beitragen. Das ist für kleine Energien der Fall, denn man kann zeigen

$$(D) \quad \sin \delta_l(k) = - \int_0^\infty dr r j_l(kr) \hat{V}(r) \tilde{u}_l(k, r);$$

$$\tilde{u}_l(k, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sin(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l) \quad \text{regulär bei } r = 0,$$

also

$$\delta_l(k) \underset{k \rightarrow 0}{\sim} k^{2l+1}.$$

Insbesondere ist die Winkelverteilung für sehr kleine Energien isotrop. Aus (D) ergibt sich die *Bornsche Näherung für die Streuphasen*

$$\sin \delta_l^{(1)}(k) = -k \int_0^\infty dr r^2 (j_l(kr))^2 \hat{V}(r).$$

## 2.7 Resonanzen und Wirkungsquerschnitt

In der Nähe eines Resonanzpoles bei  $k = k_0 - i\gamma$ ,  $k_0 \gg \gamma > 0$  verhält sich die S-Matrix wie

$$S_l(k) = \frac{(i\gamma - k_0 - k)(i\gamma + k_0 - k)}{(i\gamma - k_0 + k)(i\gamma + k_0 + k)} = \frac{k^2 - k_0^2 - \gamma^2 - 2i\gamma k}{k^2 - k_0^2 - \gamma^2 + 2i\gamma k} \quad \left| \Gamma = 2 \frac{\hbar^2}{2m} \gamma k_0 \right.$$

$$\approx \frac{E - E_0 - i\Gamma/2}{E - E_0 + i\Gamma/2} = e^{2i\delta_l} = \frac{\cot \delta_l + i}{\cot \delta_l - i}, \quad \text{und die Partialwellenamplitude wie}$$

$$f_l(\Omega) = \frac{1}{k} e^{i\delta_l} \sin \delta_l = \frac{1}{k} \frac{1}{\cot \delta_l - i} = \frac{-2\gamma}{k^2 - k_0^2 - \gamma^2 + 2i\gamma k} \approx \frac{1}{k} \frac{\Gamma/2}{E - E_0 + i\Gamma/2}.$$

Die Resonanz entspricht einer zeitlich wie  $e^{\frac{\Gamma t}{2\hbar}}$  abklingenden, nicht normierbaren Lösung der Schrödingergleichung oder einem *metastabilen* Zustand der Lebensdauer  $\frac{2\hbar}{\Gamma}$ . Am Resonanzpunkt sind Aufenthaltswahrscheinlichkeiten und -dauer am Streupotential besonders groß, und die Partialwellenamplitude nimmt ihren maximal möglichen Wert  $|f_l(k)| = \frac{1}{k}$  an. Unter Vernachlässigung der Beiträge der anderen Partialwellenamplituden („Untergrund“) erhält man für den Wirkungsquerschnitt in der Nähe der Resonanz

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{res}} \approx \frac{1}{k^2} \frac{\Gamma^2/4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4} (2l+1)^2 P_l(\cos \theta)^2,$$

$$\sigma_{\text{tot}}|_{\text{res}} \approx \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \frac{\Gamma^2/4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4}. \quad (\text{Breit-Wigner Formel})$$

- Als Funktion der Energie hat der Wirkungsquerschnitt bei  $E_0$  ein Maximum mit der Breite  $\Gamma$ .
- An der Resonanz ist die Winkelverteilung allein durch den Drehimpuls des metastabilen Zustandes gegeben.
- Der Breite  $\Gamma$  des Energiemaximums entspricht eine Energieunschärfe  $\Delta E \approx \Gamma$ , der Lebensdauer  $\frac{2\hbar}{\Gamma}$  des metastabilen Zustandes eine Zeitunschärfe  $\Delta t \approx \frac{2\hbar}{\Gamma}$ . Somit  $\Delta E \Delta t \approx \hbar$ , eine Realisierung der allgemeinen *Unbestimmtheitsrelation für Energie und Zeit*.

Für jede Observable  $A$  gilt nämlich

$$\left| \frac{d\langle A \rangle}{dt} \right| = \left| \frac{i}{\hbar} \langle [H, A] \rangle \right| \leq \frac{2}{\hbar} \sigma_E \sigma_A,$$

oder mit  $\Delta t = \frac{\sigma_A}{\frac{d\langle A \rangle}{dt}}$  = Zeitintervall, in dem sich  $\langle A \rangle$  um die gerade noch merkliche Größe  $\sigma_A$  ändert

$$\sigma_E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Die Streuphase verhält sich in der Nähe einer Resonanz wie folgt:

$$\cot \delta_l = \frac{k_0^2 + \gamma^2 - k^2}{2\gamma k} \approx -\frac{2(E - E_0)}{\Gamma},$$

$\delta_l$  geht also für  $E = E_0$  mit der Steigung  $\frac{2}{\Gamma}$  durch den Wert  $\frac{\pi}{2} + 2n\pi$ .

$$\frac{2}{\Gamma} =: \left. \frac{d\delta_l(E)}{dE} \right|_{E=E_0}$$

ist gerade die Zeitverzögerung der auslaufenden gegen die einlaufende  $l$ -Welle, also die Aufenthaltsdauer, die an der Resonanz ihr Maximum (=Lebensdauer des metastabilen Zustandes) annimmt.

Der Fall  $l = 0$  ist von besonderem Interesse. Für kleine Energien hat der Wirkungsquerschnitt typischerweise die dargestellte Energieabhängigkeit.

An den Resonanzen wird die Unitaritätsschranke gerade erreicht, zwischen den Resonanzen können tiefe Minima des Wirkungsquerschnittes liegen (z.B. Raumsauereffekt (1921) für Streuung langsamer Elektronen an Edelgasen).

Für die Streuphase findet man

$$k \cot \delta_0(k) = -\frac{1}{a} + \frac{1}{2} r_{\text{eff}} k^2 + o(k^4) \quad \text{für kleine } k.$$

Diese Näherung heißt *gestaltunabhängige* Näherung,  $a = f_0(0)$  heißt *Streulänge* und  $r_{\text{eff}}$  *effektive Reichweite*.

## 2.8 Streuung am Kastenpotential

$$\hat{V}(r) = \hat{V}_0 \cdot \Theta(R - r)$$

DGL:

$$\chi_l'' - \frac{l(l+1)}{r^2} \chi_l - \hat{V} \chi_l + k^2 \chi_l = 0.$$

Reguläre Lösung

$$u_l(k, r) = ckr j_l(kr) \quad \text{für } 0 \leq r \leq R; \quad \kappa = \sqrt{k^2 - \hat{V}_0}, \quad c > 0 \quad \text{für } \kappa \text{ reell.}$$

Jostlösungen:

$$a_l^\pm(k, r) = kr h_l^\pm(kr) e^{i\frac{l\pi}{2}} \quad \text{für } r \geq R.$$

S-Matrix:

$$S_l(k) = (-1)^l \frac{A_l(k)}{A_l(-k)} = e^{2i\delta_l(k)}; \quad A_l(k) = -W[u_l(k, r), a_l^-(k, r)]|_{r=R}.$$

Hiermit ergibt sich:

$$T_l(k) = \frac{S_l - 1}{2i} = e^{i\delta_l(k)} \sin \delta_l(k) \underset{k \rightarrow 0}{\sim} k^{2l+1}.$$

Für  $l = 0$  (s-Welle) erhält man

$$S_0(k) = e^{2i\delta_0(k)} = e^{-2ikR} \frac{1 + i\frac{k}{\kappa} \tan \kappa R}{1 - i\frac{k}{\kappa} \tan \kappa R}.$$

Streulänge  $a = -\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\delta_0(k)}{k} = R \left(1 - \frac{\tan \kappa_0 R}{\kappa_0 R}\right)$ ,  $\kappa_0 = \sqrt{-\hat{V}_0}$ .

Insbesondere gilt für  $\kappa \rightarrow \infty$  (sehr tiefer Potentialtopf oder *harte Kugel*)

$$S_0(k) = e^{-2ikR} \Rightarrow \delta_0(k) = -kR \Rightarrow f_0(k) = -\frac{1}{k} e^{ikR} \sin kR,$$

also

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = R^2 \frac{\sin^2 kR}{(kR)^2}; \quad \sigma_{\text{tot}} = 4\pi R^2 \frac{\sin^2 kR}{(kR)^2} \xrightarrow{k \rightarrow 0} 4\pi R^2. \quad (4 \text{ mal geometrischer Querschnitt})$$

Gebundene und antgebundene Zustände findet man durch graphische Lösung der Gleichung

$$1 \pm \frac{k'}{\kappa} \tan \kappa R = 0 \quad (k = \pm ik', \quad k' \geq 0, \quad \kappa = \sqrt{-\hat{V}_0 - k'^2})$$

(„+“ für gebundene, „-“ für antgebundene Zustände). Ihre Anzahl ist endlich.

## 2.9 Bindungszustände in zentralsymmetrischen Potentialen

Zu lösen ist DGL

$$(A) \quad \left( \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - \hat{V}(r) + \hat{E} \right) u_{El}(r) = 0$$

mit den Randbedingungen  $u_{El}(0) = u_{El}(\infty) = 0$ . Dieses Randwertproblem ist, wie wir schon gesehen haben nur für gewisse diskrete Eigenwerte  $\hat{E}_{\nu l}$  lösbar. Für die Nullstellen (Knoten) von Lösungen der DGL (A) gelten die folgenden Knotensätze.

**Satz 1:**

Seien  $u_{E_1 l} \neq 0$  und  $u_{E_2 l} \neq 0$  zwei Lösungen von (A) mit  $E_2 > E_1$ . Dann liegt zwischen je zwei benachbarten Nullstellen von  $u_{E_1 l}$  (wenigstens) eine Nullstelle von  $u_{E_2 l}$ .

**Satz 2:**

Sei  $\hat{u}_{El}$  eine Lösung von (A) mit  $\hat{u}_{El}(\infty) = 0$ ,  $r_E$  sei eine Nullstelle von  $\hat{u}_{El}$  (deren Lage natürlich von  $E$  abhängt). Dann ist  $\frac{d}{dE} r_E > 0$ . (M.a.W.: die Knoten wandern mit wachsender Energie nach rechts).

Aus diesen beiden Sätzen und der Existenz eines Grundzustandes mit kleinster Energie kann man folgern: Ordnet man die Eigenwerte von  $(A)$  zu festen  $l$  ihrer Größe nach

$$(B) \quad \hat{E}_{0l} < \hat{E}_{1l} < \hat{E}_{2l} < \dots < \hat{E}_{\nu l} < \dots,$$

so hat die Eigenfunktion zu  $E_{\nu l}$  genau  $\nu + 1$  im Endlichen gelegene Knoten.  $\nu$  heißt auch *Hauptquantenzahl* des Bindungszustandes. Somit gilt also

$$(C) \quad \nu > \nu' \quad \Rightarrow \quad \hat{E}_{\nu l} > \hat{E}_{\nu' l}.$$

Ferner zeigt man leicht

$$l > l' \quad \Rightarrow \quad \hat{E}_{\nu l} > \hat{E}_{\nu l'}.$$

Diese beiden Ungleichungen geben schon einen recht guten Überblick über die Lage der Energieniveaus. Der Energieeigenwert  $E$  ist natürlich noch  $(2l + 1)$ -fach entartet, da zu ihm die Eigenfunktionen  $\frac{1}{r} u_{E_{\nu l}}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$  des vollen Hamiltonoperators gehören. Die Gesamtzahl der Bindungszustände ist endlich, wenn  $\int dr V(r)r$  existiert.

## 2.10 Das Coulombpotential

Die DGL

$$y'' + \left( \frac{A}{x} + B \right) y' + \left( \frac{C}{x^2} + \frac{D}{x} + E \right) y = 0$$

läßt sich durch die Substitution

$$y = x^\rho e^{kx} u$$

mit

$$\rho(\rho - 1) + A\rho + C = 0, \quad k^2 + Bk + E = 0$$

auf die Form

$$u'' + \left( \frac{A'}{x} + B' \right) u' + \frac{D'}{x} u = 0$$

bringen. Für  $B' \neq 0$  liefert eine weitere Substitution  $\xi = -B'x$  die *konfluente hypergeometrische Differentialgleichung*

$$(A) \quad v'' + \left( \frac{\beta}{\xi} - 1 \right) v' - \frac{\alpha}{\xi} v = 0.$$

Diese DGL hat als Lösung die *konfluente hypergeometrische Funktion*

$${}_1F_1(\alpha, \beta; \xi) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha)_n}{(\beta)_n} \frac{1}{n!} \xi^n;$$

$$(\gamma)_0 = 1 \quad (\gamma)_n = \alpha(\alpha + 1) \cdots (\alpha + n - 1) = n! \binom{\alpha + n - 1}{n}$$

und als weitere für  $\beta \neq 1$  linear unabhängige Lösung  $\xi^{1-\beta} {}_1F_1(\alpha - \beta + 1, 2 - \beta; \xi)$ .

${}_1F_1(\alpha, \beta; \xi)$  ist für  $\alpha = -p, \beta \neq -n$  ein Polynom und erfüllt  $\lim_{\xi \rightarrow 0} {}_1F_1(\alpha, \beta; \xi) = 1$  und

$${}_1F_1(\alpha, \beta; \xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow \infty} \left\{ (\xi)^{-\alpha} \frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\beta - \alpha)} + \frac{\Gamma(\beta)}{\Gamma(\alpha)} \xi^{\alpha - \beta} e^\xi \right\} (1 + o(1/\xi)).$$

Die radiale Schrödingergleichung für das Coulombproblem

$$u_l'' + \left( k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\gamma k}{r} \right) u_l = 0 \quad \gamma k = \frac{Z_1 Z_2 e^2 m}{\hbar^2}$$

geht durch die Substitution

$$u_l = r^{l+1} e^{i\kappa r} v_l(-2i\kappa r)$$

in die konfluent hypergeometrische DGL (A) über mit  $\alpha = l + 1 + i\gamma, \beta = 2l + 2$ . Wir unterscheiden zwei Fälle.

1.  $k$  reell (Streuzustände)

$$u_l(k, r) \sim \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \sigma_l - \gamma \ln 2kr\right); \quad \sigma_l = \arg \Gamma(l + 1 + i\gamma).$$

*Coulombfunktionen:* auch für  $r \rightarrow \infty$  verhält sich die Lösung nicht wie eine freie Kugelwelle, da das Coulombpotential nicht schnell genug abfällt.

