

Hinweise und Formeln
zur Vorlesung
Quantenmechanik II
Prof. Dr. H. Römer

23. April 2009

Inhaltsverzeichnis

1	Symmetrien und Invarianzen	3
1.1	Vorbemerkungen	3
1.2	Symmetrietransformationen quantenmechanischer Systeme	3
1.3	Transformationsverhalten für Wellenfunktionen und Observable	5
1.4	Translationen	7
1.5	Drehungen (spinlose Teilchen)	8
1.6	Lineare Darstellung von Gruppen	9
1.7	Unitäre Darstellungen der Drehgruppe	11
1.8	Tensorprodukte von Darstellungen der Drehgruppe	15
1.9	Isospininvarianz	18
1.10	Parität	18
1.11	Bewegungsumkehr (Zeitumkehr)	20
2	Zeitunabhängige Störungstheorie	22
2.1	Störung eines entarteten Eigenzustandes	22
2.2	Störungstheorie von Atomhüllen	24
2.3	Atome im statischen äußeren Magnetfeld	28
2.4	Hyperfeinstruktur	32
2.5	Variationsverfahren	32
2.6	Hartree-Fock-Verfahren	35
2.7	Born-Oppenheimer-Näherung für Moleküle	37
3	Zeitabhängige Störungstheorie und Strahlung	40
3.1	Wiederholung zum Wechselwirkungsbild	40
3.2	Störung durch eine ebene Lichtwelle	41
4	Streutheorie	44
4.1	Møller-Operatoren	44
4.2	S-Matrix	46
4.3	Lippmann-Schwinger-Gleichung	47
4.4	Übergangswahrscheinlichkeiten und T-Matrix	50
4.5	S-Matrix und Streuphasen	50
4.6	DWBA	51
4.7	Inelastische Streuung und Streuung komplexer Systeme (allgemeines)	52

1 Symmetrien und Invarianzen

1.1 Vorbemerkungen

1. *Symmetrietransformationen* eines physikalischen Systems sind im allgemeinsten Sinne umkehrbar eindeutige Abbildungen T , die jedem Zustand $z \in Z$ des Systems einen anderen transformierten Zustand $T(z)$ zuordnen. Beispiele: Translationen, Drehungen, Spiegelungen, Vertauschungen von Teilchen. Eine Symmetrietransformation heißt *Invarianztransformation*, wenn die Zustände z und $T(z)$ für alle z physikalisch gleichwertig sind. In sehr vielen Fällen bilden Symmetrietransformationen oder Invarianztransformationen eine *Gruppe* im folgenden Sinne:

Sei G eine Gruppe (etwa Translationsgruppe), dann gehört zu jedem $g \in G$ eine Symmetrietransformation

$$T(g) : M \rightarrow M,$$

so daß

$$(A) \quad (i) \quad T(e) = id; \quad (ii) \quad T(gh) = T(g) \cdot T(h) \quad \forall g, h \in G \quad (,,Kovarianz")$$

$$\text{oder} \quad (ii)' \quad T(gh) = T(h) \cdot T(g) \quad \forall g, h \in G \quad (,,Kontravarianz")$$

Symmetrie- und Invarianzgruppen können kontinuierlich oder diskret sein.

2. Wir sind bei der Definition von Symmetrietransformationen bisher vom sog. *aktiven* Standpunkt ausgegangen, indem wir uns den Zustand z durch Anwendung von T zu $T(z)$ verändert dachten. Diese Transformation ist nicht immer praktikierbar, und es kann zweckmäßiger sein, den *passiven* Standpunkt einzunehmen. In diesem Falle führt man zur Beschreibung der Zustände ein Koordinatensystem ein und fragt sich, wie sich die Koordinaten desselben Zustandes ändern, wenn man von einem Koordinatensystem zu einem transformierten Koordinatensystem übergeht.

Beispiel: Rotationen in $\mathbb{R}^3$ (Orthonormalbasis $\{\vec{e}_i\}$). Transformierte Basis: $T\vec{e}_i = \vec{e}_j R_{ji}$ (Summenkonvention!). Punkt: $\vec{x} = \vec{e}_j \xi_j$.

$$\begin{aligned} \text{aktiv:} \quad \vec{x}' &= T\vec{x} = \vec{e}_j R_{ji} \xi'_i = \vec{e}_j \xi'_j \Rightarrow \xi'_i = R_{ij} \xi_j, \\ \text{passiv:} \quad \vec{x} &= \vec{e}_i \xi_i = T\vec{e}_i \bar{\xi}_i = \vec{e}_j R_{ji} \bar{\xi}_i \Rightarrow \bar{\xi}_i = R_{ij}^{-1} \xi_j. \end{aligned}$$

Im aktiven Fall transformieren sich die Koordinaten kovariant:

$$\xi''_i = S_{ik} \xi'_k = S_{ik} R_{kj} \xi_j = (SR)_{ij} \xi_j,$$

und im passiven Fall kontravariant:

$$\bar{\bar{\xi}}_i = S_{ik}^{-1} \bar{\xi}_k = S_{ik}^{-1} R_{kj}^{-1} \xi_j = (RS)^{-1}_{ij} \xi_j.$$

1.2 Symmetrietransformationen quantenmechanischer Systeme

Die (reinen) Zustände eines quantenmechanischen Systems beschreiben wir durch die Menge $P(\mathcal{H})$ der eindimensionalen Unterräume eines separablen Hilbertraumes $\mathcal{H}$. (Auf die Komplikation der Einschränkung des Superpositionsprinzips durch Superauswahlregeln wollen wir hier noch nicht eingehen.)

Ein Zustand ist also durch einen *Strahl* $[\psi]$ gegeben, wobei $\psi \in \mathcal{H}$ und $\langle \psi, \psi \rangle = 1$. Es ist $[\psi] = [\psi']$ genau dann, wenn $\psi' = e^{i\alpha} \psi$ mit $\alpha \in \mathbb{R}$. Sie definieren ein *Strahlprodukt* durch

$$\langle [\psi], [\varphi] \rangle = |\langle \psi | \varphi \rangle|$$

(unabhängig von den „Repräsentanten“ φ und ψ von $[\varphi]$ und $[\psi]$). Eine Symmetrietransformation eines quantenmechanischen Systems ist eine umkehrbar eindeutige „Strahltransformation“ $T : P(\mathcal{H}) \rightarrow P(\mathcal{H})$, die zusätzlich das Strahlprodukt erhält:

$$(S) \quad \langle T[\varphi], T[\psi] \rangle = \langle [\psi], [\varphi] \rangle \quad \forall [\psi], [\varphi] \in P(\mathcal{H}).$$

Die Bedingung (S) bedeutet Invarianz der physikalischen „Übergangswahrscheinlichkeit“. Der *Satz von Wigner* erlaubt es, statt in $P(\mathcal{H})$ im Hilbertraum $\mathcal{H}$ zu arbeiten. Es gilt nämlich:

Eine umkehrbare Strahltransformation T in $P(\mathcal{H})$ ($\dim \mathcal{H} > 1$), die der Bedingung (S) genügt, läßt sich immer in der Form $T[\varphi] = [V_T \varphi]$ schreiben, wobei $V_T : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ ein unitärer oder antiunitärer Operator ist. Ferner ist durch T schon festgelegt, ob V_T unitär oder antiunitär ist, und V_T ist bis auf eine Phase durch T eindeutig bestimmt.

Erläuterung: Eine Abbildung $A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ heißt *antilinear*, wenn

$$A(\varphi + \psi) = A(\varphi) + A(\psi) \quad \text{und} \quad A(a\varphi) = a^* A(\varphi) \quad \varphi, \psi \in \mathcal{H}; a \in \mathbb{C}.$$

Das adjungierte einer (stetigen) antilinearen Abbildung ist definiert durch

$$\langle A^\dagger \varphi | \psi \rangle = \langle \varphi | A \psi \rangle^* \quad \forall \varphi, \psi \in \mathcal{H}.$$

Dann ist $A^\dagger$ selbst antilinear, und es gilt $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$ für A, B linear oder antilinear. A heißt *antiunitär*, wenn A antilinear und $AA^\dagger = A^\dagger A = \mathbf{1}$. Für antiunitäres A gilt:

$$\langle A\varphi | A\psi \rangle = \langle \varphi | \psi \rangle^* = \langle \psi | \varphi \rangle.$$

Zu einer *Gruppe* G von quantenmechanischen Symmetrietransformationen gehört eine Zuordnung $g \mapsto T(g)$, so daß $A(i)$ und $A(ii)$ gelten, und $T(g)$ eine quantenmechanische Symmetrietransformation ist. Für die zugehörigen unitären oder antiunitären Operatoren $D(g) := V_{T(g)}$ muß dann gelten:

$$(B) \quad D(gh) = e^{i\omega(g,h)} D(g)D(h) \quad \text{und} \quad D(e) = \mathbf{1} \quad \text{o.B.d.A.}$$

Wenn zusätzlich $D(g)$ unitär für alle $g \in G$ (einzige Möglichkeit für kontinuierlich zusammenhängendes G), dann spricht man von einer *unitären projektiven* Darstellung von G in $\mathcal{H}$ oder von einer unitären Darstellung bis auf einen Faktor. Durch geschickte Änderung der noch freien Phase der Darsteller

$$D(g) \rightarrow D'(g) = e^{i\alpha(g)} D(g)$$

kann man versuchen, $\omega'(g, h) = 0$ zu erreichen, also den unbequemen Faktor $e^{i\omega(g,h)}$ zu beseitigen, so daß

$$(C) \quad D'(gh) = D'(g)D'(h) \quad \text{und} \quad D(e) = \mathbf{1}.$$

Eine Abbildung $D : G \rightarrow \text{End} V$ (=Menge der linearen Abbildungen $V \rightarrow V$), die (C) erfüllt, heißt *lineare Darstellung* von G in V . D heißt unitäre Darstellung, wenn $D(g)$ unitär für alle $g \in G$ ist.

Es gilt der folgende

Satz:

Eine unitäre *projektive* Darstellung D einer zusammenhängenden, einfach zusammenhängenden kontinuierlichen Gruppe G in einem endlichdimensionalen Vektorraum läßt sich durch geeignete Wahl der Phasen des Darstellers $D(g)$ stets in eine *lineare* unitäre Darstellung überführen.

Dieser Satz garantiert z.B., daß man für die *Translationsgruppe* $\mathbb{R}^3$ nur *lineare* Darstellungen zu untersuchen braucht. Auf die Probleme, die sich in diesem Zusammenhang mit der Drehgruppe ergeben, werden wir weiter unten eingehen.

1.3 Transformationsverhalten für Wellenfunktionen und Observable

1. Wellenfunktionen

Wir betrachten als Beispiel Ortswellenfunktionen (Ortsdarstellung). (N.b.: der traditionsbedingte Gebrauch des Wortes „Darstellung“ im Begriff „Ortsdarstellung“ hat nichts mit einer Darstellung einer Gruppe im oben eingeführten Sinne zu tun.)

Man definiert

$$(T\psi)(\vec{x}) = \langle \vec{x} | V_T \psi \rangle = \langle V_T^\dagger \vec{x} | \psi \rangle^{(*)} = \psi(V_T^\dagger \vec{x})^{(*)}$$

(konjugiert Komplexes für V antiunitär). Dieses Transformationsverhalten ist kovariant. Für Dichtematrizen findet man sofort

$$\rho' = V_T \rho V_T^\dagger$$

(hängt nur von T ab, kovariant.)

2. Observable

Der Erwartungswert einer Observablen B wird sich i.a. bei der Transformation eines Zustandes ändern:

$$\langle \psi | B | \psi \rangle \mapsto \langle V_T \psi | B | V_T \psi \rangle.$$

Vom passiven Zustand aus kann man die Observablen als Koordinatensystem deuten und die Änderung des Erwartungswertes einer entsprechenden Änderung der Observablen zuschreiben. Also:

$$\langle V_T \psi | B | V_T \psi \rangle = \langle \psi | V_T^\dagger B V_T | \psi \rangle = \langle \psi | \bar{B} | \psi \rangle$$

mit $\bar{B} = V_T^\dagger B V_T$ (kontravariant). Es gilt:

(a) $\bar{B}$ hängt nur von B und T ab

(b) B selbstadjungiert $\Rightarrow \bar{B}$ selbstadjungiert; $\overline{B_1 B_2} = \bar{B}_1 \bar{B}_2$

(c) $\bar{B}$ hat dasselbe Spektrum wie B (Bew.: $B\psi = \lambda\psi \Rightarrow \bar{B}V_T^\dagger\psi = V_T^\dagger B\psi = \lambda V_T^\dagger\psi$.)

Eine andere Fragestellung ist die folgende: Wie muß man die Observable B transformieren, damit der Erwartungswert der transformierten Observablen im transformierten Zustand mit dem Erwartungswert der untransformierten im untransformierten Zustand übereinstimmt? Die Bedingung hierfür lautet:

$$\langle \varphi | B | \varphi \rangle = \langle V_T \varphi | B' | V_T \varphi \rangle,$$

woraus sich

$$B' = V_T B V_T^\dagger$$

ergibt (kovariantes Transformationsgesetz). Für B' gelten dieselben Aussagen (a), (b), (c) wie für $\bar{B}$.

Die kanonischen Vertauschungsrelationen $[P_i, Q_j] = \frac{\hbar}{i} \delta_{ij} \mathbf{1}$ gehen unter dieser Transformation über in

$$[P'_i, Q'_j] = \pm \frac{\hbar}{i} \mathbf{1} \delta_{ij} \quad \text{mit} \quad \begin{cases} + & \text{für unitäres } V \\ - & \text{für antiunitäres } V \end{cases}$$

Eine Symmetrietransformation T eines quantenmechanischen Systems heißt *Invarianztransformation*, wenn für den Hamiltonoperator H gilt:

$$(I) \quad H = H' := V_T H V_T^\dagger.$$

Das ist äquivalent mit

$$(I') \quad [H, V_T] = 0.$$

Wir registrieren einige unmittelbare, wichtige Folgerungen aus einer derartigen Invarianz:

(a)

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \langle V_T \psi | H | V_T \psi \rangle.$$

Energieerwartungswerte bleiben bei Transformation des Zustandes invariant.

(b) Für einen Eigenraum W_E von H zum Eigenwert E gilt:

$$V_T W_E = W_E, \text{ denn } H\psi = E\psi \Rightarrow H V_T \psi = V_T H \psi = V_T E \psi = E V_T \psi.$$

Insbesondere sind bei Invarianzgruppen G die Eigenräume W_E (projektive) Darstellungsräume von G .

(c) Für den Zeitentwicklungsoperator $U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t}$ (H zeitunabhängig) gilt:

$$V_T U(t) V_T^\dagger = \begin{cases} U(t) & \text{für unitäres } V_T \\ U^\dagger(t) = U^{-1}(t) = U(-t) & \text{für antiunitäres } V_T \end{cases}$$

Im antiunitären Fall wird also die Zeitentwicklung umgekehrt. Im unitären Fall finden wir

$$\langle V_T \varphi | U(t) | V_T \psi \rangle = \langle \varphi | U(t) | \psi \rangle.$$

M.a.W.: Der Zustand $[\psi]$ entwickelt sich in den Zustand $[\varphi]$ mit derselben Wahrscheinlichkeit wie der transformierte Zustand $[V_T \psi]$ in den transformierten Zustand $[V_T \varphi]$. Im antiunitären Fall ist hingegen

$$\langle V_T \varphi | U(t) | V_T \psi \rangle = \langle \varphi | U(t)^\dagger | \psi \rangle^* = \langle \psi | U(t) | \varphi \rangle :$$

$[\varphi]$ entwickelt sich in $[\psi]$ mit derselben Wahrscheinlichkeit wie $[V_T \psi]$ in $[V_T \varphi]$.

1.4 Translationen

Zur Illustration betrachten wir die Realisierung von Translationssymmetrien für spinlose Teilchen in der Ortsdarstellung genauer.

Der Translation um einen Vektor $\vec{a}$ ordnen wir einen unitären Operator $D(\vec{a})$ zu, der auf die Eigenvektoren $|\vec{x}\rangle$ des Ortsoperators $\vec{Q}$ wie folgt wirkt:

$$D(\vec{a})|\vec{x}\rangle = |\vec{x} + \vec{a}\rangle.$$

Es gilt $D(\vec{a} + \vec{b}) = D(\vec{a})D(\vec{b})$; $D(\vec{0}) = \mathbf{1}$; $D^\dagger(\vec{a}) = D^{-1}(\vec{a}) = D(-\vec{a})$.

Wir geben das Transformationsverhalten verschiedener Größen an.

1. Wellenfunktion:

$$[D(\vec{a})\psi](\vec{x}) = \langle \vec{x} | D(\vec{a}) | \psi \rangle = \langle D(-\vec{a})\vec{x} | \psi \rangle = \langle \vec{x} - \vec{a} | \psi \rangle = \psi(\vec{x} - \vec{a}),$$

also

$$[D(\vec{a})\psi](\vec{x}) = \psi(\vec{x} - \vec{a}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\vec{a}\vec{\nabla})^n}{n!} \psi(\vec{x}) = [e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{a}\vec{P}}\psi](\vec{x}),$$

d.h.

$$D(\vec{a}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{a}\vec{P}} :$$

Der Impulsoperator erzeugt infinitesimale Translationen.