2.  $k = i\kappa$  ( $\kappa > 0$ )

Eine normierbare Lösung  $u_l = e^{\kappa r} r^{l+1} {}_1F_1(-\nu, 2l + 2; 2\kappa r)$  ( $\nu = 0, 1, 2, \dots$ ) ergibt sich nur für

$$\alpha = l + 1 + i\gamma = l + 1 + \frac{Z_1 Z_2 e^2 m}{\kappa \hbar^2} = -\nu$$

(möglich nur für Anziehung  $Z_1 Z_2 < 0$ ).

### 3 Formale Grundlegung der Quantenmechanik

#### 3.1 Seperable Hilberträume

Der Hilbertraum wird sich als das mathematische Objekt erweisen, mit dessen Hilfe die Zustände eines quantenmechanischen Systems beschrieben werden können. Ein seperabler Hilbertraum  $\mathcal{H}$  ist durch die folgenden zu beschreibenden Axiome (A)-(D) definiert:

- (A)  $\mathcal{H}$  ist ein *Vektorraum* über  $\mathbb{C}$  (Menge mit zwei Verknüpfungen

$$\begin{aligned} + : \mathcal{H} \times \mathcal{H} &\rightarrow \mathcal{H} \\ \cdot : \mathbb{C} \times \mathcal{H} &\rightarrow \mathcal{H} \end{aligned}$$

so daß

1.  $f + (g + h) = (f + g) + h$
2. Es gibt  $0 \in \mathcal{H}$ , so daß  $f + 0 = f \forall f \in \mathcal{H}$
3. Zu jedem  $f \in \mathcal{H} \exists -f$  mit  $f + (-f) = 0$
4.  $f + g = g + f$
5.  $1 \cdot f = f$
6.  $\alpha(\beta f) = (\alpha\beta)f$
7.  $(\alpha + \beta)f = \alpha f + \beta f$
8.  $\alpha(f + g) = \alpha f + \beta g$

)

Damit sind folgende Begriffe erklärbar: Menge der *linearen Abbildungen* (Operatoren)

$$\mathcal{H}_1 \rightarrow \mathcal{H}_2 : \text{Hom}(\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2)$$

bildet  $\mathbb{C}$ -Vektorraum. Sonderfälle:  $\text{Hom}(\mathcal{H}, \mathcal{H})$  bildet Algebra,  $\mathcal{H}^* = \text{Hom}(\mathcal{H}, \mathbb{C})$ : algebraischer Dualraum.

(B)  $\mathcal{H}$  ist *unitärer Vektorraum*, d.h. auf  $\mathcal{H}$  ist ein hermitesches Skalarprodukt

$$\langle \cdot, \cdot \rangle : \mathcal{H} \times \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C}$$

erklärt mit

1.  $\langle f, g \rangle = \langle g, f \rangle^*$
2.  $\langle f, g + h \rangle = \langle f, g \rangle + \langle f, h \rangle$
3.  $\langle f, \alpha g \rangle = \alpha \langle f, g \rangle$
4.  $\langle f, f \rangle \geq 0$
5.  $\langle f, f \rangle = 0 \Rightarrow f = 0$ .

Damit definierbar:

- *isometrische* lineare Abbildung  $U$ :  $\langle Uf, Ug \rangle = \langle f, g \rangle \forall f, g \in \mathcal{H}$
- *unitäre* lineare Abbildung:  $U$  unitär  $\Leftrightarrow U$  isometrisch und invertierbar
- Norm  $\|\cdot\| : \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{R}_+$  definiert durch  $\|f\| = \sqrt{\langle f, f \rangle}$

Satz:  $|\langle f, g \rangle| \leq \|f\| \|g\|$  (*Cauchy-Schwarzsche Ungleichung*)

Satz:

- (N1)  $\|\alpha f\| = |\alpha| \|f\|$
- (N2)  $\|f + g\| \leq \|f\| + \|g\|$
- (N3)  $\|f\| \geq 0$
- (N4)  $\|f\| = 0 \Rightarrow f = 0$

Somit ist  $\mathcal{H}$  ein topologischer Raum, sogar ein *normierter Vektorraum*. Hiermit ist erklärt: offene Mengen, abgeschlossene Mengen, Abschluß  $\bar{M}$  einer Teilmenge  $M \subset \mathcal{H}$ , *dichte Mengen*  $M$  ( $\bar{M} = \mathcal{H}$ ), stetige Abbildungen, konvergente Folgen und Cauchyfolgen.

Satz:

Eine lineare Abbildung  $A : \mathcal{H}_1 \rightarrow \mathcal{H}_2$  ist stetig, genau dann, wenn eine der beiden gleichwertigen Bedingungen erfüllt ist:

- (i)  $A$  ist stetig bei  $0 \in \mathcal{H}$
- (ii)  $\|A\| \stackrel{\text{Def}}{=} \sup_{\|f\|=1} \|Af\| < \infty$  existiert.

Die Menge der stetigen linearen Abbildungen  $\mathcal{H}_1 \rightarrow \mathcal{H}_2$  heißt  $L(\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2)$ . Die in (ii) definierte Funktion  $\|\cdot\| : L(\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2) \rightarrow \mathbb{R}_+$  erfüllt (N1) – (N4) und macht  $L(\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2)$  zu einem normierten Vektorraum. Sonderfälle:  $L(\mathcal{H}, \mathcal{H})$  ist sogar normierte Algebra,  $L(\mathcal{H}, \mathbb{C}) =: \mathcal{H}'$ : Dualraum von  $\mathcal{H}$ .

Satz:  $U$  ist isometrisch  $\Rightarrow \|U\| = 1$ .

Satz: Zu jedem  $g \in \mathcal{H}$  gehört  $l_g \in \mathcal{H}'$  mit  $l_g(f) = \langle g, f \rangle$ . Es ist  $\|l_g\| = \|g\|$ .

- (C)  $\mathcal{H}$  ist bezüglich der Norm  $\|\cdot\| = \sqrt{\langle \cdot, \cdot \rangle}$  *vollständig*, d.h. jede Cauchyfolge konvergiert ( $(f_n)_{n \in \mathbb{N}}$  Cauchyfolge

$$\Leftrightarrow \forall \epsilon > 0 \exists N \in \mathbb{N} : m, n > N \Rightarrow \|f_n - f_m\| < \epsilon).$$

Damit sind  $\mathcal{H}$ ,  $L(\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2)$  *Banachräume*,  $L(\mathcal{H}, \mathcal{H})$  *Banachalgebra*.

- (D) Es gibt eine abzählbare Menge  $B$  von paarweisen orthogonalen Vektoren  $f_n$  der Länge  $\|f_n\| = 1$  deren lineare Hülle (=Menge von endlichen Linearkombinationen von Vektoren aus  $B$ ) in  $\mathcal{H}$  *dicht* ist.  $B = \{f_n\}$  heißt Hilbertraumbasis von  $\mathcal{H}$ .

**Satz:** Für jede Hilbertraumbasis gilt

$$g = \sum_{n=1}^{\infty} f_n \langle f_n, g \rangle \quad \forall g \in \mathcal{H}.$$

Bra-Ket-Formalismus von Dirac:

$$|g\rangle = \sum |f_n\rangle \langle f_n|g\rangle; \quad \sum |f_n\rangle \langle f_n| = \mathbf{1}. \quad (\text{Vollständigkeitsrelation})$$

**Definition:**

Ein *abgeschlossener* Teilvektorraum von  $\mathcal{H}$  heißt *Teilhilbertraum*. Zu  $M \subset \mathcal{H}$  definiert man  $M^\perp = \{v \in \mathcal{H} \mid \langle v, m \rangle = 0 \forall m \in M\}$ .  $M^\perp$  ist Teilhilbertraum.

**Satz:**

Sei  $V$  Teilhilbertraum von  $\mathcal{H}$ . Dann gilt  $\mathcal{H} = V \oplus V^\perp$  (direkte Summe). D.h. jeder Vektor  $f \in \mathcal{H}$  ist *eindeutig* zerlegbar:  $f = f_{||} + f_\perp$  mit  $f_{||} \in V$ ,  $f_\perp \in V^\perp$ .

**Satz von Riesz:**

Zu jedem  $l \in \mathcal{H}'$  gibt es ein eindeutig bestimmtes  $g_l \in \mathcal{H}$ , so daß

$$l(f) = \langle g_l, f \rangle \quad \forall f \in \mathcal{H}.$$

Beispiele von separablen Hilberträumen:

1. Hilbertscher Folgenraum: Menge von Folgen  $(a_\nu)_{\nu=1, \dots}$  mit  $\sum_{\nu=1}^{\infty} |a_\nu|^2 < \infty$ . Skalarprodukt  $\langle (a_\nu), (b_\nu) \rangle = \sum a_\nu^* b_\nu$ .
2. Funktionenraum  $\mathcal{L}^2$ : (Wellenfunktionen)  
Menge von Funktionen  $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{C}$  für welche das Lebesgue'sche Integral  $\int |f|^2 d^n x < \infty$ . Skalarprodukt:  $\langle f, g \rangle = \int f^* g d^n x$ .

Damit (B)5. gilt, muß man Funktionen identifizieren, die sich nur auf einer Menge vom Maße Null unterscheiden.

**Satz:** Je zwei separable Hilberträume sind isometrisch isomorph.

### 3.2 Adjungierter Operator eines stetigen linearen Operators

Sei  $A \in L(\mathcal{H}, \mathcal{H})$  stetig. Für festes  $\varphi \in \mathcal{H}$  ist dann die Zuordnung  $\psi \in \mathcal{H} \mapsto l(\psi) = \langle \varphi, A\psi \rangle$  ein stetiges lineares Funktional, und somit gibt es nach dem Satz von Riesz genau ein  $\varphi_A \in \mathcal{H}$ , so daß  $\langle \varphi_A, \psi \rangle = \langle \varphi, A\psi \rangle$  für alle  $\psi \in \mathcal{H}$ .  $\varphi_A$  hängt offensichtlich linear von  $\varphi$  ab, und man schreibt  $\varphi_A = A^\dagger \varphi$  und  $\langle A^\dagger \varphi, \psi \rangle = \langle \varphi, A\psi \rangle$  für alle  $\varphi, \psi \in \mathcal{H}$ .  $A^\dagger$  heißt *adjungierter Operator* von  $A$ . Man zeigt leicht  $A^{\dagger\dagger} = A$ ,  $\|A^\dagger\| = \|A\|$ , sowie

1.  $(\alpha A)^\dagger = \alpha^* A^\dagger$
2.  $(A + B)^\dagger = A^\dagger + B^\dagger$
3.  $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$
4.  $\mathbf{1}^\dagger = \mathbf{1}$
5.  $A^{-1\dagger} = A^{\dagger-1}$ , falls  $A^{-1} \in L(\mathcal{H}, \mathcal{H})$  existiert
6.  $\|A^\dagger A\| = \|A\|^2$ .

Ferner gilt:

$$\begin{aligned} U \in L(\mathcal{H}, \mathcal{H}) \text{ isometrisch} &\Leftrightarrow U^\dagger U = \mathbf{1}, \\ U \in L(\mathcal{H}, \mathcal{H}) \text{ unitär} &\Leftrightarrow U^\dagger = U^{-1}. \end{aligned}$$

$A \in L(\mathcal{H}, \mathcal{H})$  heißt *selbstadjungiert*, wenn  $A = A^\dagger$  gilt. Für selbstadjungiertes  $A$  ist  $\langle \psi, A\psi \rangle$  für alle  $\psi \in \mathcal{H}$  reell. Ein selbstadjungierter Operator  $A$  heißt *positiv*, wenn  $\langle \psi, A\psi \rangle \geq 0$  für alle  $\psi \in \mathcal{H}$ .  $A \geq B$  bedeutet definitionsgemäß  $A - B$  positiv.

*Projektionsoperatoren* sind spezielle positive Operatoren, die wie folgt definiert sind: Sei  $V \subset \mathcal{H}$  Teilhilbertraum. Dann gibt es eine eindeutige Zerlegung für alle  $\psi \in \mathcal{H}$ :

$$\psi = \psi_{\parallel} + \psi_{\perp} \quad \text{mit} \quad \psi_{\parallel} \in V, \psi_{\perp} \in V^{\perp}.$$

Der Projektionsoperator  $P_V$  auf  $V$  ist definiert durch  $P_V \psi = \psi_{\parallel}$ .  $P_V$  ist stetiger linearer Operator mit

1.  $P_V^\dagger = P_V$
2.  $P_V^2 = P_V$
3.  $P_V \geq 0$
4.  $\|P_V\| = 1 \quad (V \neq 0)$
5.  $\mathbf{1} - P_V$  Projektionsoperator auf  $V^{\perp}$ .

Umgekehrt ist ein Operator  $P \in L(\mathcal{H}, \mathcal{H})$ , der 1. und 2. erfüllt, ein Projektionsoperator  $V = P(\mathcal{H})$ . Projektionsoperatoren  $P$  haben nur die Eigenwerte 0 und 1 mit den zugehörigen Eigenräumen  $V^{\perp}$  und  $V$ . Nach Einführung einer orthonormalen Basis  $\{|\psi_n\rangle\}$  von  $V$  schreibt man in Diracscher Schreibweise  $P_V = \sum |\psi_n\rangle\langle\psi_n|$ . Insbesondere schreibt sich ein Projektionsoperator auf einen eindimensionalen von  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ ,  $\langle\psi|\psi\rangle = 1$  aufgespannten Teilraum als  $P_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|$ .

**Satz:** Es seien  $P_1$  und  $P_2$  Projektionsoperatoren. Dann gilt

$$P_1 \leq P_2 \quad \Leftrightarrow \quad P_1(\mathcal{H}) \subset P_2(\mathcal{H}) \quad \Leftrightarrow \quad P_1 P_2 = P_2 P_1 = P_1 \quad \Leftrightarrow \quad P_2 - P_1$$

ist Projektionsoperator.

### 3.3 Operatoren im Hilbertraum

In der Quantenmechanik sind viele wichtige Operatoren (z.B. Orts- und Impulsoperator) nicht beschränkt. Wir definieren nun nicht notwendig beschränkte Operatoren *im* Hilbertraum wie folgt:

**Definition:**

Ein Operator im Hilbertraum ist eine lineare Abbildung  $A : D_A \rightarrow \mathcal{H}$ , wobei  $D_A$  ein linearer (nicht unbedingt abgeschlossener) Teilraum von  $\mathcal{H}$  ist.  $D_A$  heißt *Definitionsbereich* von  $A$ .

$A = B$  bedeutet  $D_A = D_B$  und  $A|_{D_A} = B|_{D_B}$ .  $A \supset B$  bedeutet  $D_A \supset D_B$  und  $A|_{D_B} = B$ .