Dies ist ein wichtiger allgemeiner Zug kontinuierlicher Gruppen, daß sich endliche Transformationen als Exponentialfunktion infinitesimaler Erzeugender schreiben lassen.

2. Operatoren

$$D(\vec{a})\vec{Q}D^\dagger(\vec{a})|\vec{x}\rangle = D(\vec{a})\vec{Q}|\vec{x} - \vec{a}\rangle = (\vec{x} - \vec{a})D(\vec{a})|\vec{x} - \vec{a}\rangle = (\vec{x} - \vec{a})|\vec{x}\rangle,$$

also

$$\vec{Q}' = D(\vec{a})\vec{Q}D^\dagger(\vec{a}) = \vec{Q} - \vec{a}$$

oder auch

$$[\vec{Q}, D(\vec{a})] = \vec{a}D(\vec{a}).$$

Hieraus läßt sich wieder $D(\vec{a}) = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{a}\vec{P}}$ ableiten. Ferner:

$$\vec{P}' = D(\vec{a})\vec{P}D^\dagger(\vec{a}) = \vec{P}.$$

Kanonische Vertauschungsrelationen:

$$[P'_i, Q'_j] = [P_i, Q_j] = \frac{\hbar}{i},$$

also lassen sich Translationen immer nur unitär realisieren.

3. Erwartungswerte

$$\langle D(\vec{a})\psi | \vec{Q} | D(\vec{a})\psi \rangle = \langle \psi | D^\dagger(\vec{a})\vec{Q}D(\vec{a}) | \psi \rangle = \langle \psi | \vec{Q} + \vec{a} | \psi \rangle = \langle \psi | \vec{Q} | \psi \rangle + \vec{a}.$$

4. Translationsinvarianz

Die Bedingung für Translationsinvarianz

$$[H, D(\vec{a})] = 0$$

für alle $\vec{a} \in \mathbb{R}^3$ ist gleichwertig mit

$$[H, \vec{P}] = 0,$$

wie sich z.B. durch Differentiation nach $\vec{a}$ anzeigen läßt.

Translationsinvarianz ist also gleichwertig mit Impulserhaltung.

Ganz allgemein bedeutet Invarianz unter einer kontinuierlichen Gruppe, daß die zugehörigen infinitesimalen Erzeugenden (stets selbstadjungiert), Erhaltungsgrößen sind. Systeme mit mehreren Teilchen mit oder ohne Spin lassen sich ganz analog behandeln. In diesem Falle ist

$$D(\vec{a})|\vec{x}_1, m_1; \vec{x}_2, m_2; \dots\rangle = |\vec{x}_1 + \vec{a}, m_1; \vec{x}_2 + \vec{a}, m_2; \dots\rangle,$$

$$\vec{Q}'_\alpha = \vec{Q}_\alpha - \vec{a}, \quad \vec{P}'_\alpha = \vec{P}_\alpha, \quad \vec{s}'_\alpha = \vec{s}_\alpha.$$

Translationsinvarianz ist hier gleichwertig mit Erhaltung des Gesamtimpulses

$$\vec{P} = \sum_{\alpha} \vec{P}_{\alpha}.$$

1.5 Drehungen (spinlose Teilchen)

Wir definieren zu jeder Drehung R eine unitäre Transformation $D(R)$ durch

$$D(R)|\vec{x}\rangle = |R\vec{x}\rangle.$$

Dann transformieren sich Wellenfunktionen wie folgt:

$$[D(R)\psi](\vec{x}) = \langle \vec{x} | D(R)\psi \rangle = \langle D^\dagger(R)\vec{x} | \psi \rangle = \langle R^{-1}\vec{x} | \psi \rangle = \psi(R^{-1}\vec{x}).$$

Insbesondere gilt für eine kleine Drehung um den Winkel $\delta\alpha$ um die $\vec{n}$ -Achse

$$R^{-1}\vec{x} = \vec{x} - \delta\alpha\vec{n} \times \vec{x} + \dots \quad \text{und}$$

$$\begin{aligned} [D(R)\psi](\vec{x}) &= \psi(\vec{x} - \delta\alpha\vec{n} \times \vec{x}) + \dots \\ &= \psi(\vec{x}) - \delta\alpha(\vec{n} \times \vec{x}) \cdot \vec{\nabla}\psi(\vec{x}) + \dots \\ &= \psi(\vec{x}) - \frac{i}{\hbar}\delta\alpha\vec{n} \cdot (\vec{x} \times \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla})\psi(\vec{x}) + \dots \\ &= \psi(\vec{x}) - i\delta\alpha\vec{n} \cdot \vec{L}\psi(\vec{x}) + \dots, \end{aligned}$$

und für endliche Drehungen um die $\vec{n}$ -Achse

$$D(R_{\vec{n}}(\alpha)) = e^{-i\alpha\vec{n}\vec{L}}.$$

Also werden Drehungen durch den Drehimpulsoperator erzeugt, und Drehinvarianz

$$[H, D(R)]$$

ist gleichwertig mit Drehimpulserhaltung

$$[H, \vec{L}] = 0.$$

Für den Orts- und Impulsoperator findet man leicht das kovariante Transformationsgesetz

$$\begin{aligned} Q'_i &= D(R)Q_iD^\dagger(R) = Q_jR_{ji}, \\ P'_i &= D(R)P_iD^\dagger(R) = P_jR_{ji}, \\ L'_i &= D(R)L_iD^\dagger(R) = L_jR_{ji}. \end{aligned}$$

Die kanonischen Vertauschungsrelationen sind drehinvariant:

$$[Q'_i, P'_j] = [Q_r, P_s]R_{ri}R_{sj} = \frac{\hbar}{i}\delta_{rs}R_{ri}R_{sj}\mathbf{1} = \frac{\hbar}{i}\delta_{ij}\mathbf{1}.$$

Also können selbst diskrete Untergruppen der Drehgruppe *nur unitär* realisiert werden. Orts- und Impulsoperator sind Beispiele für sogenannte *Vektoroperatoren*. Ein Vektoroperator ist ein Satz von drei Operatoren A_1, A_2, A_3 , so daß

$$D(R)A_iD^\dagger(R) = A_jR_{ji}.$$

Analog definiert man Tensoroperatoren r -ter Stufe durch

$$D(R)A_{i_1 \dots i_r}D^\dagger(R) = A_{j_1 \dots j_r}R_{j_1 i_1} \dots R_{j_r i_r}.$$

Durch *Verjüngung* kann man aus einem Tensoroperator r -ter Stufe einen Tensoroperator $(r-2)$ -ter Stufe konstruieren. Beispiel für Tensoroperatoren zweiter Stufe: A_{ii} ($= \sum_i A_{ii}$) ist skalarer Operator (=Tensoroperator nullter Stufe):

$$D(R)A_{ii}D^\dagger(R) = A_{ii}.$$

Der Erwartungswert eines Vektor- (oder Tensoroperators) transformiert sich kovariant:

$$\langle D(R)\psi | A_i | D(R)\psi \rangle = \langle \psi | D(R^{-1})A_iD^\dagger(R^{-1}) | \psi \rangle = R_{ij}\langle \psi | A_j | \psi \rangle.$$

1.6 Lineare Darstellung von Gruppen

Wir tragen hier einige grundlegende Definitionen zu linearen Darstellungen von Gruppen zusammen. Der Begriff selbst wurde schon in 1.2 definiert, ebenso der Begriff der unitären Darstellung. Die meisten der folgenden Aussagen und Definitionen sind sinngemäß auch auf Darstellungen bis auf einen Faktor (projektive Darstellungen) anwendbar. „Darstellung“ wird im folgenden immer „lineare Darstellung“ bedeuten.

Es seien D und D' Darstellungen einer Gruppe G in den Vektorräumen V und V' .

1. D und D' heißen *äquivalent* ($D \cong D'$), wenn es einen linearen Isomorphismus $C : V \rightarrow V'$ gibt, so daß

$$C \circ D(g) = D'(g) \circ C \quad \forall g \in G.$$

2. Zu jeder Darstellung D in V gehört eine Darstellung $\bar{D}$ in $\text{End}(V)$, die durch

$$\bar{D}(g)A = D(g)AD(g^{-1})$$

definiert ist ($A \in \text{End}(V)$).

3. Zu D und D' gehört eine Darstellung $D \otimes D'$ im Tensorproduktraum $V \otimes V'$ von V und V' , definiert durch:

$$(D \otimes D')(g)(v \otimes v') = (D(g)v) \otimes (D'(g)v').$$

4. Zu D und D' gehört eine Darstellung $D \oplus D'$ in der direkten Summe $V \oplus V'$ von V und V' , definiert durch

$$(D \oplus D')(g)(v \oplus v') = (D(g)v) \oplus (D'(g)v').$$

5. Ein Teilraum $W \subset V$ des Darstellungsraumes V heißt *invariant*, wenn für alle $g \in G$ und alle $w \in W$

$$D(g)w \in W$$

gilt. Eine Darstellung D in V heißt *irreduzibel*, wenn $\{0\}$ und V die einzigen invarianten Teilräume von V sind, andernfalls *reduzibel*. Für *unitäre* Darstellungen D gilt:

Wenn $W \subset V$ invarianter Teilraum ist, dann auch $W^\perp = \{u \mid \langle u, w \rangle = 0 \forall w \in W\}$. Es gibt also zu jedem invarianten Teilraum einen komplementären invarianten Teilraum, und es ist $D \cong D_1 \oplus D_2$, wobei D_1 und D_2 Darstellungen in W und $W^\perp$ sind. So fortfahrend, kann man jede unitäre Darstellung als direkte Summe von irreduziblen unitären Darstellungen darstellen, und diese Zerlegung ist bis auf Äquivalenz eindeutig. In einer geeigneten Basis nehmen dann die zu $D(g)$ gehörigen Darstellungsmatrizen alle Blockdiagonalform an:

$$D(g) = \begin{pmatrix} D_1(g) & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & D_2(g) & 0 & \\ 0 & 0 & \ddots & \\ & & & \ddots \end{pmatrix}.$$

Es ergeben sich im Zusammenhang mit der Darstellungstheorie von Gruppen zwei Hauptprobleme:

- Auffinden aller unitären irreduziblen Darstellungen,
 - Zerlegung („Ausreduktion“) einer gegebenen Darstellung nach ihren irreduziblen Bestandteilen.
6. Für kontinuierliche Gruppen gehört zu einer (irreduziblen) Darstellung von G immer auch eine (irreduzible) Darstellung der Algebra der infinitesimalen Erzeugenden, und umgekehrt läßt sich „im wesentlichen“ (d.h. bis auf einen Faktor) aus einer solchen Darstellung eine Darstellung von G zurückgewinnen. Wenn $D(L)$ die Darstellung der infinitesimalen Erzeugenden L ist, dann gilt:

$$2'. \quad \bar{D}(L)A = [D(L), A] \quad A \in \text{End}(V)$$

$$3'. \quad (D \otimes D')(L)v \otimes v' = (D(L)v) \otimes v' + v \otimes (D'(L)v')$$

Beispiele der Darstellung der Drehgruppe:

(a) Natürliche Darstellung in $V = \mathbb{R}^3$

$$D(R)\vec{e}_i = \vec{e}_j R_{ji}; \quad D(L_i)_{jk} = -i\epsilon_{ijk}$$

(b) Darstellung auf $V = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ (Wellenfunktion)

$$[D'(R)\psi](\vec{x}) = \psi(R^{-1}\vec{x}); \quad D'(L) = \frac{\hbar}{i}\vec{x} \times \vec{\nabla}$$

(c) Vektoroperator A_i ($V = \{\alpha_i A_i \mid \alpha_i \in \mathbb{R}\}$)

$$\tilde{D}'(R)A_i = D'(R)A_i D'(R^{-1}) = A_j R_{ji}$$

D und D' sind irreduzibel und äquivalent (Isomorphismus $C\vec{e}_i = A_i$). D' ist unendlich-dimensional und reduzibel. Beispielsweise spannen alle Funktionen mit Träger in einer Kugel vom Radius 1 einen invarianten Teilraum auf.

1.7 Unitäre Darstellungen der Drehgruppe

Die infinitesimalen Erzeugenden der Drehgruppe sind durch die Vertauschungsrelationen

$$(\star) \quad [J_i, J_k] = i\epsilon_{ikl} J_l$$

gekennzeichnet. Man kennt alle irreduziblen unitären Darstellungen der Drehgruppe, wenn es gelingt, alle irreduziblen Darstellungen der J_i durch selbstadjungierte Operatoren zu konstruieren. Genau dies haben wir bereits im letzten Semester getan. Wir wiederholen hier nur das Ergebnis:

Die unitären irreduziblen Darstellungen der Drehgruppe sind alle endlich dimensional. Zu $j = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$ gehört (bis auf Äquivalenz) je eine Darstellung D^j der Dimension $2j+1$. Der Darstellungsraum V_j von D^j wird durch ein Orthonormalsystem von $(2j+1)$ Vektoren $|j, m\rangle$ ($m = -j, -j+1, \dots, +j$) aufgespannt. Die Darsteller der Erzeugenden wirken wie folgt:

$$\left. \begin{aligned} J_3|j, m\rangle &= m|j, m\rangle \\ J_{\pm}|j, m\rangle &= \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}|j, m \pm 1\rangle \end{aligned} \right\} \Rightarrow \vec{J}^2|j, m\rangle = j(j+1)|j, m\rangle$$

($J_{\pm} = J_1 \pm iJ_2$), wir schreiben J_i statt $D^j(J_i)$. Die Darstellungsmatrizen bezüglich dieser Basis für endliche Drehungen lassen sich dann ebenfalls gewinnen:

$$D^j(R)|j, m\rangle = \sum_{m'} |j, m'\rangle \langle j, m'| D^j(R) |j, m\rangle \stackrel{\text{Def}}{=} \sum_{m'} |j, m'\rangle D_{m'm}^j.$$

Zur weiteren Reduktion des Problems ist es oft zweckmäßig, die Drehung durch die *Eulerschen Winkel* zu parametrisieren:

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = R_{z''}(\gamma) R_{y'}(\beta) R_z(\alpha)$$

(erst Drehung um α um die z -Achse, dann Drehung um β um neue y -Achse, dann Drehung um γ um neue z -Achse). Es gilt auch

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = R_z(\alpha) R_y(\beta) R_z(\gamma),$$

und wegen

$$R_y(\beta) = e^{-i\beta J_2}; \quad R_z(\zeta)|j, m\rangle = e^{-i\zeta J_3}|j, m\rangle = e^{-im\zeta}|j, m\rangle :$$

$$D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im'\alpha - im\gamma} \langle j, m'| e^{-iJ_2\beta} |j, m\rangle \stackrel{\text{Def}}{=} e^{-im'\alpha - im\gamma} d_{m'm}^j(\beta).$$

Es genügt also die Größen $d_{m'm}^j(\beta)$ zu berechnen, was nicht sehr schwierig ist. Wir werden nun die Darstellungen D^j der Reihe nach betrachten.

1. D^0 ist eindimensional, $D^0(R) = \mathbf{1}$ für alle $R \in SO(3)$: „triviale Darstellung“.
2. $D^{\frac{1}{2}}$ ist zweidimensional (Spinordarstellung). Die Darstellungsmatrizen der J_i sind in der Basis $(|1/2, 1/2\rangle, |1/2, -1/2\rangle)$

$$J_i = \frac{1}{2}\sigma_i; \quad \sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Für endliche Drehungen gilt:

$$D^{\frac{1}{2}}(\vec{n}, \zeta) = e^{-i\vec{n}\sigma\zeta/2} = \cos \frac{\zeta}{2} - i(\vec{n}\sigma) \sin \frac{\zeta}{2},$$

insbesondere

$$d^{\frac{1}{2}}(\beta) = e^{-i\frac{\beta}{2}\sigma_2} = \cos \frac{\beta}{2} - i(\sigma_2) \sin \frac{\beta}{2} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\beta}{2} & -\sin \frac{\beta}{2} \\ \sin \frac{\beta}{2} & \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix}.$$

Eine wichtige Beobachtung:

$$D^{\frac{1}{2}}(\vec{n}, 2\pi) = -\mathbf{1}.$$

Eine Drehung um 2π wird also *nicht* durch die Einheitsmatrix dargestellt. $D^{\frac{1}{2}}$ ist also nur eine Darstellung bis auf einen Faktor von $SO(3)$. Dasselbe gilt von D^j mit halbzahligem Drehimpuls j . Andererseits müssen alle Observablen invariant unter Drehungen um 2π sein:

$$A' = D(2\pi)AD^\dagger(2\pi) = A.$$

Wenn φ_g zu ganzzahligem und φ_h zu halbzahligem j gehört, dann muß das Matrixelement $\langle \varphi_g | A | \varphi_h \rangle$ für alle A verschwinden:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_g | A | \varphi_h \rangle &= \langle \varphi_g | D^\dagger(2\pi) A D(2\pi) | \varphi_h \rangle = \langle D(2\pi) \varphi_g | A | D(2\pi) \varphi_h \rangle = -\langle \varphi_g | A | \varphi_h \rangle \\ &\Rightarrow \langle \varphi_g | A | \varphi_h \rangle = 0. \end{aligned}$$

Eine kohärente Überlagerung $a\varphi_g + b\varphi_h$ ($|a|^2 + |b|^2 = 1$) ist für alle Erwartungswerte von einem durch den Dichteoperator

$$\rho = |a|^2 |\varphi_g\rangle\langle\varphi_g| + |b|^2 |\varphi_h\rangle\langle\varphi_h|$$

beschriebenen Gemisch ununterscheidbar. In diesem Sinne entspricht einer Superposition von Zuständen mit ganzzahligem und halbzahligem Spin kein zulässiger reiner Zustand eines quantenmechanischen Systems. Stattdessen hat man mit zwei Hilberträumen $\mathcal{H}_g, \mathcal{H}_h$ zu arbeiten:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_g \oplus \mathcal{H}_h,$$

und jeder reine Zustand ist entweder Strahl in $\mathcal{H}_g$ oder Strahl in $\mathcal{H}_h$. Der Zeitentwicklungsoperator $U(t, t')$ wird wegen $[H, D(2\pi)] = 0$ die Räume $\mathcal{H}_g$ und $\mathcal{H}_h$ festlassen, so daß „ganzzahliger“ Zustand stets ganzzahlig und ein „halbzahliger“ Zustand stets halbzahlig bleibt. Man sagt: Es gilt die *Superauswahlregel* der Univalenz. $\mathcal{H}_g$ und $\mathcal{H}_h$ heißen *Superauswahlsektoren*.

Die Existenz von Superauswahlregeln und -sektoren bedeutet stets eine Einschränkung des Superpositionsprinzips. (Anderes Beispiel: Ladungssuperauswahlregel, keine kohärente Überlagerung von Zuständen verschiedener Ladung.)

Unsere früher gegebene Formulierung der formalen Grundlagen der Quantenmechanik bedarf in diesem Lichte einiger (allerdings sehr offensichtlicher) Modifikationen, die die Möglichkeit von Superauswahlregeln berücksichtigen.

Eine Symmetrietransformation muß die Superauswahlsektoren, in denen das Superpositionsprinzip gilt, entweder festlassen oder als ganzes miteinander vertauschen. Die Einschränkung einer Symmetrietransformation T auf einem solchen Superauswahlsektor ist dann stets (bis auf Phase eindeutig) durch einen isometrischen oder antiisometrischen Operator darstellbar. Für das Transformationsverhalten des Spinoperators finden wir

$$D^{\frac{1}{2}}(R)\sigma_i D^{\frac{1}{2}}(R^{-1}) = \sigma_j R_{ji},$$

also ist $\vec{s} = \frac{1}{2}\vec{\sigma}$ ein Vektoroperator, insbesondere ist

$$D^{\frac{1}{2}}(2\pi)\sigma_i D^{\frac{1}{2}}(2\pi)^{-1} = \sigma_i.$$

3. Die Darstellung D^1 zum Drehimpuls 1 ist dreidimensional. Bezüglich der Basis $|1, 1\rangle$, $|1, 0\rangle$, $|1, -1\rangle$ sind die infinitesimalen Erzeugenden durch die Matrizen

$$J_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad J_+ = \sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad J_- = \sqrt{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},$$

gegeben. Da es genau eine unitäre dreidimensionale Darstellung gibt, müssen D^1 und die (komplexifizierte) Standarddarstellung äquivalent sein. Der zugehörige Isomorphismus läßt sich leicht angeben. Es ist:

$$\begin{aligned} |1, 1\rangle &\leftrightarrow -\frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_1 + i\vec{e}_2) := \vec{e}_+, \\ |1, 0\rangle &\leftrightarrow \vec{e}_3 := \vec{e}_0, \\ |1, -1\rangle &\leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_1 - i\vec{e}_2) := \vec{e}_-. \end{aligned}$$

Die Vektoren $\vec{e}_+$, $\vec{e}_-$, $\vec{e}_0$ bilden die sogenannte *sphärische Basis* von $\mathbb{C}^3$, die im Gegensatz zur *kartesischen Basis* $\vec{e}_1$, $\vec{e}_2$, $\vec{e}_3$ aus Eigenvektoren von J_3 besteht. Der Übergang von der sphärischen zur kartesischen Basis ist auch für Tensoren höherer Stufe in analoger Weise möglich und in vielen Fällen nützlich. Die *sphärischen Koordinaten* hängen mit den kartesischen Koordinaten wie folgt zusammen:

$$\vec{x} = \vec{e}_i \xi_i = \vec{e}_+ \xi_+ + \vec{e}_- \xi_- + \vec{e}_0 \xi_0 \Leftrightarrow \xi_{\pm} = \frac{\mp 1}{\sqrt{2}}(\xi_1 \mp i\xi_2); \quad \xi_0 = \xi_3.$$

4. Die Darstellung D^l (l ganzzahlig) haben ungerade Dimensionen $2l + 1$. Solche Darstellungen werden durch symmetrische spurfreie Tensoren l -ter Stufe realisiert, die $\binom{l+2}{2} - \binom{l}{2} = 2l + 1$ unabhängige Komponenten haben. Der Zusammenhang mit den $(2l + 1)$ -gliedrigen Standardbasen $(|l, m\rangle)_{m=-l, \dots, l}$ ergibt sich durch Umschreiben auf die sphärische Basis. Wellenfunktionen vom Drehimpuls l , auf denen die infinitesimalen Erzeugenden als Differentialoperatoren $L_i = -i\epsilon_{ijk}x_j \times \nabla_k$ wirken, sind gerade die Kugelfunktionen Y_{lm} , und die Darstellung auf dem Raum, der von den Funktionen Y_{lm} mit festem l aufgespannt wird, ist der Darstellung D^l äquivalent: $Y_{lm} \leftrightarrow |l, m\rangle$. Wir

wollen statt $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ schreiben $Y_{lm}(\vec{n})$ mit $(n_1, n_2, n_3) = (\cos \theta \cos \varphi, \cos \theta \sin \varphi, \sin \theta)$. Dann ergibt sich für die Kugelfunktionen das folgende Transformationsgesetz:

$$Y_{lm}(R^{-1}\vec{n}) = Y_{lm'}(\vec{n})D_{m'm}^l(R).$$

Wir notieren zwei unmittelbare Folgerungen hieraus:

•

$$Y_{lm}(R\vec{n}) = Y_{lm'}(\vec{n})D_{m'm}^l(R^{-1}),$$

also mit $\vec{n} = \vec{e}_3$ wegen

$$Y_{lm'}(\vec{e}_3) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}\delta_{m'0} \quad \text{und} \quad D_{m'm}^l(R)^* = D_{mm'}^l(R^{-1}) :$$

$$D_{m0}^l(R) = Y_{lm}^*(R\vec{n})\sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \quad \text{oder} \quad D_{m0}^l(\varphi, \theta, \gamma) = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}Y_{lm}^*(\theta, \varphi).$$

•

$$\sum_m Y_{lm}(\vec{n})Y_{lm'}^*(\vec{n}') = \sum_m Y_{lm}(R\vec{n})Y_{lm'}^*(R\vec{n}'),$$

also mit $R\vec{n}' = \vec{e}_3$ wegen $Y_{l0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}P_l(\cos \theta)$:

$$\sum_m Y_{lm}(\vec{n})Y_{lm'}^*(\vec{n}') = \frac{2l+1}{4\pi}P_l(\vec{n}\vec{n}').$$

Dies ist das Additionstheorem für Kugelfunktionen. Die Zerlegung der Darstellung von $SO(3)$ auf Wellenfunktionen $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ entspricht der Entwicklung nach Kugelfunktionen:

$$\psi(\vec{x}) = \sum_l \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\theta, \varphi) f_{lm}(r) \quad \text{mit} \quad f_{lm}(r) = \int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \psi(\vec{x}).$$

Eine weitere konkrete Realisierung der Darstellung D^l sind die irreduziblen Tensoroperatoren l -ter Stufe.

Definition:

Ein Satz $(T_m^l)_{m=-l, \dots, +l}$ von $(2l+1)$ Operatoren heißt irreduzibler Tensoroperator l -ter Stufe, wenn das folgende Transformationsgesetz unter Rotationen gilt:

$$D(R)T_m^l D(R^{-1}) = T_{m'}^l D_{m'm}^l(R).$$

Durch die Zuordnung $|l, m\rangle \leftrightarrow T_m^l$ wird dann eine Äquivalenz zur Darstellung D^l dargestellt. Gleichwertig mit dem obigen Transformationsgesetz sind die folgenden Vertauschungsrelationen mit den Darstellern J_i der infinitesimalen Erzeugenden:

$$[J_3, T_m^l] = mT_m^l; \quad [J_{\pm}, T_m^l] = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)}T_{m \pm 1}^l.$$

Beispiele für irreduzible Tensoroperatoren l -ter Stufe sind spurfreie symmetrische Tensoroperatoren l -ter Stufe, umgeschrieben auf die sphärische Basis. Insbesondere gibt der Vektoroperator $\vec{A}$ zur Bildung des irreduziblen Tensoroperators erster Stufe

$$A_+ = -\frac{1}{\sqrt{2}}(A_1 + iA_2), \quad A_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(A_1 - iA_2), \quad A_0 = A_3,$$

Anlaß.

1.8 Tensorprodukte von Darstellungen der Drehgruppe

Das in 1.6 definierte Tensorprodukt von Darstellern D^{j_1} und D^{j_2} : $D^{j_1} \otimes D^{j_2}$ ist eine (i.a. reduzible) Darstellung der Drehgruppe auf dem $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ -dimensionalen Raum $V_{j_1} \otimes V_{j_2}$. Wir stellen uns die Aufgabe, diese Darstellung in ihre irreduziblen Anteile zu zerlegen. Eine Basis von $V_{j_1} \otimes V_{j_2}$ wird durch das Orthonormalsystem

$$\{|j_1, m_1\rangle|j_2, m_2\rangle\} \stackrel{\text{Def}}{=} \{|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\}$$

gebildet. Die infinitesimalen Erzeugenden wirken auf diese Basisvektoren wie folgt:

$$\begin{aligned} J_3|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle &= (J_3^{(1)} + J_3^{(2)})|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \\ &= (m_1 + m_2)|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle, \\ (\star) \quad J_{\pm}|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle &= (J_{\pm}^{(1)} + J_{\pm}^{(2)})|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \\ &= \sqrt{j_1(j_1 + 1) - m_1(m_1 \pm 1)}|j_1, m_1 \pm 1; j_2, m_2\rangle \\ &\quad + \sqrt{j_2(j_2 + 1) - m_2(m_2 \pm 1)}|j_1, m_1; j_2, m_2 \pm 1\rangle. \end{aligned}$$

Das geschilderte Problem tritt etwa auf, wenn man die möglichen Werte des Gesamtdrehimpulses für ein System aus zwei Teilchen mit gegebenen Drehimpuls bestimmen will. Aus $(\star)$ entnehmen wir, daß die Operatoren J_i des Gesamtdrehimpulses sich additiv aus den Drehimpulsoperatoren der einzelnen Teilchen zusammensetzen. Andererseits gehört der Zustand $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$ i.a. nicht zu einem scharfen Eigenwert des Operators $\vec{J}^2 = (\vec{J}^{(1)} + \vec{J}^{(2)})^2$. Ein anderes Beispiel für das Auftreten von Darstellungen $D^{j_1} \otimes D^{j_2}$ ist die Drehimpulszerlegung der Wellenfunktion eines Teilchens mit Spin, das durch eine Wellenfunktion

$$\Psi(\vec{x}) = \sum_{\mu} \psi_{\mu}(\vec{x})|s, \mu\rangle$$

mit Werten im $(2s + 1)$ -dimensionalen Darstellungsraum D^s beschrieben wird. Unter Drehungen transformiert sich eine solche Wellenfunktion kovariant:

$$(D(R)\Psi)(\vec{x}) = \sum_{\mu, \mu'} \psi_{\mu}(R^{-1}\vec{x})|s, \mu'\rangle D_{\mu'\mu}^s(R).$$

Zerlegt man die Komponentenfunktionen ψ_{μ} nach Kugelfunktionen:

$$\Psi(\vec{x}) = \sum_{\mu, l, m} f_{lm\mu}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) |s, \mu\rangle,$$

so transformieren sich die Größen $Y_{lm}|s, \mu\rangle$ wie Vektoren aus $V_l \otimes V_s$, gehören aber noch nicht zu einem definierten Wert des Gesamtdrehimpulses.

Der höchste Eigenwert von $J_3 = J_3^{(1)} + J_3^{(2)}$ im durch $\{|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle\}$ aufgespannten Raum $V_{j_1} \otimes V_{j_2}$ ist $(j_1 + j_2)$; er ist einfach. Der höchste bei der Ausreduktion auftretende Gesamtdrehimpuls ist demnach ebenfalls $(j_1 + j_2)$. Durch sukzessives Anwenden von J_- auf

$$|j_1, j_1; j_2, j_2\rangle := |j_1 + j_2; j_1 + j_2\rangle$$

erhält man dann die $2(j_1 + j_2) + 1$ Zustände $|j_1 + j_2, M\rangle$, die einen zu $V_{j_1+j_2}$ äquivalenten Darstellungsraum von $SO(3)$ aufspannen. Der zweithöchste Eigenwert $(j_1 + j_2 - 1)$ von J_3

ist zweifach, der Vektor $|j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle$ ist orthogonal zu $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle$ und gehört zum Gesamtdrehimpuls $(j_1 + j_2 - 1)$. Wieder erzeugt man sich durch Anwenden von J_- Basisvektoren $|j_1 + j_2 - 1, M\rangle$ der entsprechenden, zu $D^{j_1+j_2-1}$ äquivalenten Darstellung. So fortfahrend findet man:

Die $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ -dimensionale Darstellung $D^{j_1} \otimes D^{j_2}$ enthält genau die Darstellungen

$$D^{|j_1-j_2|}, D^{|j_1-j_2|+1}, \dots, D^{j_1+j_2}$$

je einmal.

Zur Kontrolle berechnen wir die Dimension:

$$(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j + 1).$$

Die Vektoren $|J, M\rangle$ aus $V_{j_1} \otimes V_{j_2}$ mit

$$\begin{aligned} (\vec{J}^{(1)} + \vec{J}^{(2)})^2 |J, M\rangle &= J(J+1) |J, M\rangle \\ (\vec{J}_3^{(1)} + \vec{J}_3^{(2)}) |J, M\rangle &= M |J, M\rangle \end{aligned}$$

$$(J = |j_1 - j_2|, \dots, j_1 + j_2); \quad M = -J, \dots, J)$$

bilden ein weiteres vollständiges Orthonormalsystem von $V_{j_1} \otimes V_{j_2}$. Der Übergang von einem System zum anderen wird durch die Clebsch-Gordon Koeffizienten vermittelt:

$$\begin{aligned} |J, M\rangle &= \sum_{mm'} |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | J, M\rangle, \\ |j_1, m_1; j_2, m_2\rangle &= \sum_{J,M} |J, M\rangle \langle J, M | j_1, m_1; j_2, m_2\rangle. \end{aligned}$$

Es gilt natürlich $\langle j_1, m_1; j_2, m_2 | J, M\rangle = 0$ für $M \neq m_1 + m_2$, so daß die Summationen in den obigen Formeln zum Teil inaktiv sind. Die Clebsch-Gordon Koeffizienten sind durch die *Orthogonalitätsrelationen*

$$\begin{aligned} \sum_{mm'} \langle J, M | j_1, m_1; j_2, m_2\rangle \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | J', M'\rangle &= \delta_{JJ'} \delta_{MM'}, \\ \sum_{JM} \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | J, M\rangle \langle J, M | j_1, m'_1; j_2, m'_2\rangle &= \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}, \end{aligned}$$

die *Rekursionsformel*

$$\begin{aligned} \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | J_{\pm} | J, M\rangle &= \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | J, M \pm 1\rangle \\ &= \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \mp 1)} \langle j_1, m_1 \mp 1; j_2, m_2 | J, M\rangle \\ &+ \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \mp 1)} \langle j_1, m_1; j_2, m_2 \mp 1 | J, M\rangle, \end{aligned}$$

und die *Phasenkonvention*

$$\langle j_1, j_1; j_2, J - j_1 | J, J\rangle > 0$$

eindeutig bestimmt. Sie sind alle reell und erfüllen die Symmetriebedingungen

$$\begin{aligned}\langle j_1, m_1; j_2, m_2 | J, M \rangle &= (-1)^{J-j_1-j_2} \langle j_2, m_2; j_1, m_1 | J, M \rangle, \\ \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | J, M \rangle &= (-1)^{J-j_1-j_2} \langle j_1, -m_1; j_2, -m_2 | J, -M \rangle, \\ \langle j_1, m_1; j_2, m_2 | J, M \rangle &= (-1)^{j_2+m_2} \sqrt{\frac{2J+1}{2j_2+1}} \langle j_2, -m_2; J, M | j_1, m_1 \rangle.\end{aligned}$$

Von Bedeutung sind noch die sogenannten *Spinorkugelfunktionen*

$$Y_{JM}^{(l,s)}(\theta, \varphi) = \sum_{\mu=-s}^s \langle l, M-\mu; s, \mu | J, M \rangle Y_{lM-\mu}(\theta, \varphi) |s, \mu\rangle,$$

Wellenfunktionen, die Zustände von Teilchen mit Spin s und Bahndrehimpuls l zu gegebenen Gesamtdrehimpuls J (=Bahndrehimpuls+Spin) beschreiben.