$A$  heißt *dicht definiert*, wenn  $\bar{D}_A = \mathcal{H}$ . Wir wollen diese Eigenschaft im folgenden stets voraussetzen. Der adjungierte Operator  $A^\dagger$  eines dicht definierten Operators  $A$  in  $\mathcal{H}$  ist durch

$$\langle A^\dagger \varphi | \psi \rangle = \langle \varphi | A \psi \rangle \quad \forall \psi \in D_A, \varphi \in D_{A^\dagger}$$

mit

$$D_{A^\dagger} = \{ \varphi \in \mathcal{H} \mid \exists \varphi_A \forall \psi \in D_A \langle \varphi_A | \psi \rangle = \langle \varphi | A \psi \rangle \}$$

eindeutig definiert. Somit ist  $A^\dagger$  maximal definiert (größtmöglicher Definitionsbereich). Für beschränkte Operatoren  $A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$  stimmt diese Definition mit der oben gegebenen überein.

**Satz:**  $A \subset B \Rightarrow B^\dagger \subset A^\dagger$ .

**Definition:**  $A$  heißt *hermitesch*, wenn  $\langle A \varphi | \psi \rangle = \langle \varphi | A \psi \rangle$  für alle  $\varphi, \psi \in D_A$ .

Gleichwertig ist hiermit  $A^\dagger \supset A$ . Insbesondere ist das Adjungierte eines (dicht definierten) hermiteschen Operators dicht definiert.

**Definition:**  $A$  heißt *selbstadjungiert*, wenn  $A^\dagger = A$  (insbesondere also auch  $D_A = D_{A^\dagger}$ ).

Wir formulieren einige Axiome der Quantenmechanik, die allerdings mehr als Merksätze gemeint sind. Eine vollständige Axiomatisierung wird nicht angestrebt.

**Axiom I:**

Zustände eines quantenmechanischen Systems werden durch eindimensionale Unterräume eines separablen Hilbertraumes  $\mathcal{H}$ . (Alle Vektoren  $\alpha|\varphi\rangle$  mit  $0 \neq \varphi \in \mathcal{H}$  und  $0 \neq \alpha \in \mathbb{C}$  beschreiben also denselben Zustand, nämlich den von  $|\varphi\rangle$  aufgespannten Teilraum  $[|\varphi\rangle]$ ).

**Axiom II:**

Observable eines quantenmechanischen Systems werden durch selbstadjungierte Operatoren in  $\mathcal{H}$  beschrieben. Der Erwartungswert einer Observablen im Zustand  $[|\varphi\rangle]$  ist

$$\langle A_\psi \rangle = \frac{\langle \psi | A | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}.$$

*Zusatz:* Eigenschaften, d.h. Observablen, die zu einer mit ja oder nein beantwortbaren Frage über ein quantenmechanisches System gehören, entsprechen Projektionsoperatoren. Der Erwartungswert einer Eigenschaft ist die Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens.

### 3.4 Spektrum von Operatoren in $\mathcal{H}$

Literatur:

- F. Hirzebruch, W. Scharlau: Einführung in die Funktionalanalysis, Band I.
- G. Großmann, Funktionalanalysis I, II, Akademische Verlagsgesellschaft.

Definition:

Sei  $A$  Operator in  $\mathcal{H}$ . Ein Punkt  $z \in \mathbb{C}$  heißt *regulärer* Punkt von  $A$ , wenn die *Resolvente*  $R(z) = (A - z)^{-1}$  existiert, auf ganz  $\mathcal{H}$  definiert und stetig ist. Die Menge aller regulären Punkte von  $A$  heißt *Resolventenmenge*  $\text{Res } A$  von  $A$ , ihr Komplement  $\text{Spec } A = \mathbb{C} - \text{Res } A$  heißt *Spektrum* von  $A$ .

Wenn  $A$  beschränkt ist, dann gilt  $z \in \text{Spec } A \Rightarrow |z| \leq \|A\|$ . *Eigenwerte* sind Zahlen  $\lambda \in \mathbb{C}$  für die  $(A - \lambda)^{-1}$  nicht existiert, für die also Kern  $(A - \lambda) \neq 0$ . Sie gehören zu  $\text{Spec } A$  und ihre Gesamtheit heißt *diskretes Spektrum* von  $A$ , die übrigen Spektrumspunkte bilden das *kontinuierliche Spektrum*.

Satz:

Sei  $A$  selbstadjungierter Operator in  $\mathcal{H}$ . Dann ist  $z \in \text{Res } A$  genau dann, wenn es  $\delta > 0$  gibt, so daß  $\|(A - z)\varphi\| > \delta\|\varphi\|$  für alle  $\varphi \in D_A$ .

In anderen Worten:  $\lambda \in \text{Spec } A$  genau dann, wenn es eine Folge  $\varphi_n$ ,  $\|\varphi_n\| = 1$  gibt, so daß  $\lim_{n \rightarrow \infty} \|(A - \lambda)\varphi_n\| = 0$ .

Somit stimmt die Definition des Spektrums mit der in 1.12 gegebenen überein, und die dort angestellten Überlegungen bleiben gültig.

Für selbstadjungierte Operatoren ist

$$\|(A - \alpha - 2\beta)\psi\|^2 \geq \beta^2\|\psi\|^2 \quad (\alpha, \beta \in \mathbb{R}),$$

also  $\text{Spec } A \subset \mathbb{R}$ . Der Spektralsatz besagt, daß die (eigentlichen und uneigentlichen) Eigenzustände eines selbstadjungierten Operators in einem noch zu beschreibenden Sinne ein vollständiges System in  $\mathcal{H}$  bilden. Wir nehmen zunächst zur Einführung an,  $A$  habe ein vollständiges Orthonormalsystem von Eigenvektoren  $\{|n\rangle\}$  mit  $A|n\rangle = a_n|n\rangle$ . Dann gilt natürlich:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_n |n\rangle \langle n|\psi\rangle \stackrel{\text{Def}}{=} \sum_n P_n \psi; \\ A|\psi\rangle &= \sum_n |n\rangle a_n \langle n|\psi\rangle = \sum_n a_n P_n |\psi\rangle; \\ \langle \psi|\psi\rangle &= \sum_n \langle \psi|n\rangle \langle n|\psi\rangle = \sum_n \langle \psi|P_n|\psi\rangle; \\ \langle \psi|A|\psi\rangle &= \sum_n a_n \langle \psi|P_n|\psi\rangle. \end{aligned}$$

Führt man für alle  $\lambda \in \mathbb{R}$  die Projektoren

$$E_\lambda = \sum_{a_n \leq \lambda} P_n$$

auf den von Eigenvektoren zu Eigenwerten  $a_n \leq \lambda$  aufgespannten Teilhilbertraum ein, so kann man schreiben:

1.  $\langle \psi|\psi\rangle = \int d\langle \psi|E_\lambda|\psi\rangle = \int d\sigma(\lambda)$  (Riemann-Stieltjes-Integral)
2.  $\langle \psi|A|\psi\rangle = \int \lambda d\langle \psi|E_\lambda|\psi\rangle = \int \lambda d\sigma(\lambda)$

3.  $\mathbf{1} = \int dE_\lambda$

4.  $A = \int \lambda dE_\lambda$

5.  $f(A) = \int f(\lambda) dE_\lambda$  für stetige Funktionen  $f$ .

Die Funktion  $\sigma(\lambda) = \langle \psi | E_\lambda | \psi \rangle = \|E_\lambda \psi\|^2$  heißt (zu  $|\psi\rangle$  gehörige) *Spektralfunktion* von  $\lambda$ . Sie ist nicht-negativ und monoton. Die Schar  $E_\lambda$  von Projektionsoperatoren ist eine *Spektralschar*, die durch folgende definierenden Eigenschaften gekennzeichnet ist:

(S1)  $E_\lambda$  ist Projektionsoperator

(S2)  $\lambda \leq \mu \Rightarrow E_\lambda \leq E_\mu$  ( $\Leftrightarrow E_\lambda E_\mu = E_\mu E_\lambda = E_\lambda$ )

(S3)  $\text{slim}_{\lambda \rightarrow -\infty} E_\lambda = 0$ ;  $\text{slim}_{\lambda \rightarrow +\infty} E_\lambda = \mathbf{1}$

(S4)  $\text{slim}_{\epsilon \rightarrow 0} E_{\lambda+\epsilon^2} = E_\lambda$  für alle  $\lambda \in \mathbb{R}$

Hierbei bedeutet  $\text{slim}_{\lambda \rightarrow \lambda_0} E_\lambda = B$ , so daß  $\lim_{\lambda \rightarrow \lambda_0} E_\lambda |\psi\rangle = B |\psi\rangle$  für alle  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ .

Eine derartige Spektralschar läßt sich nun für beliebige selbstadjungierte Operatoren in  $\mathcal{H}$  angeben. Es gilt der

**Spektralsatz:**

Sei  $A$  selbstadjungierter Operator in  $\mathcal{H}$ . Dann gibt es genau eine Spektralschar  $E_\lambda$  mit  $[A, E_\lambda] = 0$  für alle  $\lambda \in \mathbb{R}$ , so daß

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \lambda dE_\lambda \stackrel{\text{Def}}{=} \lim_{M \rightarrow \infty} \int_{-M}^{+M} \lambda dE_\lambda.$$

Außerdem gelten die Formeln 1.-5. Zum Beweis (Genaueres siehe z.B. Hirzebuch-Scharlau) zeigt man zunächst, daß man den Fall unbeschränkter Operatoren auf beschränkte Operatoren zurückführen kann. Für beschränkte  $A \in L(\mathcal{H}, \mathcal{H})$  konstruiert man zu der stetigen Funktion  $h(x) = x\theta(x)$  den Operator  $A_\lambda = h(A - \lambda \mathbf{1})$  und definiert  $E_\lambda =$  Projektor auf Kern  $A_\lambda$ . Dann zeigt man (S1)-(S4) und 1.-5. Der Zusammenhang zwischen Spektralschar und Spektrum ist durch den folgenden Satz gegeben.

**Satz:**

$\text{Res } A \cap \mathbb{R}$  ist die Menge der *Konstanzpunkte* von  $E_\lambda$  ( $\mu$  Konstanzpunkt  $\Leftrightarrow \exists \epsilon > 0 E_{\mu-\epsilon} = E_{\mu+\epsilon}$ )

$\text{Spec } A \subset \mathbb{R}$  ist die Menge der *Wachstumspunkte* von  $E_\lambda$  ( $\mu$  Wachstumspunkt  $\Leftrightarrow \mu$  nicht Konstanzpunkt)

Das diskrete Spektrum von  $A$  ist die Menge der *Sprungpunkte* von  $E_\lambda$ .

Nun sind wir in der Lage, den Begriff des uneigentlichen Eigenvektors schärfer zu fassen. Zur Vereinfachung der Schreibweise nehmen wir an, der selbstadjungierte Operator  $A$  habe ein rein kontinuierliches Spektrum (was sich durch Einschränkung von  $A$  immer erreichen läßt, der diskrete Teil läßt sich dann gesondert behandeln). Außerdem nehmen wir an, das Spektrum von  $A$  sei *einfach*. Das besagt, daß es einen erzeugenden Vektor  $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}$  gibt, so daß die lineare Hülle der Menge  $\{E_\lambda \varphi \mid \lambda \in \mathbb{R}\}$  dicht in  $\mathcal{H}$  ist. Im allgemeineren Fall muß man weitere erzeugende Vektoren hinzunehmen. (Einfachheit des Spektrums bedeutet im diskreten Fall, daß alle Eigenwerte einfach sind.) Die zu  $|\varphi\rangle$  gehörige Spektralfunktion  $\sigma(\lambda) = \langle \varphi | E_\lambda | \varphi \rangle$  erfüllt  $\sigma(\lambda) > \sigma(\mu)$  für  $E_\lambda > E_\mu$ . Wir betrachten nun eine disjunkte Zerlegung von  $\text{Spec}$

$A \subset \mathbb{R}$  in Intervalle durch Zwischenpunkte  $\lambda_i$ . Die Projektoren  $\Delta_i = E_{\lambda_{i+1}} - E_{\lambda_i}$  erfüllen  $\Delta E_i \Delta E_j = \delta_{ij} \Delta E_i$  und die Vektoren

$$|\varphi_i\rangle = \frac{\Delta_i E |\varphi\rangle}{\|\Delta_i E |\varphi\rangle\|} = \frac{\Delta_i E |\varphi\rangle}{\sqrt{\Delta_i \sigma(\lambda)}}$$

bilden ein orthonormales System, das für abnehmende Intervalllängen einem System von Eigenzuständen entspricht. (Zu Konstanzintervallen von  $E_\lambda$  gehörige Vektoren werden weggelassen.) Da  $|\varphi\rangle$  zyklisch ist, gilt für genügend feine Zerlegungen für  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$

$$\|\psi\|^2 - \sum \frac{\langle \psi | \Delta_i E \varphi \rangle \langle \Delta_i E \varphi | \psi \rangle}{\Delta_i \sigma(\lambda)} = \left\| |\psi\rangle - \sum \frac{\Delta_i E_i |\varphi\rangle \langle \Delta_i E_i \varphi | \psi \rangle}{\Delta_i \sigma(\lambda)} \right\|^2 < \epsilon.$$

Der Grenzwert von  $\frac{\langle \psi_i | \psi \rangle}{\sqrt{\Delta_i \sigma(\lambda)}}$  für ein Intervall, das sich auf  $\lambda$  zusammenzieht:

$$\lim \frac{\langle \Delta_i E \varphi | \psi \rangle}{\sqrt{\Delta_i \sigma(\lambda)}} \stackrel{\text{Def}}{=} \langle \tilde{\lambda} | \psi \rangle$$

existiert fast überall, und man kann im Grenzfall immer feinerer Zerlegungen schreiben:

- 1.'  $\|\psi\|^2 = \int d\sigma(\lambda) \langle \psi | \tilde{\lambda} \rangle \langle \tilde{\lambda} | \psi \rangle \stackrel{\text{Def}}{=} \int d\lambda \langle \psi | \lambda \rangle \langle \lambda | \psi \rangle$   
(„Umnormierung“ von  $|\tilde{\lambda}\rangle$ , danach Unabhängigkeit von  $|\varphi\rangle$ )
- 2.'  $|\psi\rangle = \int d\sigma(\lambda) |\tilde{\lambda}\rangle \langle \tilde{\lambda} | \psi \rangle = \int d\lambda |\lambda\rangle \langle \lambda | \psi \rangle.$

$|\lambda\rangle$  ist sicher kein Hilbertraumvektor, denn sonst wäre  $\lambda$  ja Eigenwert. Wir müssen  $\lambda$  als lineares Funktional deuten:  $|\psi\rangle \mapsto \langle \lambda | \psi \rangle$ . Dieses Funktional kann nicht stetig und auf ganz  $\mathcal{H}$  definiert sein, denn sonst wäre nach dem Satz von Riesz  $|\lambda\rangle$  Hilbertraumvektor. Es genügt anzunehmen, daß  $\langle \lambda |$  auf einem dichten Teilvektorraum  $M \subset \mathcal{H}$  definiert und stetig ist. Wegen  $\mathcal{H} = \mathcal{H}'$  gilt dann für die Dualräume

$$M \subset \mathcal{H} \subset M'$$

(i.a. wählt man  $M = S$ ). Man spricht von einem Gelfandschen Raumtripel ( $\rightarrow$  Großmann), und  $\langle \lambda |$  ist Element von  $M'$ , also Distribution auf  $M$ . In  $M'$  kann auch der Limes

$$\langle \tilde{\lambda} | = \lim \frac{\langle \Delta_i E \varphi |}{\Delta_i \sigma(\lambda)}$$

existieren. 1.' zeigt, daß die Funktion  $\lambda \mapsto \langle \tilde{\lambda} | \psi \rangle$ , die fast überall definiert ist, in  $\mathcal{L}^2(\text{Spec } A, d\sigma)$  liegt. Die Darstellung von  $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$  durch die  $\mathcal{L}^2$ -Funktion  $\psi_A(\lambda) = \langle \lambda | \psi \rangle$  nennt man *A-Darstellung* von  $|\psi\rangle$ . 2.' lehrt, daß eine lineare Überlagerung von Elementen aus  $M'$  sehr wohl in  $\mathcal{H}$  liegen kann. Diese Tatsache war uns als Bildung von quadratischen *Wellenpaketen* schon begegnet.

Die Wirkung von  $A$  in der  $A$ -Darstellung ist gegeben durch

$$(A\psi_A)(\lambda) = \langle \lambda | A\psi \rangle \stackrel{\text{Def}}{=} \langle A\lambda | \psi \rangle$$

und  $\langle \lambda | A\psi \rangle = \lambda \langle \lambda | \psi \rangle$  wegen der Definition von  $|\lambda\rangle$ . Also

$$(A\psi_A)(\lambda) = \lambda \psi_A(\lambda),$$

$A$  wirkt in der  $A$ -Darstellung als *Multiplikationsoperator*.

$$A|\lambda\rangle = \lambda|\lambda\rangle,$$

$\langle\lambda|$  ist *Eigendistribution*, die Eigenwertgleichung ist als Distributionsgleichung im  $M'$  aufzufassen.

Im Diracschen Bra-Ket-Formalismus können wir schreiben:

$$3.' \int d\lambda |\lambda\rangle\langle\lambda| = \mathbf{1}; \quad dE_\lambda = d\lambda |\lambda\rangle\langle\lambda| = d\sigma(\lambda) |\tilde{\lambda}\rangle\langle\tilde{\lambda}|$$

$$4.' A = \int d\lambda \lambda |\lambda\rangle\langle\lambda| \text{ (Spektralsatz)}$$

$$5.' f(A) = \int d\lambda f(\lambda) |\lambda\rangle\langle\lambda|.$$

Für die Normierung der sog. *uneigentlichen Zustandsvektoren*  $|\lambda\rangle$  ergibt sich

$$\langle\psi|\psi'\rangle = \int d\lambda \langle\psi'|\lambda\rangle\langle\lambda|\psi\rangle = \int d\lambda \langle\psi'|\lambda\rangle \int d\mu \langle\lambda|\mu\rangle\langle\mu|\lambda\rangle \Rightarrow$$

$$6.' \langle\lambda|\mu\rangle = \delta(\lambda - \mu).$$

Jetzt können wir formulieren:

Axiom III:

Die Menge der möglichen Meßwerte einer Observablen  $A$  ist  $\text{Spec } A$ . Die Wahrscheinlichkeit eines Meßergebnisses im Intervall  $[a, b]$  ist im Zustand  $[|\psi\rangle]$  ( $\|\psi\| = 1$ ) gegeben durch

$$\omega_\psi[a, b] = \langle\psi|E_a - E_b|\psi\rangle = \int_a^b d\sigma(\lambda) \langle\psi|\tilde{\lambda}\rangle\langle\tilde{\lambda}|\psi\rangle = \int_a^b d\lambda |\langle\lambda|\psi\rangle|^2.$$

### 3.5 Darstellungstheorie

Wir haben gesehen, wie zu jeder Observablen  $A$  eine  $A$ -Darstellung von Hilbertraumvektoren durch Funktionen in  $\mathcal{L}^2(\text{Spec } A, d\sigma)$  gehört, auf denen  $A$  als Multiplikationsoperator wirkt:

$$\psi_A(a) = \langle a|\psi\rangle \quad \text{mit} \quad A|a\rangle = a|a\rangle. \quad (|a\rangle \in M')$$

Insbesondere ist für Observable mit rein diskrettem Spektrum natürlich  $d\sigma$  ein diskretes Maß, und man erhält den separablen Hilbertschen Folgenraum  $\mathcal{L}^2$ . (Wir erinnern uns, daß je zwei separable Hilberträume isometrisch isomorph sind.)

Es ergibt sich nun von selbst das Problem, von der  $A$ -Darstellung in eine andere, etwa die  $B$ -Darstellung umzurechnen. Die Lösung ist einfach: Funktion:

$$\psi_A(a) = \langle a|\psi\rangle \quad \psi_B(b) = \langle b|\psi\rangle.$$

Wirkung einer Observablen:

$$(C_A\psi_A)(a) = \langle a|C|\psi\rangle = \int da' \langle a|C|a'\rangle\langle a'|\psi\rangle \stackrel{\text{Def}}{=} \int da' C_A(a, a')\psi_A(a'),$$

entsprechend für  $B$ . Eine Observable wirkt also wie ein Integraloperator mit dem *Integralkerneln*

$$C_A(a, a') = \langle a|C|a'\rangle.$$

Insbesondere:

$$A_A(a, a') = \langle a|A|a'\rangle = a\delta(a - a').$$

Umrechnung der Wellenfunktion:

$$\begin{aligned}\psi_A(a) &= \langle a|\psi\rangle = \int db \langle a|b\rangle \langle b|\psi\rangle \stackrel{\text{Def}}{=} \int db U(a, b)\psi_B(b), \\ \psi_B(b) &= \langle b|\psi\rangle = \int da \langle b|a\rangle \langle a|\psi\rangle \stackrel{\text{Def}}{=} \int da U^\dagger(b, a)\psi_A(a).\end{aligned}$$

Die Umrechnung erfolgt also mit dem Kern eines unitären Operators, da

$$\begin{aligned}\int db U(a, b)U^\dagger(b, a') &= \int db \langle a|b\rangle \langle b|a'\rangle = \langle a|a'\rangle = \delta(a - a'), \\ \int da U^\dagger(b, a)U(a, b') &= \int da \langle b|a\rangle \langle a|b'\rangle = \langle b|b'\rangle = \delta(b - b').\end{aligned}$$

Umrechnung des Integralkerns:

$$\begin{aligned}C_A(a, a') = \langle a|C|a'\rangle &= \int db \int db' \langle a|b\rangle \langle b|C|b'\rangle \langle b'|a'\rangle \\ &= \int db \int db' U(a, b)C_B(b, b')U^\dagger(b', a'),\end{aligned}$$

also symbolisch

$$C_A = UC_BU^\dagger.$$

Als Beispiel stellen wir die Operatoren als  $P$ ,  $Q$ ,  $H = \frac{1}{2m}P^2 + \frac{m\omega^2}{2}Q^2$  in der Ortsdarstellung, Impulsdarstellung und  $H$ -(Energie)Darstellung zusammen:

$$\begin{aligned}(Q\psi_Q)(x) &= x\psi_Q(x) \\ (P\psi_Q)(x) &= \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \psi_Q(x) \\ (H\psi_Q)(x) &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \psi_Q(x) \\ (Q\psi_P)(p) &= -\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dp} \psi_P(p) \\ (P\psi_P)(p) &= p\psi_P(p) \\ (H\psi_P)(p) &= \left( \frac{p^2}{2m} - \frac{\hbar^2 m \omega^2}{2} \frac{d^2}{dp^2} \right) \psi_P(p) \\ (Q\psi_H)(n) &= \sum_{n'} \langle n|Q|n'\rangle \psi_H(n') \\ (P\psi_H)(n) &= \sum_{n'} \langle n|P|n'\rangle \psi_H(n') \\ (H\psi_H)(n) &= E_n \psi_H(n) = \sum_{n'} E_n \tilde{c}_{nn'} \psi_H(n')\end{aligned}$$

Für die Umrechnung finden wir z.B.:

$$\psi_P(p) = \langle p|\psi\rangle = \int dx \langle p|x\rangle \langle x|\psi\rangle = (2\pi\hbar)^{-1/2} \int dx e^{-\frac{i}{\hbar}px} \psi_Q(x)$$

(Fouriertransformation),

$$\begin{aligned}
 \langle p|g(Q)|p' \rangle &= \int dx \int dx' \langle p|x \rangle \langle x|g(Q)|x' \rangle \langle x'|p' \rangle \\
 &= (2\pi\hbar)^{-1} \int dx \int dx' e^{-\frac{i}{\hbar}(px-p'x')} g(x') \delta(x-x') \\
 &= (2\pi\hbar)^{-1} \int dx e^{-\frac{i}{\hbar}(p-p')x} g(x) \\
 &= (2\pi\hbar)^{-1/2} \tilde{g}(p-p')
 \end{aligned}$$

(Faltungskern),

$$\langle p|Q|p' \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dp'} \delta(p-p').$$

### 3.6 Dichtematrizen und Gemische

Wir wollen (reine) Zustände  $|\psi\rangle$  eines quantenmechanischen Systems in Zukunft einfach durch normierte Hilbertraumvektoren  $|\psi\rangle$  bezeichnen. Dann schreibt sich der Erwartungswert eines Operators  $A$  als

$$\langle A \rangle_\psi = \langle \psi|A|\psi \rangle.$$

Insbesondere ergeben sich Meßwahrscheinlichkeiten für Eigenschaften als Erwartungswerte entsprechender Projektionsoperatoren (vgl. z.B. Axiom III),  $\langle A \rangle$  läßt sich in bequemer Weise als Spur schreiben. In einem endlich-dimensionalen unitären Vektorraum ist die Spur eines linearen Operators  $B \in \text{Hom}(V, V)$  definiert durch

$$\text{Sp}B = \sum_n \langle n|B|n \rangle,$$

wobei  $\{|n\rangle\}$  eine Orthonormalbasis von  $V$  ist. Es gilt:

$$\begin{aligned}
 \text{Sp}(\beta B + \gamma C) &= \beta \text{Sp}B + \gamma \text{Sp}C, \\
 \text{Sp}(CB) &= \text{Sp}(BC),
 \end{aligned}$$

wie man sofort nachrechnet. Insbesondere  $\text{Sp}U^{-1}BU = \text{Sp}B$ , d.h.  $\text{Sp}B$  hängt nicht von der gewählten Orthonormalbasis ab.

Für Hilberträume definieren wir ganz analog

$$\text{Sp}B = \sum_{n=1}^{\infty} \langle n|B|n \rangle,$$

sofern diese Summe existiert und vom Orthonormalsystem unabhängig ist. Mit  $P_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|$  können wir nun schreiben

$$\langle A \rangle_\psi = \text{Sp}P_\psi A = \text{Sp}AP_\psi.$$

In vielen Fällen kennt man den Zustand eines quantenmechanischen Systems gar nicht genau, sondern für ein Orthonormalsystem  $\{|\psi_n\rangle\}$  nur die Wahrscheinlichkeiten  $\omega_n$  mit denen der Zustand  $|\psi_n\rangle$  vorliegt. (Wegen der Orthonormalität von  $\{|\psi_n\rangle\}$  sind diese Möglichkeiten wirklich exklusiv, und es muß gelten

$$\sum_n \omega_n = 1; \quad 0 \leq \omega_n \leq 1.)$$

Der Erwartungswert einer Observablen  $A$  ist dann

$$\langle A \rangle = \sum \omega \langle \psi_n | A | \psi_n \rangle = \text{Sp} \rho A = \text{Sp} A \rho$$

mit

$$(\star) \quad \rho = \sum \omega_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n|.$$

$\rho \in L(\mathcal{H}, \mathcal{H})$  heißt *Statistischer Operator* oder *Dichtematrix* und hat die folgenden Eigenschaften:

1.  $\rho^\dagger = \rho$
2.  $\rho \geq 0$
3.  $\text{Sp} \rho = 1$ .

Man kann zeigen, daß jeder Operator mit 1., 2., 3. ein rein diskretes Spektrum hat. Für  $A \in L(\mathcal{H}, \mathcal{H})$  existiert  $\text{Sp} \rho A = \text{Sp} A \rho$  wirklich.

Für nicht beschränktes  $A$  definiert man mit der Spektralzerlegung von  $A$

$$\text{Sp} \rho A = \langle A \rangle = \int \lambda d\text{Sp}(\rho E_\lambda).$$

Auch ein reiner Zustand, bei dem mit Sicherheit bekannt ist, daß sich das System im Zustand  $|\psi\rangle$  befindet, wird natürlich durch den Dichteoperator beschrieben, nämlich durch den Projektionsoperator  $\rho = |\psi\rangle \langle \psi|$ . Im allgemeinen Fall beschreibt  $\rho$  ein sog. *Gemisch* oder einen *gemischten Zustand*. Wir formulieren nun:

Axiom IV:

Ein (reiner oder gemischter) Zustand eines quantenmechanischen Systems wird durch einen Dichteoperator  $\rho \in L(\mathcal{H}, \mathcal{H})$  beschrieben mit

$$\rho^\dagger = \rho, \quad \rho \geq 0, \quad \text{Sp} \rho = 1.$$

Der Erwartungswert einer Observablen  $A$  ist

$$\langle A \rangle = \text{Sp} \rho A = \text{Sp} A \rho.$$

Die Gesamtheit der Dichteoperatoren bildet eine *konvexe Menge*, d.h. mit  $\rho_1, \rho_2$  sind auch die Operatoren

$$(\star\star) \quad \rho_\lambda = \lambda \rho_1 + (1 - \lambda) \rho_2 \quad (0 \leq \lambda \leq 1)$$

Dichteoperatoren.  $\rho$  beschreibt genau dann einen reinen Zustand, wenn es extremal ist, d.h. wenn eine Zerlegung von  $\rho$  der Form  $(\star\star)$  mit  $\rho_1 \neq \rho_2$  und  $\lambda \neq 0, 1$  unmöglich ist.