Die Drehimpulszerlegung der allgemeinsten Wellenfunktion eines Teilchens mit Spin s , die wir oben angestrebt hatten, lautet dann

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{x}) &= \sum_{\mu, l, m} f_{lm\mu}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) |s, \mu\rangle \\ &= \sum_{J, M, l, \mu} f_{l, M-\mu, \mu}(r) \langle l, M-\mu; s, \mu | J, M \rangle Y_{JM}^{(l,s)}(\theta, \varphi) \\ &= \sum_{J, M, l} g_{J, M, l} Y_{JM}^{(l,s)}.\end{aligned}$$

Die Matrixelemente $\langle \alpha'; j', m' | T_q^k | \alpha; j, m \rangle$ eines irreduziblen Tensoroperators k -ter Stufe zwischen Zuständen mit gegebenen Drehimpulsen und magnetischen Quantenzahlen (der Index α soll eine eventuelle Entartung von Zuständen zu denselben Werten von j und m berücksichtigen) lassen sich weitgehend mit darstellungstheoretischen Mitteln berechnen.

Man beobachtet, daß sich die Zustände $T_q^k | \alpha; j, m \rangle$ wie Zustände $|k, q\rangle |j, m\rangle$ transformieren:

$$\begin{aligned}D(R) T_q^k | \alpha; j, m \rangle &= D(R) T_q^k D(R^{(-1)}) D(R) | \alpha; j, m \rangle \\ &= T_{q'}^k | \alpha; j, m' \rangle D_{q'q}^k(R) D_{m'm}^j(R).\end{aligned}$$

Dann transformieren sich die Zustände

$$|(T\alpha j) J, M\rangle \stackrel{\text{Def}}{=} \sum_{q, m} \langle k, q; j, m | J, M \rangle T_q^k | \alpha; j, m \rangle$$

wie die Zustände $|J, M\rangle$ aus V_J . Man findet:

$$\begin{aligned}\langle \alpha'; j', m' | T_q^k | \alpha; j, m \rangle &= \sum_{J, M} \langle k, q; j, m | J, M \rangle \langle \alpha'; j', m' | (T\alpha j) J, M \rangle \\ &= \langle k, q; j, m | j', m' \rangle \langle \alpha'; j', m' | (T\alpha j) j', m' \rangle.\end{aligned}$$

Man sieht ferner (etwa durch das Anwenden von $J_{\pm}$), daß das zweite Matrixelement nicht von m abhängt, und erhält das wichtige Wigner-Eckart-Theorem:

$$\langle \alpha'; j', m' | T_q^k | \alpha; j, m \rangle = \langle k, q; j, m | j', m' \rangle \langle \alpha', j' || T^k || \alpha, j \rangle.$$

Die Größe $\langle \alpha', j' || T^k || \alpha, j \rangle$ heißt *reduziertes Matrixelement*. (Bei seiner Definition werden oft noch gewisse Faktoren herausgezogen.) Die gesamte Abhängigkeit von m , m' und q ist vom konkreten Tensoroperator T_q^k und α, α' unabhängig und nur durch einen Clebsch-Gordon-Koeffizienten gegeben. Die speziellen Eigenschaften des Tensoroperators und der Zustände gehen nur in das reduzierte Matrixelement ein.

1.9 Isospininvarianz

Beobachtungen:

1. Elementarteilchen treten in Multipletts auf, d.h. in Gruppen von Zuständen (fast) gleicher Masse aber verschiedener Ladung. Beispiel:
 - Proton-Neutron: Nukleonenduplett (p, n)
 - Pionentriplett: (π^+, π^0, π^-)
 - Δ -Resonanzquadruplett: $(\Delta^{++}, \Delta^+, \Delta^0, \Delta^-)$
2. Die Kernkräfte (starke Wechselwirkungen) zwischen pp und nn sind gleich und der pn -Kraft ähnlich. Diese Tatsachen werden durch die Isospininvarianz der starken Wechselwirkungen erklärt: Es existiert eine Invarianzgruppe $SO(3)$ (oder $SU(2)$) mit infinitesimalen Erzeugenden I_i , so daß $[I_i, I_j] = i\epsilon_{ijk}I_k$, und der Hamiltonoperator H der starken Wechselwirkungen $[H, I_i] = 0$ erfüllt. (Die elektromagnetischen und schwachen Wechselwirkungen werden zunächst als klein vernachlässigt.) Die Zustände in den Isomultipletts zu gleichem Impuls spannen irreduzible Darstellungsräume der Isospingruppe auf:

$$\begin{aligned} (p, n) &\cong (|1/2, 1/2\rangle, |1/2, -1/2\rangle) \\ (\pi^+, \pi^0, \pi^-) &\cong (|1, 1\rangle, |1, 0\rangle, |1, -1\rangle) \\ (\Delta^{++}, \Delta^+, \Delta^0, \Delta^-) &\cong (|3/2, 3/2\rangle, |3/2, 1/2\rangle, |3/2, -1/2\rangle, |3/2, -3/2\rangle) \end{aligned}$$

z.B.:

$$\begin{aligned} I_3|p\rangle &= \frac{1}{2}|p\rangle; & I_3|n\rangle &= -\frac{1}{2}|n\rangle; \\ I_+|p\rangle &= 0; & I_-|p\rangle &= |n\rangle; & I_+|n\rangle &= |p\rangle; & I_-|n\rangle &= 0. \end{aligned}$$

Für die Ladung eines Zustandes gilt $Q = I_3 + \frac{1}{2}Y$, wobei die sogenannte Hyperladung Y für p, n, Δ den Wert $+1$ und für π den Wert 0 hat.

Die Gleichheit der Massen erklärt sich dann aus

$$\langle I, I_3 | H | I, I_3 \rangle = \langle I, I_3 \pm 1 | H | I, I_3 \pm 1 \rangle.$$

Da H Isoskalar ist, so ist auch der Zeitentwicklungsoperator U Isoskalar, und es lassen sich mit gruppentheoretischen Methoden Verhältnisse von Übergangsmatrixelementen berechnen.

Die Isospininvarianzgruppe ist isomorph zur Drehgruppe (deshalb der Name „Isospin“). Natürlich sind die Isospintransformationen in keiner Weise als räumliche Drehungen zu deuten, sie transformieren vielmehr gewisse Zustände verschiedener Ladung ineinander.

1.10 Parität

In der klassischen Mechanik ist die Paritätstransformation eine Abbildung I_p , die den Zustand $(\vec{x}, \vec{p})$ überführt in $(-\vec{x}, -\vec{p})$. Es ist $I_p^2 = id$. In der Quantenmechanik muß I_p ein unitärer oder antiunitärer Operator P entsprechen mit

$$\begin{aligned} PP^\dagger &= P^\dagger P = \mathbf{1}, \\ P^2 &= e^{i\alpha} \mathbf{1}, \\ \vec{P}' &= P^\dagger \vec{P} P = -\vec{P}, \\ \vec{Q}' &= P^\dagger \vec{Q} P = -\vec{Q}. \end{aligned}$$

Somit

$$\vec{L}' = P^\dagger(\vec{Q} \times \vec{P})P = \vec{L}$$

und für den Spinoperator $\vec{S}$ ist zu fordern

$$\vec{S}' = P^\dagger \vec{S} P = \vec{S}.$$

Die kanonischen Vertauschungsrelationen sind unter P invariant:

$$[Q'_i, P'_j] = [Q_i, P_j] = \frac{\hbar}{i} \delta_{ij},$$

also muß P *unitär* sein. Dann läßt sich durch geeignete Phasenwahl $P^2 = \mathbf{1}$ erreichen, woraus sich zusammen mit der Unitarität $P^\dagger = P$ folgt. Also ist P eine *Observable*, die sogenannte *Parität*. Ihre möglichen Eigenwerte sind ± 1 . Jeder Zustand $|\psi\rangle$ läßt sich in einen „geraden“ und „ungeraden“ Anteil zerlegen:

$$|\psi\rangle = |\psi_+\rangle + |\psi_-\rangle = \frac{1}{2}(\mathbf{1} + P)|\psi\rangle + \frac{1}{2}(\mathbf{1} - P)|\psi\rangle$$

mit $P|\psi_\pm\rangle = \pm|\psi_\pm\rangle$.

Eine Observable A heißt gerade (ungerade) unter P , wenn

$$PAP = +A(-A).$$

Es gelten die folgenden Auswahlregeln:

$$A \text{ gerade Observable: } \langle\psi_\pm|A|\varphi_\mp\rangle = 0,$$

$$B \text{ ungerade Observable: } \langle\psi_\pm|B|\varphi_\pm\rangle = 0.$$

Ein Tensoroperator n -ter Stufe heißt *Pseudotensoroperator*, wenn

$$PTP = (-1)^{n+1}T,$$

und *Tensoroperator* (im engeren Sinne), wenn

$$PTP = (-1)^n T.$$

Insbesondere gilt für skalare (pseudoskalare) Operatoren S :

$$PSP = +S(-S).$$

Paritätsinvarianz bedeutet $[H, P] = 0$. H ist also ein skalarer Operator.
(Beispiel:

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + W(r) + V_1(r)\vec{L} \cdot \vec{S}.$$

Gegenbeispiel:

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V_2\vec{Q}\vec{S} + V_3\vec{P}\vec{S}.)$$

Wenn Paritätsinvarianz gilt, ist P eine erhaltene Größe, und gerade (ungerade) Zustände bleiben bei ihrer Zeitentwicklung stets gerade (ungerade). In der Ortsdarstellung hat die Paritätstransformation folgende Gestalt:

$$P|\vec{x}, \mu\rangle = |-\vec{x}, \mu\rangle$$

und P ist unitär. Also

$$(P\psi)(\vec{x}, \mu) = \langle \vec{x}, \mu | P\psi \rangle = \langle P(\vec{x}, \mu) | \psi \rangle = \langle -\vec{x}, \mu | \psi \rangle = \psi(-\vec{x}, \mu),$$

und entsprechend für Mehrteilchenzustände (P ist multiplikative Quantenzahl). Wegen

$$PY_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

ergibt sich die Parität eines N -Teilchenzustandes mit Bahndrehimpulsen l_i der einzelnen Teilchen zu

$$(-1)^{\sum l_i}.$$

1.11 Bewegungsumkehr (Zeitumkehr)

In der klassischen Mechanik gehört zur Bewegungsumkehr eine Transformation I_T mit $I_T^2 = id$ und $I_T(\vec{x}, \vec{p}) = (\vec{x}, -\vec{p})$. Bewegungsumkehrinvarianz bedeutet, daß zu jeder Lösung der Bewegungsgleichung, bei der eine gewisse Menge von Zuständen durchlaufen wird, auch eine zeitumgekehrte Lösung der Bewegungsgleichung gehört, die zeitlich „rückwärts“ verläuft, bei der also die mit I_T transformierten Zustände in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen werden. In der Quantenmechanik muß es also eine unitäre oder antiunitäre Transformation θ geben mit

$$\begin{aligned} \theta^\dagger \theta &= \theta \theta^\dagger = \mathbf{1}; \\ \theta^2 &= e^{i\alpha} \mathbf{1}; \\ \theta^\dagger \vec{P} \theta &= -\vec{P}; \\ \theta^\dagger \vec{Q} \theta &= \vec{Q}; \\ \theta^\dagger \vec{L} \theta &= -\vec{L}; \\ \theta^\dagger \vec{S} \theta &= -\vec{S}. \end{aligned}$$

Man sieht, daß für die kanonischen Vertauschungsrelationen gilt:

$$[Q'_i, P'_j] = -[Q_i, P_j],$$

so daß θ *antiunitär* sein muß. Zeitumkehrinvarianz bedeutet $[H, \theta] = 0$. (Beispiel:

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + W + V_1 \vec{L} \cdot \vec{S}.$$

mit W, V_1 reell; Gegenbeispiel:

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V_2 \sum \vec{Q}_\alpha \vec{S}_\alpha + \sum V_3^{\alpha\beta} (\vec{s}_\alpha \times \vec{s}_\beta) \vec{L}.)$$

Für zeitunabhängiges H ist dann

$$\theta U(t) \theta^\dagger = \theta e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \theta^\dagger = e^{\frac{i}{\hbar} H t} = U(-t) = U^\dagger(t),$$

also

$$\theta |\psi(t)\rangle = \theta U(t) |\psi(0)\rangle = \theta U(t) \theta^\dagger \theta |\psi(0)\rangle = U(-t) \theta |\psi(0)\rangle = |\psi_\theta(-t)\rangle :$$

Transformierte Zustände werden in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen. Die Realisierung von θ in der Ortsdarstellung ergibt sich wie folgt:

1. Spin $s = 0$:

$$\theta|\vec{x}\rangle = |\vec{x}\rangle \quad \text{antiunitär} \quad \Rightarrow$$

$$(\theta\psi)(\vec{x}) = \langle \vec{x}|\theta\psi\rangle = \langle \theta\vec{x}|\psi\rangle^* = \langle \vec{x}|\psi\rangle^* = \psi^*(\vec{x}).$$

θ ist also einfach der antiunitäre Operator der komplexen Konjugation, und es ist $\theta^2 = \mathbf{1}$.

2. Spin $s \neq 0$:

Ansatz: $\theta = VK$, wobei K die komplexe Konjugation in der Ortsdarstellung ist (antiunitär) und V eine noch zu bestimmende unitäre Transformation. $\psi(\vec{x})$ ist eine $(2s+1)$ -komponentige Funktion, und die Spinoperatoren S_i sind $(2s+1) \times (2s+1)$ -Matrizen. Es muß gelten:

$$[\theta^\dagger \vec{s} \theta \psi](\vec{x}) = [KV^\dagger \vec{s} V K \psi](\vec{x}) = [(V^\dagger \vec{s} V)^* \psi](\vec{x}) = -[\vec{s} \psi](\vec{x}),$$

also

$$V^\dagger \vec{s} V = -\vec{s}^*.$$

Insbesondere für $s = \frac{1}{2}$:

$$V^\dagger \vec{\sigma} V = -\vec{\sigma}^* \quad \Rightarrow \quad V = e^{i\gamma} \sigma_2,$$

und nach Festlegung der physikalisch bedeutungslosen Phase

$$V = -i\sigma_2 = d^{\frac{1}{2}}(\pi) \quad \text{und}$$

$$(\theta\psi)(\vec{x}) = -i\sigma_2 \psi^*(\vec{x}).$$

Hieraus läßt sich V auch für höheren Spin und für Mehrteilchensysteme berechnen. Für $s = \frac{1}{2}$ gilt $\theta^2 = -\mathbf{1}$ und allgemein

$$\theta^2 = (-1)^{2s}.$$

Weitere Folgen der Bewegungsumkehrinvarianz:

1. Für $s = 0$ läßt sich ein vollständiges Orthonormalsystem von (in der Ortsdarstellung) *reellen* Eigenvektoren des Hamiltonoperators H konstruieren. ($|\psi\rangle$ Eigenvektor $\Rightarrow |\psi\rangle + \theta|\psi\rangle$ reeller Eigenvektor zu demselben Eigenwert.)
2. Für s halbzahlig ist der Entartungsgrad jedes Eigenwertes E des Hamiltonoperators H *gerade* (Kramers-Entartung). ($|\psi\rangle$ Eigenvektor $\Rightarrow \theta|\psi\rangle$ Eigenvektor zu demselben Eigenwert und

$$\langle \psi|\theta\psi\rangle = \langle \theta\psi|\theta^2\psi\rangle^* = -\langle \psi|\theta\psi\rangle,$$

also $\langle \psi|\theta\psi\rangle = 0$.)

2 Zeitunabhängige Störungstheorie

2.1 Störung eines entarteten Eigenzustandes

Spektren und Eigenzustände eines Hamiltonoperators H_0 seien bekannt:

$$H_0|n\rangle = E_n|n\rangle.$$

Die Eigenzustände $\{|n\rangle\}$ sollen ein vollständiges Orthonormalsystem bilden. Wir stellen uns das Problem, den Hamiltonoperator

$$H = H_0 + \lambda V$$

zu diagonalisieren. Diese Aufgabe ist in den meisten Fällen nicht geschlossen lösbar, wohl aber läßt sich eine formale Entwicklung der Eigenzustände und Eigenwerte nach dem Parameter λ angeben.

Wir betrachten die Störung eines Eigenzustandes $|n\rangle$ von H_0 , und wählen o.B.d.A. $|n\rangle = |0\rangle$. Ferner nehmen wir zunächst an, daß $|0\rangle$ der einzige Eigenzustand von H_0 zum Eigenwert E_0 sei. Wir setzen folgende Reihenentwicklungen nach λ an:

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda V)|\psi(\lambda)\rangle &= E(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle; \\ |\psi(\lambda)\rangle &= \sum_{r=0}^{\infty} |\psi_r\rangle \lambda^r; \\ E(\lambda) &= \sum_{r=0}^{\infty} E^{(r)} \lambda^r \end{aligned}$$

mit

$$|\psi_0\rangle = |0\rangle \quad \text{und} \quad E(0) = E^{(0)} = E_0.$$

Ferner stellen wir für $|\psi(\lambda)\rangle$ die Normierungsbedingung

$$\langle 0|\psi(\lambda)\rangle = \langle 0|0\rangle = 1 \quad (\Rightarrow \quad \langle 0|\psi_r\rangle = 0 \quad \forall r > 0).$$

Vergleich der Koeffizienten von λ^r ergibt ein rekursiv lösbares Gleichungssystem. Die ersten Glieder der Entwicklung nach λ sind:

$$\begin{aligned} E^{(0)} &= E_0; & E^{(1)} &= \langle 0|V|0\rangle; & E^{(2)} &= \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0|V|n\rangle \langle n|V|0\rangle}{E_0 - E_n}; \\ |\psi_0\rangle &= |0\rangle; & |\psi_1\rangle &= \sum_{n \neq 0} |n\rangle \frac{\langle n|V|0\rangle}{E_0 - E_n}. \end{aligned}$$

Bemerkungen:

- Wichtige Merkregel: Die Änderung des Energiewertes in erster Näherung ist gleich dem Erwartungswert der Störung im ungestörten Zustand.