**Satz:**

Es gilt  $\text{Sp} \rho^2 \leq 1$  und  $\text{Sp} \rho^2 = 1$  genau dann, wenn  $\rho$  einen reinen Zustand beschreibt.

Für ein System im Gleichgewicht mit einem Wärmebad der Temperatur  $T$  gilt:

$$\rho = \frac{e^{-H/kT}}{\text{Sp} e^{-H/kT}},$$

wobei  $H$  der Hamiltonoperator des Systems ist.

### 3.7 Zeitentwicklung von quantenmechanischen Systemen

Ausgehend von der Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle$$

sehen wir, daß die Zeitentwicklung des Zustandes durch *unitäre Operatoren*  $U(t, t')$  gegeben ist, so daß

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t') |\psi(t')\rangle.$$

Es gilt:  $U(t, t'')U(t'', t') = U(t, t')$ , insbesondere  $U(t', t') = \mathbf{1}$ ,  $U(t, t)U(t', t) = \mathbf{1}$ .  $U$  erfüllt die lineare DGL.

$$(A) \quad i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t') = H U(t, t')$$

mit der Anfangsbedingung

$$(B) \quad U(t', t') = \mathbf{1}$$

und ist durch (A) und (B) eindeutig gekennzeichnet. Für die Zeitabhängigkeit des Dichteoperators  $\rho(t) = \sum_n \omega_n |\psi_n(t)\rangle \langle \psi_n(t)|$  findet man

$$\rho(t) = U(t, t') \rho(t') U^\dagger(t, t')$$

und für die Erwartungswerte

$$(C) \quad \langle A \rangle(t) = \text{Sp}(U(t, t') \rho(t') U^\dagger(t, t') A) = \text{Sp}(\rho(t') U^\dagger(t, t') A U(t, t')).$$

Axiom V:

Es gibt einen selbstadjungierten Hamiltonoperator  $H$ , so daß die Zeitabhängigkeit von Erwartungswerten durch (C) gegeben ist, wobei der unitäre Operator  $U(t, t')$  durch (A), (B) definiert ist.

Für einen zeitunabhängigen Hamiltonoperator  $H$  ist

$$U(t, t') = e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t')}.$$

Die Gleichung (C) läßt verschiedene Deutungen zu. Statt wie bisher anzunehmen, daß die zeitliche Entwicklung von der Zeitabhängigkeit des Dichteoperators bzw. des Zustandes herrührt (Schrödingerbild), kann man die Zeitabhängigkeit auch auf die Observablen schieben (Heisenbergbild) oder, besonders bei Hamiltonoperatoren des Types  $H = H_0 + V$  auf Zustände und Operatoren verteilen (Wechselwirkungsbild). Die allein beobachtbare Zeitabhängigkeit von Erwartungswerten ist in allen Fällen gleich. Wir geben eine tabellarische Übersicht.

*Schrödingerbild:*

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle_S &= U(t, t') |\psi(t')\rangle_S \\ i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle_S &= H_S |\psi(t)\rangle_S \\ \rho_S(t) &= U(t, t') \rho_S(t') U^\dagger(t, t') \\ i\hbar \frac{d}{dt} \rho_S(t) &= [H_S, \rho_S(t)] \\ A_S(t) &= A_S(t') \end{aligned}$$

Heisenbergbild:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle_H &= |\psi(t')\rangle_S \\ \rho_H(t) &= \rho_S(t') \\ A_H(t) &= U^\dagger(t, t') A_S(t') U(t, t') \\ \frac{d}{dt} A_H(t) &= \frac{i}{\hbar} [H_H, A_H] + \left( \frac{\partial A}{\partial t} \right)_H \end{aligned}$$

Wechselwirkungsbild:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle_W &= W(t, t') |\psi(t')\rangle_S \\ \rho_W(t) &= W(t, t') \rho_S(t') W^\dagger(t, t') \\ A_W(t) &= U_0^\dagger(t, t') A_S(t) U_0(t, t') \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} U_0(t, t') &= H_0 U_0(t, t'); \\ U_0(t', t') &= \mathbf{1} \\ W(t, t') &= U_0^\dagger(t, t') U(t, t'); \\ W(t', t') &= \mathbf{1}; \\ i\hbar \frac{d}{dt} W(t, t') &= V_W(t) W(t, t'); \\ V_W(t) &= U_0^\dagger(t, t') V_S U_0(t, t'); \\ W(t, t') &= \mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t d\tau V_W(\tau) W(\tau, t'). \end{aligned}$$

Übergangsraten zwischen Eigenzuständen  $|\varphi_r\rangle$  und  $|\varphi_n\rangle$  von  $H_0$  unter dem Einfluß kleiner periodischer Störungen der Periode  $\omega$  berechnen sich in erster Näherung in  $V$  wie folgt ( $r \neq n$ ):

$$\begin{aligned} |\langle \varphi_n | U(t, 0) | \varphi_r \rangle|^2 &= |\langle \varphi_n | W(t, 0) | \varphi_r \rangle|^2 \\ &\approx \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t d\tau \langle \varphi_n | V_W(\tau) | \varphi_r \rangle \right|^2 \\ &= \frac{4 \sin^2 \frac{\hbar}{2} (\omega_n - \omega_r - \omega)}{\hbar^2 (\omega_n - \omega_r - \omega)^2} |\langle \varphi_n | V_W | \varphi_r \rangle|^2 \\ &\stackrel{t \rightarrow \infty}{\sim} \frac{2\pi t}{\hbar^2} \delta(\omega_n - \omega_r - \omega) |\langle \varphi_n | V_W | \varphi_r \rangle|^2. \end{aligned}$$

Spezialfälle:

1.  $\omega = 0$ :

Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit in Kontinuumszustände mit  $E_n = E_r$  und Zustandsdichte  $\rho(E_n)$ :

$$\frac{d}{dt} \omega = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_n | V | \varphi_r \rangle|^2 \rho(E_n).$$

Fermis Goldene Regel, ergibt z.B. für  $|\varphi_n\rangle$  und  $|\varphi_r\rangle$  freie Zustände den Wirkungsquerschnitt in erster Born'scher Näherung.

2.  $\omega \neq 0$ : Resonanzabsorption und stimulierte Emission.

Wir betrachten schließlich die zeitliche Entwicklung der Zustände beim Einschalten einer Störung, die wir durch einen Hamiltonoperator

$$H_{\alpha(t)} = H_0 + \alpha(t)V$$

beschreiben. Hierbei ist  $\alpha$  eine Funktion von dem Verlauf

Die (als nicht entartet angenommenen) Eigenfunktionen und Eigenwerte von  $H_\alpha$  schreiben wir

$$H_\alpha |E_\alpha^n\rangle = E_\alpha^n |E_\alpha^n\rangle.$$

Für die Zeitabhängigkeit der Störung sind zwei Grenzfälle denkbar:

1. *Plötzliche Näherung*:  $\alpha(t) = \theta(t - t_0)$   
Aus der Integralgleichung

$$U(t, t') = \mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t d\tau H(\tau)U(\tau, t')$$

sieht man, daß  $U(t, t')$  bei  $t = t_0$  stetig ist, daß sich also im Schrödingerbild beim plötzlichen Einschalten der Störung der Zustand zwischen  $t_0 - \epsilon$  und  $t_0 + \epsilon$  nicht merklich ändert. Diese Näherung ist gerechtfertigt, wenn  $\Delta t \ll \hbar/\Delta E$ , wobei  $\Delta E$  der typische Abstand zweier Energieniveaus ist. (Einschaltzeit klein gegen die typische Entwicklungszeit des Systems)

2. *Adiabatische Näherung*: sehr langsames Ansteigen von  $\alpha(t)$ .  
In diesem Fall kann man zeigen, daß die Zeitabhängigkeit des Zustandes  $|E_\alpha^n\rangle$  gegeben ist durch

$$|E_\alpha^n(t)\rangle = |E_{\alpha(t)}^n\rangle,$$

d.h. ein Eigenzustand von  $H_{\alpha(t_1)}$  zu einem Zeitpunkt  $t_1 \ll t_0$  bleibt Eigenzustand von  $H_{\alpha(t)}$  für alle  $t$ . Diese Näherung ist gut, wenn  $\Delta t \gg \hbar/\Delta E$  (oder  $\Delta E/\hbar \gg 1/\Delta t$ ) (Einschaltzeit groß gegen Relaxationszeit  $\hbar/\Delta E$ , Unmöglichkeit von Resonanzübergängen, interessante Ausnahmefälle bei Entartung und Überkreuzung der Niveaus.)

### 3.8 Quantenmechanik von Punktteilchen

Die bisherigen Axiome der Quantenmechanik gelten unabhängig vom konkret vorliegenden Quantensystem, beispielsweise auch für Quantenfeldtheorien. Auch Axiom V forderte nur die *Existenz* eines Hamiltonoperators, der die Zeitentwicklung bestimmt. Im konkreten Fall wird man natürlich seine genaue Gestalt kennen müssen. Wir werden unter VI ein weiteres allgemeines Axiom, die Zusammensetzung von Quantensystemen betreffend, kennenlernen. Hier formulieren wir nun ein Axiom zur Kennzeichnung von (spinlosen) Einteilchensystemen. Hierzu ist vor allem anzugeben, durch welche Messungen der Zustand eines solchen Systems eindeutig gekennzeichnet ist.

Axiom VII:

Die Orts- und Impulsoperatoren  $(Q_i)_{i=1,2,3}$  und  $(P_i)_{i=1,2,3}$  bilden je ein vollständiges System kommutierender Observablen, und es gelten die kanonischen Vertauschungsrelationen

$$[P_i, Q_j] = \frac{\hbar}{i} \delta_{ij}.$$

Für andere Quantensysteme muß Axiom VII natürlich durch ein anderes Axiom ersetzt werden. Um die Konsequenzen aus diesem Axiom zu sehen, betrachten wir insbesondere die *unitären Operatoren*

$$U(\vec{a}) = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{P}\vec{a}} \quad (\vec{a} \in \mathbb{R}^3, \quad \vec{P}\vec{a} = \sum P_i a_i).$$

Die folgende Diskussion erhebt keinen Anspruch auf mathematische Strenge. Es gilt

$$U(\vec{a})U(\vec{b}) = U(\vec{a} + \vec{b}).$$

Als Vertauschungsrelation mit  $Q_i$  finden wir sofort

$$[Q_i, U(\vec{a})] = a_i U(\vec{a}) \quad \text{oder} \quad U^\dagger(\vec{a}) Q_i U(\vec{a}) = Q_i + a_i.$$

Auf (uneigentliche) Eigenzustände  $|\vec{x}\rangle$  von  $\vec{Q}$ :  $\vec{Q}|\vec{x}\rangle = \vec{x}|\vec{x}\rangle$  wirkt  $U(\vec{a})$  wie folgt:

$$\vec{Q}U(\vec{a})|\vec{x}\rangle = [\vec{Q}, U(\vec{a})]|\vec{x}\rangle + U(\vec{a})\vec{Q}|\vec{x}\rangle = (\vec{x} + \vec{a})U(\vec{a})|\vec{x}\rangle.$$

Also ist  $U(\vec{a})|\vec{x}\rangle$  Eigenzustand von  $\vec{Q}$  zum Eigenwert  $\vec{x} + \vec{a}$ , und nach Festlegung einer physikalisch irrelevanten Phase kann man erreichen

$$(A) \quad U(\vec{a})|\vec{x}\rangle = |\vec{x} + \vec{a}\rangle.$$

$U(\vec{a})$  wirkt also als *Translationsoperator* um den Vektor  $\vec{a}$ . Gleichung (A) zeigt uns, daß das Spektrum von  $Q_i$  und analog  $P_i$  ganz  $\mathbb{R}$  ist, außerdem sieht man nun, wie  $U(\vec{a})$  und  $\vec{P}$  in der  $\vec{Q}$ -Darstellung wirken müssen:

$$(U(\vec{a})\psi_Q)(\vec{x}) = \langle \vec{x} | U(\vec{a}) | \psi \rangle = \langle U^\dagger(\vec{a}) \vec{x} | \psi \rangle = \langle U(-\vec{a}) \vec{x} | \psi \rangle = \langle \vec{x} - \vec{a} | \psi \rangle = \psi_Q(\vec{x} - \vec{a}),$$

woraus für kleine Transformationen um  $\delta\vec{a}$  ( $U(\delta\vec{a}) \approx \mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{a}\vec{P}$ ) folgt:

$$[(\mathbf{1} - \frac{i}{\hbar} \delta\vec{a}\vec{P})\psi_Q](\vec{x}) = \psi_Q(\vec{x}) - \delta\vec{a}\vec{\nabla}\psi_Q(\vec{x}),$$

also

$$(\vec{P}\psi_Q)(\vec{x}) = \frac{i}{\hbar} \vec{\nabla}\psi_Q(\vec{x}).$$

$\vec{P}$  muß also wirklich als Ableitungsoperator wirken.

(In

$$U(\vec{a})\psi(\vec{x}) = e^{(-\vec{a}\vec{\nabla})}\psi(\vec{x}) = \sum \frac{(-\vec{a}\vec{\nabla})^n}{n!} \psi(\vec{x}) = \psi(\vec{x} - \vec{a})$$

erkennen wir die Taylorsche Formel wieder.) Man sagt,  $\vec{P}$  ist die *infinitesimale Erzeugende von Translationen*. Die infinitesimale Erzeugende von Drehungen läßt sich ebenfalls identifizieren.

Wir arbeiten jetzt gleich in der  $\vec{Q}$ -Darstellung. Eine kleine Drehung  $\mathbf{1} + \delta R$  um den Winkel  $\delta\varphi$  um die durch den Ursprung gehende Achse  $\vec{n}$  führt den Ortsvektor  $\vec{x}$  über in

$$\vec{x} + \delta\vec{x} = \vec{x} + \delta R\vec{x} = \vec{x} + \delta\varphi\vec{n} \times \vec{x} := \vec{x} + \delta\vec{\varphi} \times \vec{x}.$$

Für einen Zustand in der  $\vec{Q}$ -Darstellung erhält man damit

$$\begin{aligned} (\delta R\psi_Q)(\vec{x}) &= \psi_Q(\vec{x} - \delta\vec{x}) - \psi_Q(\vec{x}) = -(\delta\vec{x}\vec{\nabla})\psi_Q(\vec{x}) = -(\delta\vec{\varphi} \times \vec{x})\vec{\nabla}\psi_Q(\vec{x}) \\ &= -\delta\vec{\varphi}(\vec{x} \times \vec{\nabla})\psi_Q(\vec{x}) = -\frac{i}{\hbar}\delta\vec{\varphi}(\vec{Q} \times \vec{P})\psi_Q(\vec{x}) = -\frac{i}{\hbar}\delta\vec{\varphi} \cdot \vec{M}\psi_Q(\vec{x}). \end{aligned}$$

Also erzeugt  $\vec{M} = \vec{Q} \times \vec{P}$  Drehungen um die Achse  $\frac{\vec{M}}{|\vec{M}|}$ .

### 3.9 Teilchen mit Spin

Sendet man einen impulselektrischen Elektronenstrahl durch ein inhomogenes Magnetfeld mit einem Gradienten in 3-Richtung, so beobachtet man (wenigstens im Prinzip) eine Aufspaltung des Strahls in zwei Komponenten. Durchläuft eine dieser beiden Komponenten ein weiteres Magnetfeld mit Gradienten in 3-Richtung, so spaltet sie nicht weiter auf; steht dagegen der Gradient des zweiten Feldes in 1-Richtung, so findet erneut eine Aufspaltung statt, entsprechendes gilt für 2-Richtung. Alle diese Richtungen 1,2,3 sind physikalisch äquivalent. Hieraus ersehen wir:

1. Der Zustand eines Elektrons ist nicht allein durch die Eigenwerte der drei Impulskomponenten  $P_1$ ,  $P_2$  und  $P_3$  gekennzeichnet. Es muß noch eine weitere mit  $\vec{P}$  kommutierende Observable  $s_3$  geben, deren Spektrum aus zwei Werten besteht.
2. Es muß weitere Observablen  $s_1$ ,  $s_2$  geben, die mit  $\vec{P}$  aber nicht mit  $s_3$  und nicht miteinander vertauschen und dasselbe Spektrum wie  $s_3$  haben.

Es gibt eine überwältigende Anzahl spektroskopischer und sonstiger Hinweise dafür, daß diese zusätzlichen Observablen, Spin genannt, Drehimpulscharakter haben, daß also gilt (bei richtiger Normierung)

$$(A) \quad [s_i, s_j] = i\varepsilon_{jkl}s_k.$$

Außerdem ist

$$(B) \quad [P_i, s_j] = [Q_i, s_j] = 0.$$

Die rein algebraisch ableitbaren Folgerungen aus den Vertauschungsrelationen (A) sind im Abschnitt 2.1 abgeleitet worden. Man kann simultane Eigenzustände  $|j, m\rangle$  konstruieren, so daß

$$(C) \quad \begin{aligned} \vec{s}^2|j, m\rangle &= j(j+1)|j, m\rangle, \\ s_3|j, m\rangle &= m|j, m\rangle, \\ s_{\pm}|j, m\rangle &= \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}|j, m \pm 1\rangle. \end{aligned}$$

( $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ ;  $m = -j, \dots, +j$  und  $s_{\pm} = s_1 \pm is_2$ .)

Aus der Zweifachheit der Aufspaltung beim Stern-Gerlach-Versuch folgert man dann, daß  $j = 1/2$  gelten muß, also  $m = \pm 1/2$ . (Es gibt auch Teilchen, die beim Stern-Gerlach-Versuch mehr als zweifache Aufspaltung zeigen, also höheren Spin als 1/2 haben.) Wir haben im Abschnitt 2 gesehen, daß *Bahndrehimpulse*, die Bewegungen von Massenpunkten im Raum beschreiben, ganzzahlig sein müssen. Der Spin eines Elektrons ist also ein dem Elektron

eigener drehimpulsartiger Freiheitsgrad, den man sich nicht durch eine Rotation von irgendwelchen Massen realisiert denken darf. Eine kleine Drehung  $\mathbf{1} + \delta R$  wirkt auf den Zustand eines Elektrons wie folgt:

$$\delta R|\psi\rangle = -i\delta\vec{\varphi}(\vec{L} + \vec{s})|\psi\rangle.$$

$\vec{J} = \vec{L} + \vec{s}$  heißt *Gesamtdrehimpuls*. Wegen (A) und (B) gilt  $[J_i, J_j] = i\varepsilon_{ijk}J_k$ . Aus (C) findet man die Matrixdarstellungen der Spinoperatoren:  $\langle j, m|s_i|j, m\rangle$  für alle zulässigen Werte von  $j$ . Für  $j = 1/2$  gilt  $s_i \hat{=} \frac{1}{2}\sigma_i$  mit den Pauli-Matrizen

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Es gilt  $\sigma_i\sigma_j = \delta_{ij}\mathbf{1} + i\varepsilon_{ijk}\sigma_k$ .

Für ein Elektron bilden  $(Q_1, Q_2, Q_3, s_3)$  ein vollständiges Orthonormalsystem kommutierender Observablen. Mit den (uneigentlichen) Eigenzuständen  $|\vec{x}, m\rangle$ , für welche  $\vec{Q}|\vec{x}, m\rangle = \vec{x}|\vec{x}, m\rangle$  und  $s_3|\vec{x}, m\rangle = m|\vec{x}, m\rangle$ , schreibt sich ein Zustand in der  $\vec{Q}, s_3$ -Darstellung  $\langle \vec{x}, m|\psi\rangle = \psi(\vec{x}, m)$  und das Skalarprodukt

$$\langle \varphi|\psi\rangle = \sum_m \int d^3x \langle \varphi|\vec{x}, m\rangle \langle \vec{x}, m|\psi\rangle = \sum_m \int d^3x \varphi^*(\vec{x}, m)\psi(\vec{x}, m).$$

Man kann die Zustände natürlich auch durch die zweikomponentigen Spalten

$$\begin{pmatrix} \psi_+(\vec{x}) \\ \psi_-(\vec{x}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi(\vec{x}, +\frac{1}{2}) \\ \psi(\vec{x}, -\frac{1}{2}) \end{pmatrix}$$

beschreiben. Die Observablen  $\vec{P}, \vec{Q}$  und  $\vec{s}$  schreiben sich dann

$$P_i \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{i}\nabla_i\psi_+ \\ \frac{\hbar}{i}\nabla_i\psi_- \end{pmatrix}; \quad Q_i \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_i\psi_+ \\ x_i\psi_- \end{pmatrix};$$

$$s_i \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} = \frac{1}{2}\sigma_i \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix}. \quad (\text{Matrixprodukt})$$

Als ein Argument für den Drehimpulscharakter des Spins behandeln wir den (normalen) *Zeemaneffekt*.

Die Hamiltonfunktion eines spinlosen Teilchens im zentralen elektrostatischen Feld und im homogenen Magnetfeld (mit Vektorpotential  $\vec{A}(\vec{Q}) = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{Q}$ ) ist

$$H_{\vec{B}} = \frac{1}{2m} \left( \vec{P} - \frac{e}{c}\vec{A} \right)^2 + e\Phi = \frac{1}{2m}\vec{P}^2 - \frac{e\hbar}{2mc}\vec{L} \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{2mc^2}\vec{A}^2 + e\Phi.$$

Der vorletzte diamagnetische Term wird im folgenden vernachlässigt.

$\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}$  heißt *Bohrsches Magneton*, es ist das zum Drehimpuls  $\hbar$  gehörige magnetische Moment. Wir legen, ohne an Allgemeinheit zu verlieren,  $\vec{B}$  in 3-Richtung. Die Eigenfunktionen zu  $\vec{B} = \vec{0}$ :  $\psi_{nlm}(\vec{x}) = f_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$  von  $H_{\vec{0}}$  zu Eigenwerten  $E_{nl}$  sind auch Eigenfunktionen von  $H_{\vec{B}}$  mit  $\vec{B} \neq 0$  und zwar zu Eigenwerten  $E_{nlm} = E_{nl} - \mu_0|\vec{B}|m$ .

Die  $(2l+1)$ -fach entarteten Niveaus spalten also in Anwesenheit des Magnetfeldes in  $2l+1$  äquidistante Niveaus auf. Insbesondere erwartet man im Grundzustand von wasserstoffartigen Atomen, der zu  $l=0$  gehört, keine Aufspaltung im Magnetfeld. In Wirklichkeit beobachtet man eine Aufspaltung in zwei Niveaus vom Abstand  $\Delta E_0 = -2\mu_0|\vec{B}|$ . Dies legt nahe, den Spin

des Elektrons als Drehimpulsvariable anzusehen, wobei dem Elektron der Eigendrehimpuls  $j = 1/2$ , jedoch ein magnetisches Moment  $2\mu_0$  (doppelt so groß wie zunächst zu erwarten) zuzuordnen ist. (Diese Größe des magnetischen Moments wird in der relativistischen Quantenmechanik verständlich, genauere Messungen ergeben übrigens noch kleine Abweichungen vom Zahlenwert 2, die sich erst als Effekt der Quantenelektrodynamik erklären lassen.) Die richtige Hamiltonfunktion eines Elektrons im wasserstoffartigen Atom in Anwesenheit eines homogenen Magnetfeldes ist dann

$$H_{\vec{B}} = \frac{\vec{P}^2}{2m} - \mu_0(\vec{L} + \vec{\sigma})\vec{B} + e\Phi,$$

wobei die Matrix  $\vec{\sigma}\vec{B} = \sum_i \sigma_i B_i \hat{=} 2\vec{s}\vec{B}$  durch Matrixmultiplikation auf  $\begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix}$  wirkt, und die anderen Operatoren auf die Komponenten von  $\begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix}$  anzuwenden sind.

### 3.10 Zusammensetzung quantenmechanischer Systeme

Es werde ein System  $S_1$  (z.B. ein Proton) durch einen Hilbertraum  $\mathcal{H}_1$  und Observable  $\{A\}$  in  $\mathcal{H}_1$  und ein System  $S_2$  (z.B. ein Elektron) durch einen Hilbertraum  $\mathcal{H}_2$  und Observable  $\{B\}$  beschrieben. Beide Systeme zusammen können natürlich auch als ein quantenmechanisches System  $S_{12}$  (z.B. Wasserstoffatom) aufgefaßt werden. Das führt zu der Frage, durch welchen Hilbertraum das zusammengesetzte System beschrieben wird, und welchen Observablen im größeren System die Observablen  $\{A\}$ ,  $\{B\}$  zuzuordnen sind. Als die richtige Konstruktion erweist sich das *Tensorprodukt*  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$  der Hilberträume  $\mathcal{H}_1$  und  $\mathcal{H}_2$ , das wie folgt definiert werden kann:

Für  $\varphi \in \mathcal{H}_1$  und  $\psi \in \mathcal{H}_2$  definiert man  $\varphi \otimes \psi \in L^*(\mathcal{H}_1 \times \mathcal{H}_2, \mathbb{C})$  als zweifach antilineare Form auf  $\mathcal{H}_1 \times \mathcal{H}_2$  durch

$$(\varphi \otimes \psi)(h_1, h_2) = \langle h_1 | \varphi \rangle \langle h_2 | \psi \rangle. \quad (h_1 \in \mathcal{H}_1, h_2 \in \mathcal{H}_2)$$

Es gilt  $(\alpha, \beta \in \mathbb{C})$

$$\begin{aligned} \varphi \otimes (\alpha\psi_1 + \beta\psi_2) &= \alpha\varphi \otimes \psi_1 + \beta\varphi \otimes \psi_2, \\ (\alpha\varphi_1 + \beta\varphi_2) \otimes \psi &= \alpha\varphi_1 \otimes \psi + \beta\varphi_2 \otimes \psi, \end{aligned}$$

aber i.a.  $\varphi \otimes \psi \neq \psi \otimes \varphi$  selbst für  $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_2$ .

Die Elemente der  $\varphi \otimes \psi$  spannen in  $L^*(\mathcal{H}_1 \times \mathcal{H}_2, \mathbb{C})$  einen Teilvektorraum auf, der durch das hermitesche Skalarprodukt  $\langle \varphi \otimes \psi | \varphi' \otimes \psi' \rangle \stackrel{\text{Def}}{=} \langle \varphi | \varphi' \rangle \langle \psi | \psi' \rangle$  ein Prähilbertraum wird und dessen Vervollständigung bezüglich dieses Skalarproduktes wir  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$  nennen wollen. In der Diracschen Schreibweise schreiben wir statt  $\varphi \otimes \psi : |\varphi\rangle|\psi\rangle$  oder  $|\varphi, \psi\rangle$  und für den entsprechenden Bra-Vektor  $\langle \psi | \langle \varphi |$ . Wenn  $\{|e_i\rangle\}$  und  $\{|f_j\rangle\}$  vollständige Orthonormalsysteme in  $\mathcal{H}_1$  bzw.  $\mathcal{H}_2$  sind, dann ist  $\{|e_i\rangle|f_j\rangle\}$  vollständiges Orthonormalsystem in  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ . Vektoren  $|\Psi\rangle \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$  von der Form  $|\Psi\rangle = |\varphi\rangle|\psi\rangle$  heißen *separierbar*. Im allgemeinen sind die Vektoren aus  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$  nicht separierbar, sondern nur (endliche oder unendliche) Linearkombinationen separierbarer Vektoren. Wenn  $A$  die Observable in  $\mathcal{H}_1$  und  $B$  Observable in  $\mathcal{H}_2$  ist, so definiert man die *separable Observable*  $A \otimes B$  in  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$  als den linearen Operator in  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ , der

$$A \otimes B |\varphi\rangle|\psi\rangle = A|\varphi\rangle B|\psi\rangle$$

erfüllt. Observable, die sich nur auf eines der beiden Systeme beziehen, sind von der Form  $A \otimes 1$  bzw.  $1 \otimes B$ , und es gilt natürlich  $[A \otimes 1, 1 \otimes B] = 0$ , d.h. Observable, die zu verschiedenen

Teilsystemen gehören, kommutieren. Es gibt natürlich auch nicht separierbare Observable. Für den Erwartungswert separierbarer Observablen in separierbaren Zuständen gilt

$$\langle \psi | \langle \varphi | A \otimes B | \varphi \rangle | \psi \rangle = \langle \varphi | A | \varphi \rangle \langle \psi | B | \psi \rangle,$$

also Faktorisierung. Das bedeutet, daß es in separierbaren Zuständen keine Korrelationen zwischen dem Meßwert von  $A$  und  $B$  gibt. Das Superpositionsprinzip verlangt nun auch die Existenz nicht separierbarer Zustände in zusammengesetzten Systemen, für die die Erwartungswerte separierbarer Observablen nicht mehr faktorisieren. Also gibt es als typisch quantenmechanischen Effekt Korrelationen zwischen den Meßwerten von Teilsystemen, und zwar auch, wenn zwischen den Teilsystemen keine Wechselwirkung besteht.