- Es darf nur erwartet werden, daß die ersten Terme der Störungstheorie eine Näherung liefern, wenn

$$\left| \lambda \frac{\langle n|V|0\rangle}{E_0 - E_n} \right| \ll 1$$

ist. (Energiedifferenzen groß gegen Matrixelemente des Störterms.)

- Wenn $|0\rangle$ der Grundzustand des von H_0 ist, dann ist $E^{(2)}$ immer negativ. Wir werden hierfür später einen tieferen Grund angeben.

Falls der Eigenwert E_0 von H_0 entartet ist, muß das oben angegebene Schema modifiziert werden. Wir bezeichnen mit $\{|0, \gamma\rangle\}$ ein VONS des Eigenraumes von H_0 zum Eigenwert E_0 . Die Rekursionsgleichungen führen auf ein Eigenwertproblem

$$\sum_{\beta} \{\langle 0, \alpha | V | 0, \beta \rangle - \varepsilon \delta_{\alpha\beta}\} c_{\beta} = 0,$$

dessen Lösungen wir ε_{γ} und c_{β}^{γ} nennen. Also:

$$\sum_{\beta} \{\langle 0, \alpha | V | 0, \beta \rangle - \varepsilon_{\gamma} \delta_{\alpha\beta}\} c_{\beta}^{\gamma} = 0.$$

Die Eigenwerte ε_{γ} sind die Lösungen der Säkulargleichung

$$\det(\langle 0, \alpha | V | 0, \beta \rangle - \varepsilon \delta_{\alpha\beta}) = 0,$$

und falls der Eigenwert ε_{γ} nicht mehr entartet ist, sind die Koeffizienten c_{β}^{γ} durch $\sum_{\beta} |c_{\beta}^{\gamma}|^2 = 1$ bis auf eine Phase eindeutig bestimmt. (Andernfalls kann eine Orthonormalbasis des zu ε_{γ} gehörigen Eigenraumes noch frei gewählt werden und wird eventuell erst in höherer Ordnung weiter festgelegt.)

$$\sum_{\beta} c_{\beta}^{\star\gamma} c_{\beta}^{\delta} = 0 \quad \text{für} \quad \varepsilon_{\gamma} \neq \varepsilon_{\delta}$$

gilt aus Hermitizitätsgründen.

Die ersten Glieder der Entwicklung nach λ lauten jetzt:

$$\begin{aligned} E^{(0)} &= E_0; & E_{\gamma}^{(1)} &= \varepsilon_{\gamma}; & E_{\gamma}^{(2)} &= \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \psi_0^{\gamma} | V | n \rangle \langle n | V | \psi_0^{\gamma} \rangle}{E_0 - E_n}; \\ |\psi_0^{\gamma}\rangle &= \sum_{\alpha} |0, \alpha\rangle c_{\alpha}^{\gamma}; & |\psi_1^{\gamma}\rangle &= \sum_{n \neq 0} |n\rangle \frac{\langle n | V | \psi_0^{\gamma} \rangle}{E_0 - E_n}. \end{aligned}$$

Diese Formeln gelten, wenn der Eigenwert ε_{γ} nicht mehr entartet ist, andernfalls muß man einen weiteren Entartungsparameter i einführen:

$$|\psi_0^{\gamma,i}\rangle = \sum_{\alpha} |0, \alpha\rangle c_{\alpha}^{\gamma,i}$$

und $E_{\gamma,i}^{(2)}$ durch Diagonalisierung der Matrix

$$M^{ij} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \psi_0^{\gamma,i} | V | n \rangle \langle n | V | \psi_0^{\gamma,j} \rangle}{E_0 - E_n}$$

bestimmen. (Man kann auch $\lambda E_\gamma^{(1)} + \lambda^2 E_{\gamma,i}^{(2)}$ durch Diagonalisieren von

$$N^{\gamma\delta} = \lambda \langle 0, \gamma | V | 0, \delta \rangle + \lambda^2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0, \gamma | V | n \rangle \langle n | V | 0, \delta \rangle}{E_0 - E_n}$$

erhalten.)

Bemerkung:

- Man sieht, daß eine Störung i.a. zur Aufspaltung eines entarteten Eigenwertes führt.
- Die Diagonalisierung von $R_{\alpha\beta} = \langle 0, \alpha | V | 0, \beta \rangle$ gelingt besonders leicht, wenn man die Basis $\{|0, \alpha\rangle\}$ des Eigenraumes W_{E_0} von H_0 zum Eigenwert E_0 schon so wählt, daß $R_{\alpha\beta}$ schon Blockdiagonalform hat. Hierzu ist es wichtig, die Erhaltungsgrößen A aufzusuchen, für die $[H, A] = [H_0, A] = [V, A] = 0$ gilt. Zustände von W_{E_0} zu verschiedenen Eigenwerten von A liefern dann verschwindende Matrixelemente zu $R_{\alpha\beta}$.
- Die Bemerkungen zum nicht-entarteten Fall behalten ihre Gültigkeit.

2.2 Störungstheorie von Atomhüllen

Der Hamiltonoperator für die Elektronen der Hülle eines Atoms der Kernladungszahl Z ist (bei Vernachlässigung der Kernbewegung, relativistischer Effekte etc.) durch

$$H_{\text{Coul}} = \sum_{\alpha=1}^Z \left[\frac{\vec{P}_\alpha^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\vec{Q}_\alpha|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2}{|\vec{Q}_\alpha - \vec{Q}_\beta|}$$

gegeben. Selbst dieser Operator ist für eine strenge Behandlung noch viel zu kompliziert. In der *Zentralfeldnäherung* ersetzt man den Einfluß des Kerns und der übrigen Elektronen auf ein Elektron durch ein geeignet gewähltes effektives Zentralpotential:

$$H_C = \sum_{\alpha=1}^Z H_C^\alpha = \sum_{\alpha=1}^Z \left[\frac{\vec{P}_\alpha^2}{2m} - V(|\vec{Q}_\alpha|) \right].$$

Der Unterschied

$$V_1 = H_{\text{Coul}} - H_C$$

wird dann als Störung behandelt.

Eine Spinabhängigkeit des Hamiltonoperators durch die sogenannte *Spin-Bahn-Kopplung* V_2 muß bei größeren Ansprüchen an die Genauigkeit ebenfalls berücksichtigt werden. Sie ergibt sich durch Wechselwirkung des Spinmagnetmomentes mit dem vom Elektron „gesehenen“ Magnetfeld

$$\vec{B} = -\frac{\vec{v}}{c} \times \vec{E}.$$

Eine genaue Berechnung dieses Effektes (Thomas-Faktor) ist erst im Rahmen einer relativistischen Theorie möglich. Man findet

$$V_2 = \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \vec{l}_\alpha \cdot \vec{s}_\alpha \frac{1}{|\vec{Q}_\alpha|} V'(|\vec{Q}_\alpha|),$$

wobei $\vec{l}_\alpha$ und $\vec{s}_\alpha$ Bahndrehimpuls und Spin des Elektrons α sind.

Der Hamiltonoperator der Elektronenhülle ist dann,

$$H = H_C + V_1 + V_2 + \dots,$$

wobei vorerst weitere Terme, die Kernbewegung, äußere Felder, weitere relativistische Effekte, Wechselwirkung mit Multipolmomenten der Kerns etc. berücksichtigen, fortgelassen werden. Wir geben nun Erhaltungsgrößen für die verschiedenen Hamiltonoperatoren an:

$$\begin{array}{ll} H_C & \text{erhält } \vec{l}_\alpha, (\vec{l}_\alpha^2), \vec{s}_\alpha, (\vec{s}_\alpha^2) \\ H_C + V_1 & \text{erhält } \vec{L} = \sum_\alpha \vec{l}_\alpha, (\vec{L}^2), \vec{S} = \sum_\alpha \vec{s}_\alpha, (\vec{S}^2) \\ H_C + V_2 & \text{erhält } \vec{j}_\alpha = \vec{l}_\alpha + \vec{s}_\alpha, (\vec{j}_\alpha^2) \\ H_C + V_1 + V_2 & \text{erhält } \vec{J} = \sum_\alpha \vec{j}_\alpha, (\vec{J}^2). \end{array}$$

Die Erhaltung der in Klammern stehenden Größen ist bereits eine Folge der übrigen aufgeführten Erhaltungssätze.

Wir kommen nun zum Problem der Diagonalisierung von H . Die Diagonalisierung von H_C ist besonders einfach, wie schon im letzten Semester erklärt. Es sei $|\lambda\rangle = |n, m, l, \mu\rangle$ ein Eigenzustand von H_C^α :

$$H_C^\alpha |\lambda\rangle = \varepsilon_\lambda |\lambda\rangle,$$

wo $\varepsilon_\lambda = \varepsilon_{n,l}$ nur von n und l abhängt. Dann sind die Eigenzustände von H_C unter Berücksichtigung des Pauliprinzip

$$|\{\lambda_\alpha\}\rangle = \frac{1}{\sqrt{Z!}} \sum_{\pi \in S^Z} (\text{sign } \pi) \pi |\lambda_1\rangle \dots |\lambda_Z\rangle$$

und es ist

$$\begin{aligned} H_C |\{\lambda_\alpha\}\rangle &= \left(\sum \varepsilon_{\lambda_\alpha} \right) |\{\lambda_\alpha\}\rangle \\ &= E_{\{\lambda_\alpha\}} |\{\lambda_\alpha\}\rangle. \end{aligned}$$

Der Energiewert ist bereits durch die *Konfiguration* (Besetzungszahlen g_{nl} des Niveaus mit gegebener Hauptquantenzahl und gegebenen Bahndrehimpuls) bestimmt. Entartungsgrad

$$\zeta_{\{\lambda_\alpha\}} = \prod_{n,l} \binom{2(2l+1)}{g_{nl}}.$$

Beispiel: Kohlenstoff: $Z = 6$

Konfiguration des Grundzustandes: $1s^2, 2s^2, 2p^2$. Entartung: $\binom{2}{2} \binom{2}{2} \binom{6}{2} = 15$.

Allgemein tragen „volle Schalen“ ($g_{nl} = 2(2l+1)$) nicht zur Entartung bei.

Für die weitere Diagonalisierung betrachtet man zwei Grenzfälle:

(A) $V_1 \gg V_2$ (Coulombabstoßung groß gegen Spin-Bahn-Kopplung)

(B) $V_1 \ll V_2$

Fall (A) ist der wichtigere und für die Elektronenhülle leichter und mittlerer Elemente erfüllt. Mit wachsendem Z nimmt die relative Bedeutung von V_2 zu, und die schwersten Atome gehören zum Übergangsbereich zwischen (A) und (B). (Im Schalenmodell der *Atomkerne* muß man mit sehr großen Spin-Bahneffekten rechnen.)

- (A) Die Rechnung verläuft in zwei Schritten: Zuerst betrachtet man V_1 als Störung zu H_C , dann V_2 als Störung zu $H_C + V_1$. Wir rechnen jeweils in niedrigster nicht-trivialer Ordnung der Störungstheorie. Das ist berechtigt, da V_2 zur Aufspaltung von Niveaus führt, die in jeder Ordnung in V_1 entartet sind und durch höhere Ordnungen in V_1 nur verschoben würden.

- *Schritt 1:* Diagonalisierung von $H_C + V_1$

Es ist die Matrix

$$(\langle E; \{\lambda_\alpha\} | V_1 | E; \{\lambda'_\alpha\} \rangle)$$

zu diagonalisieren (15×15-Matrix für Grundzustand des Kohlenstoffes). Aus der vorangegangenen Diskussion sehen wir, daß es besser ist, zu einer Basis

$$\{|E, \gamma; L, L_3, S, S_3\rangle\}$$

des Eigenraumes W_E von H_C übergehen, deren Vektoren zu scharfen Werten von Betrag und 3-Komponente von Spin und Bahndrehimpuls gehören. (Man macht sich leicht klar, daß abgeschlossene Schalen nicht zu $\vec{L}$ und $\vec{S}$ beitragen.) Dann ist nämlich

$$\langle E, \gamma; L, L_3, S, S_3 | V_1 | E, \gamma'; L', L'_3, S', S'_3 \rangle = \delta_{LL'} \delta_{L_3 L'_3} \delta_{SS'} \delta_{S_3 S'_3} V_{\gamma\gamma'}$$

und nur noch ($V_{\gamma\gamma'}$) ist zu diagonalisieren.

Für Kohlenstoff ist der zusätzliche Entartungsparameter γ überflüssig. Die Eigenzustände von $H_C + V_1$, die bei der Störung des Grundzustandes entstehen sind vom Typ

1S ($L = 0, S = 0$, einfach)

1D ($L = 2, S = 0$, 5-fach)

3P ($L = 1, S = 1$, 9-fach) Neuer Grundzustand (Hundsche Regel)

Die Entartung des Grundzustandes wird also durch Aufspaltung wie folgt reduziert:

$$15 \longrightarrow 9 + 1 + 5.$$

- *Schritt 2:* Diagonalisierung von $H_C + V_1 + V_2$ (*Feinstruktur*)

Es sind die $(2S + 1)(2L + 1) \times (2S + 1)(2L + 1)$ -Matrizen

$$M_{L_3 S_3, L'_3 S'_3}^{(L, S)} = \langle E; L, L_3, S, S_3 | V_2 | E; L', L'_3, S', S'_3 \rangle$$

zu diagonalisieren. Ein Blick auf die erhaltenen Größen lehrt, daß es zweckmäßig ist, zu den Basen

$$\{|E, L, S; J, J_3\rangle\} = \left\{ \sum_{L_3, S_3} |E; L, L_3, S, S_3\rangle \langle L, L_3; S, S_3 | J, J_3 \rangle \right\}$$

übergehen:

$$\langle E, L, S; J, J_3 | V_2 | E, L, S; J', J'_3 \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{J_3 J'_3} C_{ELSJ}.$$

Die J -Abhängigkeit der Aufspaltung des entarteten Niveaus läßt sich mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems vollständig berechnen:

$$\begin{aligned}\langle E, L, S; J, J_3 | V_2 | E, L, S; J, J_3 \rangle &= A \cdot \langle E, L, S; J, J_3 | \vec{L} \cdot \vec{S} | E, L, S; J, J_3 \rangle \\ &= \frac{A}{2} \cdot \langle E, L, S; J, J_3 | \vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2 | E, L, S; J, J_3 \rangle \\ &= \frac{A}{2} \cdot [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)].\end{aligned}$$

Für das Kohlenstoffatom ergibt sich dann das folgende Aufspaltungsschema:

1S : $J = 0$ keine weitere Aufspaltung

1D : $J = 2$ keine weitere Aufspaltung

3P : Aufspaltung in $J = 2$ (5-fach), $J = 1$ (3-fach), $J = 0$ (einfach)

Weitere Beispiele:

– *Alkaliatome*

(Etwa Na : $Z=11$, Grundzustandskonfiguration $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1$)

– *Wasserstoff*

Hier gibt es den Term V_1 nicht, die Spin-Bahn-Kopplung V_2 muß aber zusammen mit relativistischen kinematischen Effekten berücksichtigt werden, da beide zur Aufhebung der für den Wasserstoff typischen l -Entartung führen. Es zeigt sich, daß die Lage der Niveaus nur von n und j abhängt:

$$E_{nj} = m \left(1 - \frac{e^4}{2n^2} - \frac{e^8}{2n^4} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right)$$

Die Entartung von Niveaus zu demselben Gesamtdrehimpuls j wird erst aufgehoben, wenn man auch noch die Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld berücksichtigt, die zu einer kleinen Aufspaltung führt (Lambshift, Prüfung Quantenelektrodynamik).