Mehrfache Tensorprodukte, die der Zusammenfassung mehrerer Systeme zu einem System entsprechen, lassen sich ganz analog definieren. Es gibt natürlich auch Isomorphismen

$$\mathcal{H}_1 \otimes (\mathcal{H}_2 \otimes \mathcal{H}_3) \cong (\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2) \otimes \mathcal{H}_3$$

und

$$\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \cong \mathcal{H}_2 \otimes \mathcal{H}_1,$$

d.h. auf Art und Reihenfolge der Zusammenfassung kommt es nicht an. Als Beispiel behandeln wir ein System von zwei (unterschiedlichen) Punktteilchen mit Spins  $j_1$  und  $j_2$  etwas genauer. In den Hilberträumen  $\mathcal{H}_1$  und  $\mathcal{H}_2$  sind  $(\vec{Q}_1, S_3^{(1)})$  und  $(\vec{Q}_2, S_3^{(2)})$  vollständige Systeme kommutierender Observablen und  $\{|\vec{x}_1, m_1\rangle\}$  bzw.  $\{|\vec{x}_2, m_2\rangle\}$  die entsprechenden Basen von  $\mathcal{H}_1$  und  $\mathcal{H}_2$ . Dann bilden

$$(\vec{Q}_1 \otimes 1, 1 \otimes \vec{Q}_2, S_3^{(1)} \otimes 1, 1 \otimes S_3^{(2)})$$

ein vollständiges System kommutierender Observablen in  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$  und

$$\{|\vec{x}_1, m_1\rangle |\vec{x}_2, m_2\rangle\} \stackrel{\text{Def}}{=} \{|\vec{x}_1, m_1; \vec{x}_2, m_2\rangle\}$$

ist Basis von  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ . In der  $\vec{Q}_1, \vec{Q}_2, S_3^{(1)}, S_3^{(2)}$ -Darstellung ist dann ein Vektor  $\Psi \in \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$  dargestellt durch  $L^2(\mathbb{R}^6)$ -Funktionen

$$\langle \vec{x}_1, m_1; \vec{x}_2, m_2 | \Psi \rangle = \Psi(\vec{x}_1, m_1; \vec{x}_2, m_2).$$

(Insbesondere ist für separierbare Zustände  $\langle \vec{x}_1, m_1; \vec{x}_2, m_2 | \langle \varphi | \psi \rangle \rangle = \varphi(\vec{x}_1, m_1) \psi(\vec{x}_2, m_2)$ ). In dieser Darstellung gilt:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \Psi \rangle &= \sum_{m_1, m_2} \int d^3 x_1 \int d^3 x_2 \langle \Phi | \vec{x}_1, m_1; \vec{x}_2, m_2 \rangle \langle \vec{x}_1, m_1; \vec{x}_2, m_2 | \Psi \rangle \\ &= \sum_{m_1, m_2} \int d^3 x_1 \int d^3 x_2 \Phi^*(\vec{x}_1, m_1; \vec{x}_2, m_2) \Psi(\vec{x}_1, m_1; \vec{x}_2, m_2) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} [(\vec{Q}_1 \otimes 1) \Psi](\vec{x}_1, m_1; \vec{x}_2, m_2) &= \vec{x}_1 \Psi(\vec{x}_1, m_1; \vec{x}_2, m_2) \\ [(1 \otimes \vec{Q}_2) \Psi](\vec{x}_1, m_1; \vec{x}_2, m_2) &= \vec{x}_2 \Psi(\vec{x}_1, m_1; \vec{x}_2, m_2) \\ [(\vec{P}_1 \otimes 1) \Psi](\vec{x}_1, m_1; \vec{x}_2, m_2) &= \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{x}_1} \Psi(\vec{x}_1, m_1; \vec{x}_2, m_2) \\ &\vdots \\ [(\vec{S}_1 \otimes 1) \Psi](\vec{x}_1, m_1; \vec{x}_2, m_2) &= \sum_{m'_1} (\vec{S}_1)_{m_1 m'_1} \Psi(\vec{x}_1, m_1; \vec{x}_2, m_2) \end{aligned}$$

Statt  $A \otimes 1$  werden wir auch oft einfach  $A$  schreiben, wenn keine Verwechslung möglich ist. Man hätte natürlich auch andere vollständige Systeme von Observablen in  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$  und damit andere Darstellungen wählen können, z.B.

$$(\vec{P}_1, S_3^{(1)}, \vec{P}_2, S_3^{(2)}) \quad \text{oder} \quad (\vec{P}_1, S_3^{(1)}, \vec{Q}_2, S_3^{(2)}) \quad \dots$$

### 3.11 Systeme ununterscheidbarer Teilchen

Ununterscheidbare Teilchen sind Teilchen, die sich in allen physikalischen Eigenschaften gleichen. In diesem Sinne sind zum Beispiel alle Elektronen voneinander ununterscheidbar. Die praktische Schwierigkeit, ununterscheidbare Teilchen in der klassischen Mechanik durch genaue Beobachtung ihrer Bahnen auseinanderzuhalten, wird in der Quantenmechanik, in der eine genaue Definition von Teilchenbahnen nicht gegeben werden kann, zu einer prinzipiellen Unmöglichkeit. Dieser Tatsache ist bei der quantenmechanischen Beschreibung von Mehrteilchensystemen Rechnung zu tragen. Der Einfachheit halber diskutieren wir zunächst ein System von zwei ununterscheidbaren Teilchen.

Nach den Ergebnissen des vorangegangenen Abschnittes werden die Zustände eines solchen Systems in einem Hilbertraum  $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}$  liegen. Wir definieren einen Permutationsoperator

$$\pi_{12} : \mathcal{H} \otimes \mathcal{H} \longrightarrow \mathcal{H} \otimes \mathcal{H},$$

der auf separierbaren Zuständen wie folgt wirkt:

$$\pi_{12}|\varphi\rangle|\psi\rangle = |\psi\rangle|\varphi\rangle.$$

Dann gilt:

$$\|\pi_{12}\| = 1, \quad \pi_{12}^2 = 1, \quad \pi_{12} = \pi_{12}^\dagger.$$

$\pi_{12}$  ist also selbstadjungiert und unitär. Wegen der Ununterscheidbarkeit der beiden Teilchen sollten alle Observablen  $O$  des Zweiteilchensystems mit  $\pi_{12}$  vertauschen. Wegen  $\pi_{12}A \otimes 1 = 1 \otimes A\pi_{12}$  bedeutet dies, daß alle Observablen symmetrisch in den auf die einzelnen Teilchen bezüglichen Observablen sein müssen.

Die möglichen Eigenwerte  $\pi_{12}$  sind  $\pm 1$ , und wegen

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{2}(1 + \pi_{12})|\Psi\rangle + \frac{1}{2}(1 - \pi_{12})|\Psi\rangle$$

für alle  $\Psi \in \mathcal{H} \otimes \mathcal{H}$  spaltet also  $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H}$  in eine direkte orthogonale Summe von zwei Teilräumen  $\mathcal{H} \otimes_S \mathcal{H}$  und  $\mathcal{H} \otimes_A \mathcal{H}$  zu den Eigenwerten  $\pm 1$  von  $\pi_{12}$  auf

$$\mathcal{H} \otimes \mathcal{H} = \mathcal{H} \otimes_S \mathcal{H} \oplus \mathcal{H} \otimes_A \mathcal{H}.$$

Die Vektoren in den beiden Teilräumen heißen *symmetrisch* bzw. *antisymmetrisch*. Alle Observablen und auch der Zeitentwicklungsoperator müssen, da sie mit  $\pi_{12}$  vertauschen, symmetrische in symmetrische und antisymmetrische in antisymmetrische Zustände überführen. Die beiden möglichen Sorten von Zuständen können also in keiner Weise miteinander kommunizieren. Die Projektionsoperatoren  $P_\Psi = |\Psi\rangle\langle\Psi|$  müssen für alle physikalisch realisierbaren Zustände  $\Psi$  Observable sein, also mit  $\pi_{12}$  kommutieren. Das bedeutet

$$P_\Psi \pi_{12}|\Psi\rangle = \pi_{12} P_\Psi |\Psi\rangle = \pi_{12} |\Psi\rangle, \quad \text{also} \quad \pi_{12} |\Psi\rangle = \pm |\Psi\rangle.$$

Somit ist jeder physikalische Zustand Eigenzustand zu  $\pi_{12}$ . Wenn wir für alle physikalischen Zustände uneingeschränkte lineare Superponierbarkeit gewährleisten wollen, so müssen sie

alle in demselben Eigenraum zu  $\pi_{12}$  liegen, und zur Beschreibung zweier identischer Teilchen kommt nur  $\mathcal{H} \otimes_S \mathcal{H}$  oder  $\mathcal{H} \otimes_A \mathcal{H}$  in Frage. Welcher der beiden Räume der richtige ist, wird durch das Experiment entschieden. Der Fall mehrerer identischer Teilchen läßt sich analog behandeln. Man führt Transpositionsooperatoren  $\pi_{ij}$  ein, die Teilchen  $i$  mit Teilchen  $j$  vertauschen. Unter denselben Voraussetzungen wie oben zeigt man, daß entweder alle physikalischen Vektoren  $\pi_{ij}|\Psi\rangle = |\Psi\rangle$  für alle  $i, j$  oder alle physikalischen Vektoren  $\pi_{ij}|\Psi\rangle = -|\Psi\rangle$  erfüllen. Somit ist genau eine der beiden folgenden Möglichkeiten realisiert:

- Alle Zustandsvektoren bleiben bei allen Permutationen der Teilchen ungeändert. Solche Zustandsvektoren heißen *total symmetrisch*.
- Alle Zustandsvektoren ändern ihr Vorzeichen bei ungeraden Permutationen der Teilchen und bleiben ungeändert bei geraden Permutationen. Solche Vektoren heißen *total antisymmetrisch*.

Welche Möglichkeit auftritt, regelt das der Erfahrung entnommene

Axiom VI:

Zusammengesetzte Systeme werden durch Tensorprodukte der zu den einzelnen Komponenten gehörigen Hilberträume beschrieben. Insbesondere beschreibt man ein System von  $N$  Teilchen durch:

$\bigotimes_{i=1}^N \mathcal{H}_i$  wenn die Teilchen unterscheidbar sind.

$\bigotimes_{i=1}^N \mathcal{H}_i$  das symmetrische Tensorprodukt, wenn die Teilchen ununterscheidbar sind und ganzzahligen Spin haben (*Bosonen*).

$\bigotimes_{i=1}^N \mathcal{H}_i$  das antisymmetrische Tensorprodukt, wenn die Teilchen ununterscheidbar sind und halbzahligen Spin haben (*Fermionen*).

Diese Zuordnung von Antisymmetrie und Symmetrie zu halb- und ganzzahligem Spin läßt sich im Rahmen der Quantenmechanik nicht vollständig begründen. Sie folgt in der Quantenfeldtheorie aus allgemeineren Annahmen. Die umgekehrte Zuordnung würde jedenfalls zu Widersprüchen führen, wenn man Teilchen betrachtete, die aus einer geraden Anzahl von Teilchen mit halbzahligen Spin zusammengesetzt sind.

Es sei  $\{|\nu\rangle\}$  eine ONB von  $\mathcal{H}$ , dann ist

$\{|\nu_1\rangle|\nu_2\rangle \dots |\nu_N\rangle\}$  ONB von  $\bigotimes_{i=1}^N \mathcal{H}_i$ ,

$$\{\mathcal{A}|\nu_1\rangle|\nu_2\rangle \dots |\nu_N\rangle\} := \left\{ \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} \varepsilon(\pi) |\nu_{\pi(1)}\rangle \dots |\nu_{\pi(N)}\rangle \right\}$$

ONB des antisymmetrisierten Tensorproduktes  $\bigotimes_A \mathcal{H}_i$ ,

$$\{\mathcal{S}|\nu_1\rangle|\nu_2\rangle \dots |\nu_N\rangle\} := \left\{ \frac{1}{\sqrt{N! \prod_{\nu} n_{\nu}!}} \sum_{\pi} |\nu_{\pi(1)}\rangle \dots |\nu_{\pi(N)}\rangle \right\}$$

ONB des symmetrisierten Tensorproduktes  $\bigotimes_S \mathcal{H}_i$ .

Hierbei bedeutet  $\sum_{\pi}$  die über alle Permutationen der Zahlen  $1, \dots, N$ ;  $\varepsilon(\pi)$  ist das *Signum* der Permutation  $\pi$ , definiert durch

$$\varepsilon(\pi) = \begin{cases} +1 & \text{für } \pi \text{ gerade} \\ -1 & \text{für } \pi \text{ ungerade.} \end{cases}$$

$n_{\nu}$  ist die *Besetzungszahl* des Niveaus  $\nu$ . Sie gibt an, wie oft der Zustand  $\nu$  in dem Produkt  $|\nu_1\rangle \dots |\nu_N\rangle$  vorkommt. Offenbar ist  $\sum_{\nu} n_{\nu} = N$ . Die Projektionsoperatoren  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{S}$  heißen *Antisymmetrisator* und *Symmetrisator*, sie machen aus einem beliebigen Zustand in  $\otimes \mathcal{H}$  einen total antisymmetrischen bzw. total symmetrischen. Die Basisvektoren  $\mathcal{A}|\nu_1\rangle \dots |\nu_N\rangle$  und  $\mathcal{S}|\nu_1\rangle \dots |\nu_N\rangle$  sind durch die Folgen der  $\{n_{\nu}\}$  der Besetzungszahlen bereits vollständig bestimmt. Im Bose-Fall gilt offenbar  $n_{\nu} = 1, 2, 3, \dots$ , während im Fermi-Fall  $n_{\nu} = 0$  oder  $1$  gelten muß, da jeder Zustand  $|\nu\rangle$  in einem nicht verschwindenden antisymmetrischen Produkt höchstens einmal vorkommen darf. Dies ist der Ausdruck des sogenannten *Pauliprinzips*: „In einem System identischer Fermionen ist jeder Einteilchenzustand höchstens einmal besetzt.“ In der praktischen Anwendung wird man möglichst lange mit unsymmetrisierten Zuständen aus  $\otimes \mathcal{H}$  rechnen und die nötige Symmetrisierung erst am Ende vornehmen, was möglich ist, da alle Observablen mit  $\mathcal{A}$  und  $\mathcal{S}$  vertauschen. Bezüglich der oben angegebenen Basen sind die symmetrischen bzw. antisymmetrischen Zustände durch die symmetrischen und antisymmetrischen Funktionen

$$\begin{aligned} \Psi_S(\nu_1, \dots, \nu_N) &= \frac{1}{\sqrt{N! \prod_{n_{\nu} \neq 0} n_{\nu}!}} \sum_{\pi} \langle \nu_{\pi(1)} \dots \nu_{\pi(N)} | \Psi \rangle, \\ \Psi_A(\nu_1, \dots, \nu_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} \varepsilon(\pi) \langle \nu_{\pi(1)} \dots \nu_{\pi(N)} | \Psi \rangle \end{aligned}$$

gegeben. Der Index  $\nu_i$  kann z.B.  $(\vec{x}_i, m_i)$ , also Ort und Spinkomponente bezeichnen. Für einen separierbaren Zustand  $|\Psi\rangle = |\varphi_1\rangle \dots |\varphi_N\rangle$  nimmt die antisymmetrisierte Funktion  $\Psi_A$  die Gestalt

$$\begin{aligned} \Psi_A(\nu_1, \dots, \nu_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi} \varepsilon(\pi) \varphi_1(\nu_{\pi(1)}) \dots \varphi_N(\nu_{\pi(N)}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \varphi_1(\nu_1) & \dots & \varphi_1(\nu_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(\nu_1) & \dots & \varphi_N(\nu_N) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

an ( $\varphi_i(\nu_k) = \langle \nu_k | \varphi_i \rangle$ ). Derartige Wellenfunktionen heißen *Slaterdeterminanten*. Jede antisymmetrische Wellenfunktion ist (endliche oder unendliche) Linearkombination von Slaterdeterminanten.