(B) $V_1 \ll V_2$

In diesem Fall diagonalisiert man zunächst den Hamiltonoperator

$$H_C + V_2 = \sum_{\alpha} \left\{ \frac{\vec{P}_{\alpha}^2}{2m} + e^2 V(|\vec{Q}_{\alpha}|) + \frac{\hbar^2 e^2}{2m^2 c^2} \vec{l}_{\alpha} \vec{s}_{\alpha} \frac{1}{|\vec{Q}_{\alpha}|} V'(|\vec{Q}_{\alpha}|) \right\},$$

der die Größen $\vec{j}_{\alpha} = \vec{l}_{\alpha} + \vec{s}_{\alpha}$ erhält und behandelt V_1 als Störung zu $H_C + V_2$. Die Eigenzustände von $H_C + V_2$ sind $\{|E; j_{\alpha}, j_{\alpha 3}\rangle\}$. Die Entartung ist $\prod (2j_{\alpha} + 1)$. $H_C + V_1 + V_2$ erhält nicht mehr die einzelnen Drehimpulse $\vec{j}_{\alpha}$ sondern nur noch den Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \sum_{\alpha} \vec{j}_{\alpha}$. Die Diagonalisierung der Matrix

$$(\langle E; j_{\alpha}, j_{\alpha 3} | V_1 | E; j'_{\alpha}, j'_{\alpha 3} \rangle)$$

wird also durch den Übergang zu einer neuen Basis $\{ |(\gamma j_{\alpha}); J, J_3 \rangle \}$ erreicht. Die neuen Energiewerte sind nur noch $(2J + 1)$ -fach entartet. Das hier beschriebene zweistufige Schema der Kopplung der Drehimpulsvariablen zur Gewinnung der Energieeigenzustände nennt man $j - j$ -Kopplung:

$$(\vec{l}_{\alpha}, \vec{s}_{\alpha}) \xrightarrow{V_2} \vec{j}_{\alpha} \xrightarrow{V_1} \vec{J}.$$

Die Russel-Saunders-Kopplung verläuft dagegen nach folgendem Schema

$$(\vec{l}_{\alpha}, \vec{s}_{\alpha}) \xrightarrow{V_1} (\vec{L}, \vec{S}) \xrightarrow{V_2} \vec{J}.$$

2.3 Atome im statischen äußeren Magnetfeld

(A) Homogenes Magnetfeld (*Zeeman-Effekt*)

Ein äußeres homogenes Magnetfeld führt zu folgendem Zusatzterm zur Hamiltonfunktion:

$$V_3 = \frac{-e\hbar}{2mc} (\vec{L} + 2\vec{S}) \vec{B} \quad \text{paramagnetischer Term}$$

$$V_4 = \frac{e^2}{8mc^2} \sum_{\alpha} [\vec{B}^2 \vec{Q}_{\alpha}^2 - (\vec{B} \vec{Q}_{\alpha})^2] \quad \text{diamagnetischer Term}$$

Durch das angelegte äußere Feld wird die Drehinvarianz des Systems gebrochen, so daß nun Zustände zu verschiedenen Eigenwerten von J_3 (magnetische Quantenzahl) nicht mehr entartet sein werden. Außer im Falle $\vec{L} = \vec{S} = \vec{0}$ ist stets $V_3 \gg V_4$, und wir diskutieren zuerst den Effekt von V_3 . Hierbei sind zwei Fälle besonders wichtig:

1. $V_3 \ll V_2 \ll V_1$

Hier ist von den Eigenfunktionen von $H_C + V_1 + V_2$ von Russel-Saunders-Kopplung auszugehen. Wenn wir $\vec{B}$ in 3-Richtung legen, so ist die Matrix

$$\begin{aligned} & \langle (\alpha LS); J, M_J | V_3 | (\alpha LS); J, M_J' \rangle = \\ & \left(\langle (\alpha LS); J, M_J | - \frac{e\hbar B}{2mc} (L_3 + 2S_3) | (\alpha LS); J, M_J' \rangle \right) \end{aligned}$$

bereits diagonal. Die Eigenwerte lassen sich rein gruppentheoretisch berechnen. Wegen des Wigner-Eckart-Theorem ist

$$\langle (\alpha LS); J, M_J | \vec{L} + 2\vec{S} | (\alpha LS); J, M_J \rangle = g_{JLS} \langle (\alpha LS); J, M_J | \vec{J} | (\alpha LS); J, M_J \rangle$$

mit

$$g_{JLS} = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}. \quad (\text{Landéscher } g\text{-Faktor})$$

(Zum Beweis wertet man

$$\langle (\alpha LS); J, M_J | (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{J} | (\alpha LS); J, M_J \rangle = g_{JLS} \langle (\alpha LS); J, M_J | \vec{J}^2 | (\alpha LS); J, M_J \rangle$$

unter Berücksichtigung von $(\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{J} = \frac{3}{2} \vec{J}^2 - \frac{1}{2} \vec{L}^2 + \frac{1}{2} \vec{S}^2$ aus.) Die Aufspaltung der Energieniveaus ergibt sich dann zu

$$E_{(LS)JM} = E_{(LS)J} - \frac{e\hbar}{2mc} g_{JLS} B M_J. \quad (\text{anormaler Zeemaneffekt})$$

2. $V_3 \gg V_2$

In diesem Falle hat man von den Eigenfunktionen von $H_C + V_1$ (oder H_C) auszugehen. Für die Aufspaltung findet man

$$\langle \gamma; L, M_L; S, M_S | L_3 + 2S_3 | \gamma; L, M_L; S, M_S \rangle = M_L + 2M_S,$$

also

$$E_{L,M_L;S,M_S} = E_{LS} - \frac{e\hbar}{2mc} B (M_L + 2M_S). \quad (\text{Paschen-Back-Effekt})$$

(Für $V_3 \approx V_2$ ergibt sich ein komplizierteres Übergangsverhalten zwischen 1. und 2.)

Die Aufspaltung der Energieniveaus läßt sich in beiden Fällen so deuten, daß sich ein magnetisches Moment, das vom Spin und Bahndrehimpuls herrührt, in quantisierter Weise im äußeren Magnetfeld einstellt. In einem verdünnten Gas ergibt sich für das gesamte magnetische Moment von N Atomen im Falle 1

$$N\bar{\mu} = N \sum_{M_J=-J}^J \left(\mu_0 g M_J e^{+\beta \mu_0 g M_J B} \right) / \left(\sum_{M_J=-J}^J e^{+\beta \mu_0 g M_J B} \right)$$

mit

$$\beta = \frac{1}{kT}; \quad \mu_0 = -\frac{e\hbar}{2mc}.$$

Für große Temperaturen findet man

$$N\bar{\mu} \approx \left\{ \frac{\mu_0^2 g^2}{2J+1} \sum_{M_J=-J}^J M_J^2 \right\} \frac{NB}{kT}.$$

Die Magnetisierung ist der angreifenden Feldstärke proportional und gleichgerichtet (*Paramagnetismus*). Die Suszeptibilität χ_p ist positiv und nimmt mit wachsender Temperatur ab, da die thermische Bewegung dem ausrichtenden Effekt des angelegten Magnetfeldes entgegenwirkt. Die magnetische Gesamtenergie des Systems ist

$$U_M = - \int \bar{\mu} d\vec{B} = -\frac{N}{2} \chi_p B^2,$$

nimmt also mit wachsendem B ab. Eine paramagnetische Probe wird in den Bereich maximaler Feldstärke gezogen. Den Effekt des diamagnetischen Terms diskutieren wir im physikalisch wichtigen Fall $\vec{L} = \vec{S} = 0$, in dem er nicht vom paramagnetischen Term überdeckt wird. Wir legen $\vec{B}$ in 3-Richtung und berechnen

$$\Delta E = \frac{e^2 B^2}{8mc^2} \langle \gamma, 0, 0 | \sum_{\alpha} (Q_{\alpha 1}^2 + Q_{\alpha 2}^2) | \gamma, 0, 0 \rangle.$$

Der Operator

$$Q_1^2 + Q_2^2 = \frac{1}{3}(Q_1^2 + Q_2^2 - 2Q_3^2) + \frac{2}{3}(Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2)$$

ist die Summe eines skalaren Operators und der Komponente T_0^2 eines irreduziblen Tensoroperators zweiter Stufe, dessen Matrixelemente zwischen Zuständen mit $J = 0$ verschwinden. Also finden wir

$$\Delta E = \frac{e^2 B^2}{12mc^2} \langle \gamma, 0, 0 | \sum_{\alpha} \tilde{Q}_{\alpha}^2 | \gamma, 0, 0 \rangle \stackrel{\text{Def}}{=} \frac{e^2 B^2}{12mc^2} Z \overline{R^2}.$$

Die Magnetisierung eines verdünnten Gases aus N Atomen ist

$$N\mu = -N \frac{\partial \Delta E}{\partial B} = -\frac{e^2 Z \overline{R^2}}{6mc^2} NB;$$

sie ist dem angelegten Feld B entgegengerichtet (*Diamagnetismus*) und kommt nicht durch die Ausrichtung von magnetischen Momenten sondern durch *Polarisation* der Atome zustande. Deshalb ist die diamagnetische Suszeptibilität *temperaturunabhängig*. Die magnetische Energie nimmt mit $|B|$ ab, weshalb eine diamagnetische Probe aus einem Magnetfeld hinausgestoßen wird.

(B) Homogenes elektrisches Feld (*Stark-Effekt*)

Ein solches Feld führt zu einem Zusatzterm

$$V_5 = -e \sum_{\alpha} \tilde{Q}_{\alpha} \vec{E} = -\vec{D} \vec{E}$$

zur Hamiltonfunktion.

$$\vec{D} = e \sum_{\alpha} \vec{Q}_{\alpha}$$

heißt *Dipoloperator*.

V_5 ist gerade unter T und ungerade unter P , während V_3/V_4 gerade unter P und ungerade/gerade unter T waren. Wegen der T -Zeitinvarianz von $H_C + V_1 + V_2 + V_5$ muß für halbzahligen Gesamtspin Kramers-Entartung vorliegen. V_5 ist außerdem invariant gegen Spiegelungen an Ebenen, die den Vektor $\vec{E}$ enthalten. Legen wir $\vec{E}$ in 3-Richtung, so sehen wir, daß die Energieniveaus nur von $|M_J|$ abhängen können, was für halbzahliges J wirklich zu einer Kramers-Entartung führt.

Die Matrixelemente von V_5 verschwinden zwischen Paritätseigenzuständen zu gleicher Parität, so daß sich ein Effekt in der Störungstheorie erster Ordnung (linearer Stark-effekt) nur dann ergeben kann, wenn Energieeigenzustände mit verschiedener Parität miteinander entartet sind. Das ist beim Wasserstoff der Fall (z.B. $2s-2p$). Alle anderen Atome zeigen einen *quadratischen* Starkeffekt, für den die Störungstheorie in zweiter Ordnung anzuwenden ist.

Die Auspaltung der Energieeigenwerte ergibt sich wirklich durch Diagonalisierung der Matrix

$$e^2 E^2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \beta; JM | \sum_{\alpha} Q_{\alpha 3} | n \rangle \langle n | \sum_{\alpha} Q_{\alpha 3} | \beta; JM' \rangle}{E_0 - E_n} = e^2 E^2 \langle \beta; JM | \mathcal{O} | \beta; JM' \rangle,$$

die in der angegebenen Basis sogar schon diagonal ist, so daß nur noch die M -Abhängigkeit der Eigenwerte zu bestimmen ist. Der Operator $\mathcal{O}$ läßt sich in irreduzible Tensoroperatoren nullter und zweiter Stufe zerlegen:

$$\mathcal{O} = \mathcal{O}_0 + \mathcal{O}_2$$

mit

$$\mathcal{O}_0 = \sum_{i=1}^3 \sum_{n \neq 0} \frac{1}{3} \frac{(\sum_{\alpha} Q_{\alpha i}) | n \rangle \langle n | (\sum_{\alpha} Q_{\alpha i})}{E_0 - E_n}$$

und

$$\mathcal{O}_2 = \mathcal{O} - \mathcal{O}_0.$$

Das Wigner-Eckart-Theorem erlaubt es, diese Operatoren durch bequemer auszuwertende Tensoroperatoren zu ersetzen, wobei nur zwei noch zu berechnende Konstanten A_J , B_J freibleiben:

$$\begin{aligned} e^2 E^2 \langle \beta; JM | \mathcal{O} | \beta; JM \rangle &= e^2 E^2 \left[\frac{1}{3} A_J \langle \beta; JM | \vec{J}^2 | \beta; JM \rangle \right. \\ &\quad \left. + B_J \langle \beta; JM | J_3^2 - \frac{1}{3} \vec{J}^2 | \beta; JM \rangle \right] \\ &= e^2 E^2 \left[\frac{1}{3} A_J J(J+1) + B_J (M_J^2 - \frac{1}{3} J(J+1)) \right]. \end{aligned}$$

Wir sehen, daß wirklich die Lage der Niveaus nur von $|M_J|$ abhängt und, wie zu fordern, für $J = \frac{1}{2}$ keine Aufspaltung eintritt. Wenn E_0 die Grundzustandsenergie ist, so ist $\langle E_0; JM | \mathcal{O} | E_0; JM \rangle < 0$. Wir finden also, daß die elektrische Suszeptibilität stets *positiv* ist. Ein elektrisches Analogon zum Diamagnetismus existiert nicht.

2.4 Hyperfeinstruktur

Bei weiter erhöhten Ansprüchen an die Genauigkeit muß man berücksichtigen, daß der Kern eines Atoms nicht einfach eine Punktladung sondern eine Ladungs- und Stromverteilung von allerdings zehntausendmal geringerer Ausdehnung als die Atomhülle ist und elektrische und magnetische Multipolmomente besitzt. Hierbei ist in erster Linie das magnetische Dipolmoment des Kerns, in zweiter Linie sein elektrisches Quadrupolmoment zu berücksichtigen. Wir beschränken uns hier auf eine kurze Behandlung der Effekte des magnetischen Kern-dipolmomentes. Der Atomkern hat i.a. einen nicht-verschwindenden Drehimpuls $\vec{I}$ und ein magnetisches Dipolmoment

$$\mu_K = g_K \vec{I} \frac{e\hbar}{2Mc},$$

wo M die Kernmasse und g_K ein Faktor der Größenordnung Eins ist. Das magnetische Moment des Kerns ist also etwa tausendmal kleiner als Spin- und Bahnmagnetmomente der Elektronen. Dieses Kernmagnetmoment tritt mit dem von den Elektronen erzeugten Magnetfeld in Wechselwirkung, was zu einem zusätzlichen Term V_6 in der Hamiltonfunktion des Atoms führt, der von der Struktur

$$V_6 = a \left(g_K \frac{e\hbar}{2Mc} \right) \left(g_{JLS} \frac{e\hbar}{2mc} \right) \vec{I} \vec{J}$$

sein muß. Der ortsabhängige Faktor a ist für kleine Abstände vom Kern besonders groß, so daß, wie zu erwarten, besonders große Effekte für Wellenfunktionen mit endlicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort (s-Wellen) auftreten. Die neue Gesamthamiltonfunktion erhält dann nicht mehr Elektronendrehimpuls $\vec{J}$ und Kerndrehimpuls $\vec{I}$ einzeln sondern nur noch ihre Summe $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$. Die Behandlung des Effektes der Hyperfeinstrukturwechselwirkung geschieht analog zur Diskussion der Spin-Bahn-Kopplung:

Die Matrix

$$(\langle \gamma; J, M_J; I, M_I | V_6 | \gamma; J, M'_J; I, M'_I \rangle)$$

wird in der Basis

$$|\gamma; F, M_F\rangle = \sum_{M_J, M_I} |J, M_J; I, M_I\rangle \langle \gamma; J, M_J; I, M_I | F, M_F\rangle$$

diagonal, und die neuen Energieniveaus sind

$$E_{(J,I)F,M_F} = E_J + A[F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)].$$

Die ohne V_6 $(2J+1)(2I+1)$ -fach entarteten Niveaus spalten in $(2\min(I, J) + 1)$ Niveaus zu den Gesamtdrehimpulsen

$$F = |I - J|, \dots, |I + J|$$

auf.

2.5 Variationsverfahren

(Literatur: Thirring, Math. Phys. Bd. III)

Für $0 \neq |\varphi\rangle \in \mathcal{H}$ betrachten wir den Erwartungswert des Hamiltonoperators

$$E[\varphi] = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle},$$

der ein Funktional von $|\varphi\rangle$ ist. Fundamental ist der folgende

Satz:

$E[\varphi]$ ist genau dann stationär bei $|\varphi\rangle = |\psi\rangle$, wenn $|\psi\rangle$ Eigenzustand von H ist. Der zugehörige Eigenwert ist dann $E[\psi]$.

Beweis:

$$\delta E[\psi] = 0$$

$$\Leftrightarrow \langle \psi | \psi \rangle \delta E[\psi] = \delta \langle \psi | H | \psi \rangle - E[\psi] \delta \langle \psi | \psi \rangle = 0$$

$$\Leftrightarrow \langle \delta \psi | H - E[\psi] | \psi \rangle + \langle \psi | H - E[\psi] | \delta \psi \rangle = 0 \quad \forall \delta |\psi\rangle \in \mathcal{H}$$

$$\Leftrightarrow H|\psi\rangle = E[\psi]|\psi\rangle$$

(Ebensogut kann man $\langle \varphi | H | \varphi \rangle$ variieren mit der Nebenbedingung $\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$, was nach Einführung eines Lagrangsche Parameters auf

$$\delta \{ \langle \psi | H | \psi \rangle - \lambda \langle \psi | \psi \rangle \} = 0$$

führt.).

Weiter gilt, wie man sofort sieht:

Satz: Im Grundzustand $|\psi_0\rangle$ nimmt $E[\varphi]$ sein absolutes Minimum an:

$$E_0 = \inf_{|\varphi\rangle \neq 0} E[\varphi].$$

Nummeriert man die Energieeigenwerte ihrer Größe nach:

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots,$$

so findet man

$$\sum_{i=0}^N E_i = \inf_{D_{N+1} \subset \mathcal{H}} \text{Sp}_{D_{N+1}} H,$$

wobei $D_{N+1} \subset \mathcal{H}$ $(N+1)$ -dimensionale Teilräume von $\mathcal{H}$ sind und $\text{Sp}_{D_{N+1}} H$ wie folgt definiert ist: Sei $(|e_1\rangle, \dots, |e_{N+1}\rangle)$ irgendeine Orthonormalbasis von D_{N+1} . Dann ist

$$\text{Sp}_{D_{N+1}} H = \sum_{i=1}^{N+1} \langle e_i | H | e_i \rangle$$

(unabhängig von der Basis).