Die Abzählung der möglichen Zustände und damit das statistische Verhalten von Vielteilchensystemen hängt ganz entscheidend vom Symmetriecharakter der Zustände ab. Man spricht von *Fermistatistik* und *Bosestatistik* für Teilchen mit halbzahligen bzw. ganzzahligen Spin. Phänomene wie Bose-Einstein Kondensation eines Bosonengases und Supraflüssigkeit  $^4\text{He}$  rühren von der Bosestatistik der entsprechenden Teilchen her, was man im Falle der Suprafluidität besonders schön am ganz andersartigen Verhalten von  $^3\text{He}$  (Fermion) sieht. Andere Erscheinungen haben im Boseverhalten von sogenannten Quasiteilchen ihre Ursache, wie z.B. das Verhalten der spezifischen Wärme von Festkörpern bei niedrigen Temperaturen (Phononen), Supraleitfähigkeit (Cooper-Paare), Supraflüssigkeit von  $^3\text{He}$  (tritt bei etwa tausendmal

tieferer Temperatur auf als bei  ${}^4\text{He}$ ), bei denen Boseartige Quasiteilchen suprafluides Verhalten zeigen. Auf der anderen Seite ist die Zustandsgleichung sehr dichter Materie weitestgehend von der Fermistatistik bestimmt.

Wir betrachten nun die Auswirkungen des Symmetriecharakters der Wellenfunktion an einigen Systemen von zwei ununterscheidbaren Teilchen. Die Ortsraumwellenfunktion

$$\Psi(\vec{x}_1, m_1; \vec{x}_2, m_2)$$

wird symmetrisiert oder antisymmetrisiert zu

$$\Psi_A^S(\vec{x}_1, m_1; \vec{x}_2, m_2) = (1 \pm \pi_{12})\Psi(\vec{x}_1, m_1; \vec{x}_2, m_2) = \Psi(\vec{x}_1, m_1; \vec{x}_2, m_2) \pm \Psi(\vec{x}_2, m_2; \vec{x}_1, m_1).$$

Der Vertauschungsoperator  $\pi_{12}$  läßt sich als Produkt schreiben:

$$\pi_{12} = \pi_{12}^S \circ \pi_{12}^Q = \pi_{12}^Q \circ \pi_{12}^S,$$

wobei  $\pi_{12}^Q$  die Orts- und  $\pi_{12}^S$  die Spinkoordinaten vertauscht. Wegen

$$1 + \pi_{12} = \frac{1}{2}(1 + \pi_{12}^Q)(1 + \pi_{12}^S) + \frac{1}{2}(1 - \pi_{12}^Q)(1 - \pi_{12}^S)$$

und

$$1 - \pi_{12} = \frac{1}{2}(1 + \pi_{12}^Q)(1 - \pi_{12}^S) + \frac{1}{2}(1 - \pi_{12}^Q)(1 + \pi_{12}^S)$$

läßt sich jede total symmetrische Wellenfunktion zerlegen in eine in Ort und Spin symmetrische und eine in Ort und Spin antisymmetrische. Ebenso ist jede total antisymmetrische Wellenfunktion zerlegbar in eine spinsymmetrische und ortssymmetrische und eine spinantisymmetrische und ortssymmetrische. Die Ortsabhängigkeit der Wellenfunktion beschreibt man am besten in Schwerpunkts- und Relativkoordinaten  $\vec{X} = \frac{1}{2}(\vec{x}_1 + \vec{x}_2)$ ,  $\vec{x} = \vec{x}_1 - \vec{x}_2$ . Dann läßt  $\pi_{12}^Q \vec{X}$  fest und ändert das Vorzeichen von  $\vec{x}$ , so daß die ortssymmetrische Wellenfunktion in  $\vec{x}$  gerade und die ortssymmetrische Wellenfunktion in  $\vec{x}$  ungerade sein muß. Bei der Zerlegung nach Relativdrehimpulsen bedeutet dies, daß in der ortssymmetrischen Funktion nur gerade Drehimpulse und in der ortssymmetrischen Wellenfunktion nur ungerade Drehimpulse auftreten dürfen.

Was den Spinanteil der Gesamtwellenfunktion betrifft, so gibt es für Spin  $s = \frac{1}{2}$ , den besonders wichtigen Fall, daß es genau drei linear unabhängige spinsymmetrische Kombinationen, sogenannte *Tripletwellenfunktion* und eine spinantisymmetrische Wellenfunktion, die *Singulettwellenfunktion*. Wir werden später sehen, daß diese beiden Möglichkeiten dem Gesamtspin  $S = 1$  bzw.  $S = 0$  entsprechen. Zusammengefaßt gilt für ein System von zwei identischen Fermionen:

- Spintriplett gehört zu ungeradem Bahndrehimpuls
- Spinsingulett gehört zu geradem Bahndrehimpuls

Zur Diskussion der Streuung zweier identischer Teilchen aneinander ist die Wellenfunktion in der Relativkoordinate  $\vec{x}$  mit dem asymptotischen Verhalten

$$\psi(\vec{x}) \underset{|\vec{x}| \rightarrow \infty}{\sim} e^{i\vec{k}\vec{x}} + f(\theta) \frac{e^{i\vec{k}\vec{x}}}{|\vec{x}|},$$

die für unterscheidbare Teilchen den Wirkungsquerschnitt im Schwerpunktsystem liefert, noch zu symmetrisieren:

$$\Psi_A^s(\vec{x}) \underset{|\vec{x}| \rightarrow \infty}{\sim} (e^{i\vec{k}\vec{x}} \pm e^{-i\vec{k}\vec{x}}) + (f(\theta) \pm f(\pi - \theta)) \frac{e^{i\vec{k}\vec{x}}}{|\vec{x}|}.$$

Das ergibt

$$\frac{d\sigma^s}{d\Omega} = |f(\theta) \pm f(\pi - \theta)|^2.$$

Für die Streuung zweier unpolarisierter Teilchen mit  $s = \frac{1}{2}$  und spinunabhängiger Wechselwirkung ist über alle Einstellungen der Spins vor der Streuung zu mitteln und über alle Spinstellungen nach der Streuung zu summieren, und man findet, da der Triplettzustand das dreifache Gewicht des Singulettzustand hat,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{3}{4}|f(\theta) - f(\pi - \theta)|^2 + \frac{1}{4}|f(\theta) + f(\pi - \theta)|^2.$$

Das Wasserstoffmolekül  $H_2$  ist ein System von zwei Protonen und zwei Elektronen. Die Wellenfunktion des Gesamtsystems muß in den Protonkoordinaten (Spin+Ort) antisymmetrisch sein. Übergänge zwischen Spin-Triplett und -Singulettzuständen sind äußerst selten wegen der Schwäche der spinabhängigen Wechselwirkungen. (Spontane Spinumklapp Übergänge können allerdings im Weltraum, in dem wegen der geringeren Teilchenzahldichte Stoßübergänge unterdrückt sind, als äußerst scharfe 21cm-Linie beobachtet werden.) I.a. sind Triplett- und Singulettssysteme fast gänzlich voneinander entkoppelt (Ortho- und Parawasserstoff). Da zum Triplettssystem ungerade Bahndrehimpulse des Zweiprotonensystems gehören, ist es für das Wasserstoffmolekül im Triplettzustand auch bei niedrigen Temperaturen sehr schwer, den Rotationsgrundzustand  $l = 0$  zu erreichen. Das macht sich in einer Anomalie der spezifischen Wärme von Wasserstoff bemerkbar. Diese Anomalie tritt, wie zu erwarten, nicht beim Wasserstoff-Deuteriummolekül HD auf.

Das Heliumatom besteht aus einem Heliumkern und zwei Elektronen und wird (bei Vernachlässigung der Kernbewegung und relativistischer Effekte) durch den Hamiltonoperator

$$H = \frac{\vec{P}_1^2}{2m} + \frac{\vec{P}_2^2}{2m} - 2e^2 \left( \frac{1}{|\vec{Q}_1|} + \frac{1}{|\vec{Q}_2|} \right) + \frac{e^2}{|\vec{Q}_1 - \vec{Q}_2|}$$

beschrieben. Wenn man, um einen groben Überblick zu gewinnen, auch noch die gegenseitige Abstoßung der Elektronen vernachlässigt, so daß diese voneinander völlig unabhängig werden, so erhält man Energiestufen

$$E_{n_1 n_2} = -\frac{m}{2} \left( \frac{2e^2}{\hbar} \right)^2 \left( \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right),$$

die sich aus Wasserstoffniveaus berechnen. Niveaus mit  $n_1 \geq 2$  und  $n_2 \geq 2$  liegen bereits im Kontinuum, also sind die Bindungsenergien näherungsweise durch eine Hauptquantenzahl

$$n = (l + \nu + 1) \quad \text{und} \quad E_n = -\frac{m}{2} \left( \frac{2e^2}{\hbar} \right)^2 \left( 1 + \frac{1}{n^2} \right)$$

gegeben.

Wieder beobachtet man ein Zerfallen der Energieniveaus in ein Triplettssystem (Orthohelium) und ein Singulettssystem (Parahelium), die nicht miteinander kombinieren. Bei genauerer Betrachtung liegen übrigens bei gleicher Hauptquantenzahl die  $s$ -Niveaus ( $l = 0$ ) tiefer als die  $p$ -Niveaus ( $l = 1$ ), da die  $s$ -Wellenfunktion näher an den Kern heranreicht und die Coulombkraft des Kerns in größerer Entfernung durch das andere Elektron teilweise abgeschirmt wird. Außerdem liegen die Spin-Triplett-niveaus etwas unter den entsprechenden Singulett-niveaus (Hundsche Regel), weil bei räumlich antisymmetrischen Elektronenwellenfunktionen die Coulombabstoßung der Elektronen, welche die Energie anhebt, weniger wirksam ist. Ein Atom mit  $Z$  Elektronen ist durch den Hamiltonoperator

$$H = \sum_{i=1}^Z \left( \frac{\vec{P}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\vec{Q}_i|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{Q}_i - \vec{Q}_j|}$$

zu beschreiben. Dieser Hamiltonoperator ist für eine vollständige Behandlung zu kompliziert. In der *Zentralfeldnäherung* ersetzt man die gesamte Wechselwirkung eines Elektrons mit dem Kern und den übrigen Elektronen durch ein effektives Zentralpotential  $V(\vec{Q}) = -e^2 Z(|\vec{Q}|)/|\vec{Q}|$ , wobei die effektive Ladung  $Z(|\vec{Q}|)$

$$Z(0) = Z \quad \text{und} \quad Z(\infty) = 1$$

erfüllt und die Abschirmung des Potentials durch die übrigen Elektronen berücksichtigt. Man rechnet dann näherungsweise mit dem Hamiltonoperator

$$H' = \sum_{i=1}^Z \left( \frac{\vec{P}_i^2}{2m} + V(\vec{Q}_i) \right) = \sum_i \tilde{H}_i.$$

Wir werden später Verfahren kennenlernen, ein bestes effektives Potential  $V$  zu bestimmen und die Differenz  $H - H'$  als Störung zu behandeln. Die Einteilchenhamiltonoperatoren

$$\tilde{H} = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(\vec{Q})$$

seien durch  $|\varphi_r\rangle$  diagonalisiert:  $\tilde{H}|\varphi_r\rangle = E_r|\varphi_r\rangle$ . Es zeigt sich, daß sich die Eigenwerte  $E_r$ , die in Analogie zum Wasserstoffatom mit

$$E_{nlm\mu} \quad (n = 1, 2, \dots; l = 0, \dots, n-1; m = -l, \dots, +l; \mu = \pm 1/2)$$

indiziert werden, in Gruppen von miteinander entarteten oder nahe beieinander liegenden „Schalen“ ordnen.

Die Eigenzustände von  $H$  sind dann als Slaterdeterminanten der Einteilcheneigenzustände schreibbar, die zugehörige Energie ist die Summe der Einteilchenenergien der Zustände, die in der Slaterdeterminante vorkommen.

Den Grundzustand erhält man, indem man die Slaterdeterminante mit dem  $Z$  zu den niedrigsten Einteilchenenergien gehörigen Einteilchenzuständen bildet. Die folgende Tabelle gibt die Schalen mit Zahl und Art der in ihnen enthaltenen Niveaus nach wachsender Energie geordnet an. Da die chemischen Eigenschaften eines Elements fast gänzlich durch die in den obersten Niveaus befindlichen Elektronen bestimmt werden, gibt sie zugleich eine quantenmechanische Deutung des periodischen Systems der Elemente.

Schale	Zustände	Anzahl	Periode
K	1s	2	1.Periode
L	2s,2p	8	2.Periode
M	3s,3p	8	3.Periode
N	4s,3d,4p	8+10	4.Periode, 1.Nebenperiode
O	5s,4d,4p	8+10	5.Periode, 2.Nebenperiode
P	6s,4f,5d,6p	8+10+14	6.Periode, 3.Nebenperiode, Seltene Erden
Q	7s,5f (6d,7p)	8+10+14	7.Periode, 4.Nebenperiode, Aktinoide

Im Zentralfeldmodell ist der Zustand eines  $Z$ -Elektronenatoms durch seine *Konfiguration* gegeben, also der Angabe der Besetzungszahlen der einzelnen Einteilchenniveaus. Der Grundzustand des Kohlenstoffatoms ( $Z = 6$ ) hat beispielsweise die Konfiguration  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$  (Je zwei 1s-, 2s- und 2p-Elektronen).