Zur konkreten Bestimmung von Energieeigenwerten und Eigenzuständen variiert man gewöhnlich nicht über alle Zustände in $\mathcal{H}$ sondern über eine geeignete parametrisierte Schar $\{|\varphi(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r)\rangle\}$ von „Probezuständen“ und sucht die stationären Punkte der Funktion

$$E(\alpha_1, \dots, \alpha_r) = E[\varphi(\alpha_1, \dots, \alpha_r)]$$

auf.

Dieses Verfahren führt zu guten Werten für die Energieniveaus, da ein Fehler erster Ordnung in $|\psi\rangle$ nur einen Fehler zweiter Ordnung zu $E[\psi]$ beiträgt. Für die Grundzustandsenergie ergeben Variationsverfahren stets *obere Schranken*.

Definition:

Eine Funktion $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ heißt konvex, wenn stets

$$f\left(\sum \mu_i x_i\right) \geq \sum \mu_i f(x_i)$$

für $x_i \in \mathbb{R}^n$ und $\mu_i \geq 0$, $\sum \mu_i = 1$.

Die Fläche unter den Kurvenbogen einer konvexen Funktion $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ ist konvex. Solche Funktionen sind durch Graphen mit monoton nicht-zunehmender Steigung gekennzeichnet. Lineare Funktionen sind konvex.

Satz:

f konvex $\Rightarrow f$ stetig, f hat überall rechte und linke Ableitungen, f'' existiert fast überall und ist dort ≤ 0 .

Satz:

$$(f_i)_{i \in I} \text{ konvex} \quad \Rightarrow \quad \inf_{i \in I} f_i \text{ konvex.}$$

Beweis:

$$\inf_{i \in I} f_i\left(\sum \mu_j x_j\right) \geq f_{i_0}\left(\sum \mu_j x_j\right) - \varepsilon \geq \sum \mu_j f_{i_0}(x_j) - \varepsilon \geq \sum \mu_j \inf_{i \in I} f_i(x_j) - \varepsilon \quad \forall \varepsilon > 0.$$

Hiermit gewinnen wir leicht eine wichtige Aussage über die Abhängigkeit der Energieeigenwerte der Hamiltonfunktion $H = H_0 + \lambda V$ von Störparameter λ .

Satz: $E_0(\lambda)$ (und $\sum_{i=0}^N E_i(\lambda)$) sind konvexe Funktionen von λ .

Beweis:

$$E_0(\lambda) = \inf_{|\varphi\rangle \in \mathcal{H} - \{0\}} f_\varphi(\lambda) = \inf_{|\varphi\rangle \in \mathcal{H} - \{0\}} \frac{\langle \varphi | H_0 + \lambda V | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle}$$

ist Infimum linearer, also konvexer Funktionen von λ . Dieser Satz erklärt, warum der störungstheoretische Beitrag zweiter Ordnung zur Grundzustandsenergie stets negativ ist.

Eine *untere* Schranke für die Grundzustandsenergie erhält man beispielsweise wie folgt:

Satz: Im Intervall

$$\begin{aligned} & [\langle H \rangle - \Delta H, \langle H \rangle + \Delta H] \\ & \left(\langle H \rangle = E[\varphi], \quad (\Delta H)^2 = \frac{\langle \varphi | (H - \langle H \rangle)^2 | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \right) \end{aligned}$$

liegt wenigstens ein Spektralwert von H .

(*Bew.:* Im Intervall $[0, (\Delta H)^2]$ liegt wenigstens ein Spektralwert von $(H - \langle H \rangle)^2$.) Wenn man weiß, daß $E_1 > E[\varphi] + \Delta H$, so ist $E_0 \geq E[\varphi] - \Delta H$.

Beispiel für Variationsverfahren: Grundzustand des Heliums:

Hamiltonoperator:

$$H = \frac{\vec{P}_1^2}{2m} + \frac{\vec{P}_2^2}{2m} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Versuchsfunktion:

$$\varphi_\alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\alpha^3}{\pi} e^{-\alpha(r_1 + r_2)}$$

Minimum von $E(\alpha)$:

$$E_{\min} = -23 \text{ eV}$$

Zum Vergleich:

Störungstheorie 0. Ordnung:	-54.12 eV
Störungstheorie 1. Ordnung:	-20.3 eV
Experimenteller Wert:	-24.46 eV

2.6 Hartree-Fock-Verfahren

Dies ist ein besonders wichtiges Variationsverfahren, das wir am Beispiel des Atoms mit höherer Kernladungszahl erläutern wollen. Es liefert eine Erklärung für die Existenz von Energieschalen und das Periodische System der Elemente und erlaubt die Bestimmung eines optimalen effektiven Zentralpotentials.

Hamiltonoperator:

$$H = \sum_{i=1}^Z \left[\frac{\vec{P}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = H_1 + H_2,$$

mit

$$H_1 = \sum_i h_i, \quad H_2 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \omega_{ij}.$$

Als Versuchszustände werden alle „Slaterdeterminanten“ von orthonormalen Einteilchenzuständen zugelassen:

$$|\Phi\rangle = \sqrt{Z!} \mathcal{A} |\hat{\Phi}\rangle$$

mit

$$\begin{aligned} |\hat{\Phi}\rangle &= |\alpha_1\rangle |\alpha_2\rangle \dots |\alpha_Z\rangle; & \langle \alpha_i | \alpha_j \rangle &= \delta_{ij} \\ \mathcal{A} |\hat{\Phi}\rangle &= \frac{1}{Z!} \sum_{\pi} \pi |\hat{\Phi}\rangle \text{sign } \pi, & \mathcal{A}^\dagger &= \mathcal{A} = \mathcal{A}^2, & [H_1, \mathcal{A}] &= [H_2, \mathcal{A}] = 0. \end{aligned}$$

Man findet:

$$\langle \Phi | H_1 | \Phi \rangle = Z! \langle \hat{\Phi} | H_1 \mathcal{A} | \hat{\Phi} \rangle = \sum_{\pi} \sum_i \langle \hat{\Phi} | h_i \pi | \hat{\Phi} \rangle \text{sign } \pi = \sum_i \langle \hat{\Phi} | h_i | \hat{\Phi} \rangle,$$

$$\langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \hat{\Phi} | \omega_{ij} (1 - \pi_{ij}) | \hat{\Phi} \rangle,$$

und somit

$$E[\Phi] = \sum_i \langle \alpha_i | h_i | \alpha_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \{ \langle \alpha_i \alpha_j | \omega_{ij} | \alpha_i \alpha_j \rangle - \langle \alpha_i \alpha_j | \omega_{ij} | \alpha_j \alpha_i \rangle \}.$$

Die Variation mit Lagrangschen Parametern führt zu

$$\delta \{ E[\Phi] - \sum_{i,j} \lambda_{ij} \langle \alpha_i | \alpha_j \rangle \} = 0$$

((λ_{ij}) hermitesch). Wenn man zu neuen Zuständen

$$|\tilde{\alpha}_i\rangle = \sum |\alpha_j\rangle C_{ji} \quad \text{mit} \quad \langle \tilde{\alpha}_i | \tilde{\alpha}_j \rangle = \delta_{ij}$$

übergeht, so ändert sich höchstens das Vorzeichen von $|\Phi\rangle$. Diese Freiheit nützen wir aus, um die Matrix $\lambda_{ij} = \varepsilon_j \delta_{ij}$ als diagonal anzunehmen. Die Variationsgleichung lautet dann

$$(\star) \quad h_i |\alpha_i\rangle + \sum_{j(i \neq j)} \{ \langle \alpha_j^{(2)} | \omega_{ij} | \alpha_i \alpha_j \rangle - \langle \alpha_j^{(2)} | \omega_{ij} | \alpha_j \alpha_i \rangle \} = \varepsilon_i |\alpha_i\rangle$$

oder in der Ortsdarstellung

$$(\star\star) \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{Ze^2}{|\vec{x}|} \right) \psi_{\alpha_i}(\vec{x}) + e^2 \sum_{j(j \neq i)} \left\{ \int d^3y \frac{\psi_{\alpha_j}^*(\vec{y})\psi_{\alpha_j}(\vec{y})}{|\vec{x} - \vec{y}|} \psi_{\alpha_i}(\vec{x}) - \int d^3y \frac{\psi_{\alpha_j}^*(\vec{y})\psi_{\alpha_i}(\vec{y})}{|\vec{x} - \vec{y}|} \psi_{\alpha_j}(\vec{x}) \right\} = \varepsilon_i \psi_{\alpha_i}(\vec{x}).$$

Dies ist die Hartree-Fock-Gleichung, eine Eigenwertgleichung für einen Operator, der selbst wieder von den gesuchten Eigenfunktionen abhängt, also eine komplizierte nicht-lineare Selbstkonsistenzgleichung. Die Lösung kann man durch eine iterative Prozedur zu bestimmen suchen. Man geht von einem Orthonormalsystem $\{|\alpha_i^{(0)}\rangle\}$ aus, bestimmt den Operator auf der linken Seite von $(\star)$, dann die Eigenfunktionen $\{|\alpha_i^{(1)}\rangle\}$ dieses Operators, hieraus wieder den Operator in nächster Näherung usw., solange bis die Eigenfunktionen sich reproduzieren und Selbstkonsistenz erreicht ist.

Die Deutung der Gleichung $(\star\star)$ ist einfach:

Der erste Term ist die kinetische Energie des i -ten Elektrons und seine potentielle Energie im Kernfeld. Der zweite Term ist die Coulombenergie des i -ten Elektrons in der Ladungsverteilung

$$\rho_i(\vec{y}) = e \sum_{j(j \neq i)} |\psi_{\alpha_j}(\vec{y})|^2$$

der übrigen $(Z - 1)$ Elektronen. Der dritte Term, der sogenannte *Austauschterm*, wird durch das Pauliprinzip erzwungen. Wenn man ihn „vernachlässigt“, so erhält man die sogenannte Hartree-Gleichung. Der Eigenwert ε_i ist die Ionisationsenergie in Hartree-Fock-Näherung, also die Energie, die aufgewandt werden muß, um das i -te Elektron aus dem Atom zu entfernen. Die Grundzustandsenergie des Atoms ist nicht etwa die Summe der Ionisationsenergien, denn wenn man alle Elektronen sukzessive aus dem Atom entfernt, so ist bei später entfernten nur die Restwechselwirkung mit den noch verbleibenden Elektronen in Rechnung zu stellen.

In der Tat findet man durch Multiplikation von $(\star)$ mit $|\alpha_i\rangle$ und Summation über i das physikalisch plausible Ergebnis

$$\sum_{i=1}^Z \varepsilon_i = \langle \Phi | H | \Phi \rangle + 2 \langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle.$$

Die Verhältnisse sind diesselben wie bei der klassischen Coulombenergie eines Systems von Punktladungen:

Gesamtenergie:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|},$$

Energie der Ladung q_i :

$$V_i = \sum_{j(j \neq i)} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|},$$

also

$$\sum_i V_i = 2V.$$

2.7 Born-Oppenheimer-Näherung für Moleküle

Atome können sich zu Molekülen zusammenschließen, indem sich die Elektronen (der äußeren Schalen) so umlagern, daß die Gesamtenergie des Moleküls geringer ist als die Summe der Energien der beteiligten Atome. Für das qualitative Verständnis von Molekülspektren ist der große Massenunterschied zwischen Elektronen und Atomkernen entscheidend.

Die Anregungen eines Moleküls lassen sich in diese Hauptgruppen aufteilen:

1. Elektronische Anregungen
2. Schwingungsanregungen
3. Rotationsanregungen

Über die Größenordnungen der Anregungsenergien ergibt eine einfache Betrachtung:

$$\mathcal{E}_{\text{el}}: \mathcal{E}_{\text{el}} \approx \frac{\vec{p}_m^2}{2m} \approx \frac{\hbar^2}{2ma^2} \approx \text{einige eV, ähnlich wie bei Atomen}$$

$\mathcal{E}_{\text{vib}}$: nimmt man die Molekülschwingung zur Größenabschätzung als harmonisch an, so erhält man für die elastische Energie $\frac{D}{2}x^2 = \frac{M\omega^2}{2}x^2$:

$$M\omega^2 a^2 \approx \mathcal{E}_{\text{el}} \approx \frac{\hbar^2}{2ma^2} \quad \Rightarrow \quad \hbar\omega \approx \mathcal{E}_{\text{vib}} \approx \frac{\hbar^2}{\sqrt{mM}a^2} \approx \sqrt{\frac{m}{M}} \mathcal{E}_{\text{el}}$$

$$\mathcal{E}_{\text{rot}}: \mathcal{E}_{\text{rot}} \approx \frac{L^2}{\theta} \approx \frac{\hbar^2}{Ma^2} \approx \sqrt{\frac{m}{M}} \mathcal{E}_{\text{vib}} \approx \frac{m}{M} \mathcal{E}_{\text{el}}.$$

$\mathcal{E}_{\text{el}}$, $\mathcal{E}_{\text{vib}}$ und $\mathcal{E}_{\text{rot}}$ sind also in ihrer Größenordnung jeweils um einen Faktor $\sqrt{\frac{m}{M}} \approx 10^{-2}$ unterschieden. Das führt zu der charakteristischen *Bandengestalt* der Molekülspektren: Jedem Elektronenterm entspricht eine Gruppe von Schwingungsniveaus, die jeweils wieder in verschiedene Rotationsniveaus aufspalten.

Wir kommen nun zur quantitativen Beschreibung von Molekülen. Eine Hamiltonfunktion ist schnell hingeschrieben:

$$\begin{aligned} H &= \sum_i \frac{\vec{P}_i^2}{2M_i} + \sum_\alpha \frac{\vec{p}_\alpha^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{Q}_i - \vec{Q}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2}{|\vec{q}_\alpha - \vec{q}_\beta|} - \sum_{i, \alpha} \frac{Z_i e^2}{|\vec{Q}_i - \vec{q}_\alpha|} \\ &= T_k + T_e + V(\vec{Q}_i, \vec{q}_\alpha) \\ &= T_k + H_0, \end{aligned}$$

wobei sich große Buchstaben ($\vec{P}, \vec{Q}, M, Z$) auf Kerne und kleine Buchstaben ($\vec{p}, \vec{q}, m$) auf Elektronen beziehen.

Für ein ruhendes Molekül wird der Gesamtimpuls der Kerne dem Gesamtimpuls der Elektronen entgegengesetzt gleich sein. Also ist die kinetische Energie T_K der Kerne um einen Faktor der Größenordnung m/M kleiner als die kinetische Energie T_e der Elektronen (und als V).

Die Kerne werden sich wegen ihrer großen Trägheit nur langsam bewegen, und während einer Schwingung der Kerne werden die Elektronen etwa hundertmal umlaufen können. Es liegt also nahe, in einem ersten Schritt T_K zu vernachlässigen. Der verbleibende Hamiltonoperator H_0 erfüllt $[H_0, \vec{Q}_i] = 0$, so daß die Kernörter $\vec{Q}_i$ Erhaltungsgrößen werden. Die Eigenzustände von H_0 können dann zugleich als Eigenvektoren von $\vec{Q} - i$ angenommen werden. In abkürzender Schreibweise erhalten wir

$$\begin{aligned} H_0|n, X\rangle &= E_n(X)|n, X\rangle \\ Q|n, X\rangle &= X|n, X\rangle \\ \langle n, X|n', X'\rangle &= \delta_{nn'}\delta(X - X') \end{aligned}$$

Ortsdarstellung:

$$\langle n, X|n', X'\rangle = \varphi_n(x, X)\delta(X - X')$$

$\varphi_n(x, X)$ darf als reell angenommen werden und

$$\langle \varphi_n, \varphi_n \rangle = \int dx |\varphi_n(x, X)|^2 = 1.$$

Die Energieeigenwerte $E_n(X)$ ergeben sich, indem man in H_0 die Operatoren $\vec{Q}_i$ durch die Parameter $\vec{X}_i$ ersetzt und die so erhaltene elektronische Hamiltonfunktion diagonalisiert. I.a. wird diese Diagonalisierung nicht voll gelingen, und man wird sich mit Variationsmethoden zur Bestimmung von $E_n(X)$ begnügen müssen.

Wenn man nun die durch T_K repräsentierte Kernbewegung berücksichtigt, so wird man in guter Näherung annehmen dürfen, daß die entsprechende Änderung der Elektronenzustände *adiabatisch* erfolgt und somit die *Größe* n , die den Elektronenzustand bei festgehaltenen Kernen charakterisiert, in sehr guter Näherung eine *erhaltene Größe* ist.

Der allgemeinste Zustand zu festen n ist von der Form

$$|\Phi_n\rangle = \int dX |n, X\rangle \psi(X)$$

oder in der Ortsdarstellung

$$\langle x, X|\Phi_n\rangle = \varphi_n(x, X)\psi(X), \quad \text{wobei} \quad \int dX |\psi(X)|^2 = 1.$$

Diese Zustände wollen wir als Versuchszustände zulassen, indem wir $\langle \Phi_n|H|\Phi_n\rangle$ variieren. Wir finden

$$\langle \Phi_n|H|\Phi_n\rangle = \langle \Phi_n|T_K|\Phi_n\rangle + \langle \Phi_n|H_0|\Phi_n\rangle$$

mit

$$\langle \Phi_n|H_0|\Phi_n\rangle = \int dX E_n(X) |\psi(X)|^2$$

und

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_n | T_K | \Phi_n \rangle &= \int dX \int dx \psi^*(X) \varphi_n(x, X) \sum_i -\frac{\hbar^2}{2M_i} \Delta_{X_i} (\varphi_n(x, X) \psi(X)) \\
&= \int dX \int dx \psi^*(X) \varphi_n(x, X) \\
&\quad \left\{ \varphi_n(x, X) \sum_i -\frac{\hbar^2}{2M_i} \Delta_{X_i} \psi(X) - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \vec{\nabla}_{X_i} \varphi_n(x, X) \vec{\nabla}_{X_i} \psi(X) \right. \\
&\quad \left. - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \psi(X) \Delta_{X_i} \varphi_n(x, X) \right\} \\
&= \int dX \psi^*(X) \left\{ - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \Delta_{X_i} + W_n(X) \right\} \psi(X),
\end{aligned}$$

wobei

$$W_n(X) = \sum_i \int dx \frac{\hbar^2}{2M_i} |\vec{\nabla}_{X_i} \varphi_n(x, X)|^2.$$

Hierbei haben wir die Identitäten

$$\begin{aligned}
\langle \varphi_n | \vec{\nabla}_X \varphi_n \rangle &= 0; \\
\langle \varphi_n | \Delta_X \varphi_n \rangle &= -\langle \vec{\nabla}_X \varphi_n | \vec{\nabla}_X \varphi_n \rangle,
\end{aligned}$$

die durch Differenzieren von $\langle \varphi_n | \varphi_n \rangle = 1$ folgen, ausgenutzt. Variation von $\langle \Phi_n | H | \Phi_n \rangle$ liefert dann die Gleichung

$$\left\{ - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \Delta_{X_i} + E_n(X) + W_n(X) \right\} \psi(X) = \varepsilon \psi(X),$$

eine Schrödingergleichung für die Funktion ψ , die Wellenfunktion der Kernbewegung. Hierbei ist $W_n \ll E_n$ eine kleine Zusatzgröße, die zu E_n geschlagen oder vernachlässigt wird. Wir sehen, daß $E_n(X)$, die Summe von Elektronenenergie und Coulombwechselwirkungsenergie der Kerne bei gegebenen Kernörtern als Potential für die Bewegung der Kerne auftritt. Die Gleichgewichtslage der Kerne muß einem Minimum von $E(X)$ entsprechen. Das Bindungspotential der Kerne hängt vom Elektronenzustand n ab.

Für zweiatomige Moleküle ist $E_n(X)$ gewöhnlich vom Typus eines Morsepotentials.

Für kleine Abstände ist das Potential stark abstoßend, hat, wenn ein stabiles Molekül existiert, ein Minimum und strebt für $|\vec{x}| \rightarrow \infty$ gegen einen festen Grenzwert.

3 Zeitabhängige Störungstheorie und Strahlung

3.1 Wiederholung zum Wechselwirkungsbild

Wenn der Hamiltonoperator $H = H_0 + V$ in zwei Terme aufspaltet, ist es oft zweckmäßig, im Wechselwirkungsbild zu arbeiten, in dem die Zeitabhängigkeit von Zuständen und Observablen gegeben ist durch

$$\begin{aligned} A_W(t) &= U_0^\dagger(t) A_S(t) U_0(t), \\ |\psi_W(t)\rangle &= U_0^\dagger(t) U(t, 0) |\psi_S(0)\rangle = W(t, 0) |\psi_S(0)\rangle. \end{aligned}$$

Hierbei ist $U_0(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t}$, und $U(t, t')$ ist durch die Differentialgleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t, t') = H U(t, t') \quad \text{und} \quad U(t', t') = \mathbf{1}$$

eindeutig bestimmt. $W(t, t')$ erfüllt

$$i\hbar \frac{d}{dt} W(t, t') = V_W(t) W(t, t'), \quad W(t', t') = \mathbf{1}$$

mit

$$V_W(t) = U^\dagger(t) V_S U(t).$$

Äquivalent dazu ist die Integralgleichung

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

aus der sich durch Iteration eine Lösung in Form einer unendlichen Reihe gewinnen läßt:

$$W(t, t') = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^n W_n(t, t')$$

mit

$$W_0(t, t') = \mathbf{1}; \quad W_n(t, t') = \int_{t'}^t d\tau_1 \int_{t'}^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_{t'}^{\tau_{n-1}} d\tau_n V_W(\tau_1) V_W(\tau_2) \dots V_W(\tau_n)$$

($n \geq 1$). Wegen

$$\frac{d}{dt} W_n(t, t') = V_W(t) W_{n-1}(t, t')$$

ergibt sich in der Tat eine Lösung der DGL.

Mit Hilfe des sogenannten *zeitgeordneten Produktes* läßt sich der Term W_n noch bequemer schreiben. Man definiert

$$\begin{aligned} T\{V(\tau_1) \dots V(\tau_n)\} = \\ \sum_{\pi \in S^n} \theta(\tau_{\pi(1)} - \tau_{\pi(2)}) \theta(\tau_{\pi(2)} - \tau_{\pi(3)}) \dots \theta(\tau_{\pi(n-1)} - \tau_{\pi(n)}) V(\tau_{\pi(1)}) \dots V(\tau_{\pi(n)}). \end{aligned}$$

Der Operator T bedeutet also, daß man ein Produkt der V 's so anzuordnen hat, daß die Zeitargumente von links nach rechts abnehmen. Es ergibt sich

$$W_n(t, t') = \frac{1}{n!} \int_{t'}^t d\tau_1 \int_{t'}^{\tau_1} d\tau_2 \dots \int_{t'}^{\tau_{n-1}} d\tau_n T\{V_W(\tau_1) \dots V_W(\tau_n)\}$$

und, in offensichtlicher symbolischer Schreibweise die *Dysonsche Formel*

$$W(t, t') = T \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t d\tau V_W(\tau) \right].$$

Wenn $V_W(\tau)$ und τ unabhängig oder $[V_W(\tau), V_W(\tau')] = 0$, so geht dies in eine normale Exponentialfunktion über.

Sehr oft kann man sich mit einer Näherung erster Ordnung in V_W begnügen:

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

Für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Eigenzuständen $|\varphi_i\rangle$ und $|\varphi_f\rangle$ von H_0 unter dem Einfluß einer periodischen Störung

$$V_S = V_W e^{-i\omega t} + V_W^\dagger e^{i\omega t}$$

hatten wir in (QM I,3.7) gefunden

$$\omega_{fi} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{2\pi}{\hbar^2} t \delta(\omega_f - \omega_i - \omega) |\langle \varphi_f | V_W | \varphi_i \rangle|^2 \quad (E_a = \hbar\omega_a).$$

Für $\omega_f \geq \omega_i$ und $\omega \geq 0$ bedeutet dies entweder die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang $i \rightarrow f$ (Absorption) oder die Wahrscheinlichkeit für einen induzierten Übergang $f \rightarrow i$ (stimulierte Emission). Beide Wahrscheinlichkeiten sind gleich. Wenn die Störung nicht rein periodisch sondern mit einer Frequenzdichte $\rho(\omega)$ über ein Frequenzband verteilt ist, so ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

$$\dot{W}_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle \varphi_f | V_{\omega_{fi}} | \varphi_i \rangle|^2 \rho(\omega_{fi})$$

$$(\omega_{fi} = \omega_f - \omega_i).$$

3.2 Störung durch eine ebene Lichtwelle

Der Hamiltonoperator eines Atoms in einem durch ein Vektorpotential $\vec{A}(\vec{x}, t)$ gegebenen äußeren Feld mit $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ ist bei Vernachlässigung des diamagnetischen Terms und relativistischer Effekte

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\alpha} \left[\frac{(\vec{P}_{\alpha} - \frac{e}{c} \vec{A}_{\alpha})^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\vec{x}_{\alpha}|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2}{|\vec{x}_{\alpha} - \vec{x}_{\beta}|} - \frac{e\hbar}{mc} \sum_{\alpha} \vec{s}_{\alpha} (\vec{\nabla} \times \vec{A}_{\alpha}) \\ &= \sum_{\alpha} \left[\frac{\vec{P}_{\alpha}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\vec{x}_{\alpha}|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2}{|\vec{x}_{\alpha} - \vec{x}_{\beta}|} - \frac{e}{mc} \sum_{\alpha} [\vec{A}_{\alpha} \vec{P}_{\alpha} + \hbar \vec{s}_{\alpha} \vec{\nabla} \times \vec{A}_{\alpha}] \\ &= H_0 + V(t). \quad (\vec{A}_{\alpha} = \vec{A}(\vec{x}_{\alpha}, t)) \end{aligned}$$

Sofern das äußere Feld durch eine ebene Lichtwelle gegeben ist, setzen wir

$$\vec{A}(\vec{x}, t) = \frac{\vec{\varepsilon} a}{k} \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{x}), \quad (\varepsilon^2 = 1, \omega = kc)$$

also

$$\begin{aligned}\vec{E}(\vec{x}, t) &= -1/c \dot{\vec{A}} = \vec{\varepsilon} a \sin(\omega t - \vec{k}\vec{x}) \\ \vec{B}(\vec{x}, t) &= -\frac{\vec{\varepsilon} \times \vec{k}}{k} a \sin(\omega t - \vec{k}\vec{x})\end{aligned}$$

Wir sehen, daß $\vec{\varepsilon}$ die Bedeutung eines Polarisationsvektors hat. Die zeitlich gemittelte Energiedichte ist:

$$\rho_E = \frac{1}{8\pi} (\overline{\vec{E}^2} + \overline{\vec{B}^2}) = \frac{a^2}{8\pi}.$$

Vergleich mit Abschnitt 3.1 ergibt also für die ebene Lichtwelle ein periodisches Störpotential

$$V_W = -\frac{ae}{2m\omega} \sum_{\alpha} \left\{ \vec{\varepsilon} \vec{P}_{\alpha} + \frac{\hbar}{2i} \vec{\varepsilon} (\vec{k} \times \vec{\sigma}_{\alpha}) \right\} e^{i\vec{k}\vec{x}_{\alpha}}.$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde unter dem Einfluß der Störung durch eine ebene Lichtwelle, gemittelt über Einfallsrichtung und Polarisation der Welle, erhalten wir

$$\dot{W}_{fi} = B_{fi} \rho_E(\omega_{fi}),$$

wobei der Einsteinkoeffizient B_{fi} gegeben ist durch

$$B_{fi} = \frac{\pi e^2}{2\hbar^2 m^2 \omega_{fi}^2} \int d\Omega_k |\langle \varphi_f | \sum_{\alpha} e^{i\vec{k}\vec{x}_{\alpha}} \left\{ \vec{P}_{\alpha}^{\perp} + \frac{\hbar}{2i} \vec{k} \times \vec{\sigma}_{\alpha} \right\} | \varphi_i \rangle|^2 \quad (\vec{P}^{\perp} = \frac{1}{k^2} \vec{k} \times (\vec{P} \times \vec{k})).$$

B_{fi} beschreibt für $E_f > E_i$ Übergänge $i \rightarrow f$ (Absorption) und induzierte Übergänge $f \rightarrow i$ (stimulierte Emission). Übergänge $f \rightarrow i$ finden auch ohne zeitabhängige Störung spontan statt (spontane Emission). Zur Berechnung der Übergangsrate A_{fi} ist die Wechselwirkung mit den Freiheitsgeraden des elektromagnetischen Strahlungsfeldes zu berücksichtigen, was exakt nur im Rahmen der Quantenelektrodynamik möglich ist. Es führt jedoch eine einfache Hilfsüberlegung zum Ziel.

Im thermischen Gleichgewicht müssen für jedes Paar i, f mit $E_f > E_i$ pro Sekunde gleich viele Übergänge $i \rightarrow f$ wie Übergänge $f \rightarrow i$ stattfinden. Wenn wir die Zahl der Atome im Zustand a mit N_a bezeichnen, so bedeutet dies

$$N_i B_{fi} \rho_E(\omega_{fi}) = N_f B_{fi} \rho_E(\omega_{fi}) + N_f A_{fi}$$

oder

$$\rho_E(\omega_{fi}) = \frac{N_f A_{fi}}{(N_i - N_f) B_{fi}} = \frac{A_{fi}}{B_{fi}} \frac{1}{\frac{N_i}{N_f} - 1}.$$

Nun ist $N_a = e^{-\frac{E_a}{kT}}$ und $\rho_E(\omega)$ muß im Gleichgewicht mit der Planck-Verteilung

$$\rho_P(\omega) = \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1}$$

übereinstimmen. Das ist nur möglich, wenn

$$A_{fi} = \frac{\hbar \omega_{fi}^3}{\pi^2 c^3} B_{fi}.$$

Zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten ist die Größe

$$\vec{\xi}_{fi} = e \langle \varphi_f | \sum_{\alpha} e^{i\vec{k}\vec{x}_{\alpha}} \left\{ \vec{P}_{\alpha}^{\perp} + \frac{\hbar}{2i} \vec{k} \times \vec{\sigma}_{\alpha} \right\} | \varphi_i \rangle$$

heranzuziehen. Für die Größenordnung der Matrixelemente der auftretenden Operatoren gilt:

$$\begin{aligned} |\langle \varphi_f | \vec{x}_{\alpha} | \varphi_i \rangle| &\simeq R \quad \text{Atomdurchmesser} \approx 10^{-8} \text{cm} \\ |\langle \varphi_f | \vec{P}_{\alpha} | \varphi_i \rangle| &\simeq \frac{\hbar}{R} \\ |\langle \varphi_f | \vec{\sigma}_{\alpha} | \varphi_i \rangle| &\simeq 1. \end{aligned}$$

In der Nähe der Resonanzübergänge ist $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, wobei die Wellenlänge λ von der Größenordnung $\lambda \simeq 10^{-5} \text{cm}$ ist. Damit ergibt sich

$$\frac{|\langle \varphi_f | \frac{\hbar}{2i} \vec{k} \times \vec{\sigma}_{\alpha} | \varphi_i \rangle|}{|\langle \varphi_f | \vec{P}_{\alpha} | \varphi_i \rangle|} \simeq |\langle \varphi_f | \vec{k} \vec{x}_{\alpha} | \varphi_i \rangle| \simeq \frac{R}{\lambda} \stackrel{\text{Def}}{=} \gamma \ll 1.$$

Das legt eine Entwicklung nach dem kleinen Parameter γ nahe. (Bei elektromagnetischen Übergängen in Kernen liegen die Größenverhältnisse anders.)

In guter Näherung ist $\vec{\xi}_{fi}$ gegeben durch das elektrische Dipolmoment

$$\begin{aligned} \vec{\xi}_{fi}^{E1} &= e \langle \varphi_f | \sum_{\alpha} \vec{P}_{\alpha}^{\perp} | \varphi_i \rangle \\ &= me \langle \varphi_f | \sum_{\alpha} \dot{\vec{Q}}_{\alpha}^{\perp} | \varphi_i \rangle \\ &= \frac{mei}{\hbar} \langle \varphi_f | [H, \sum_{\alpha} \vec{Q}_{\alpha}^2] | \varphi_i \rangle \\ &= im\omega_{fi} \langle \varphi_f | \sum_{\alpha} \vec{Q}_{\alpha}^{\perp} | \varphi_i \rangle \\ &= im\omega_{fi} \langle \varphi_f | \vec{D}^{\perp} | \varphi_i \rangle, \end{aligned}$$

woraus

$$B_{fi} \approx B_{fi}^{E1} \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |\langle \varphi_f | \vec{D}^{\perp} | \varphi_i \rangle|^2$$

folgt. Die nächsten, um einen Faktor $\gamma = \frac{R}{\lambda}$ unterdrückten Beiträge zu $\vec{\xi}_{fi}$ sind

$$\begin{aligned} \vec{\xi}_{fi}^{M1} &= -im\omega_{fi} \frac{\vec{k}}{k} \times \langle \varphi_f | \frac{e\hbar}{2mc} (\vec{L} + 2\vec{S}) | \varphi_i \rangle \quad \text{Magnetisches Dipolmoment,} \\ \vec{\xi}_{fi}^{E2} &= -\frac{em\omega_{fi}}{2} \langle \varphi_f | \sum_{\alpha} (\vec{k} \vec{x}_{\alpha}) \vec{x}_{\alpha}^{\perp} | \varphi_i \rangle \quad \text{Elektrische Quadrupolmoment.} \end{aligned}$$

Mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems leitet man *Auswahlregeln* für die Übergangsmatrixelemente $\vec{\xi}_{fi}^{En}$ und $\vec{\xi}_{fi}^{Mn}$ her, die wir für die elektrischen Dipolübergänge hier aufführen wollen. $\vec{D}$ ist ein Vektoroperator (irreduzibler Tensoroperator erster Stufe) und von ungerader Parität. Deshalb gilt für

$$\langle E; J, M_J | \vec{D} | E'; J', M'_J \rangle = \langle \varphi_f | \vec{D} | \varphi_i \rangle$$

allgemein:

1. $\Delta J = 0, \pm 1, \Delta M_J = 0, \pm 1, (\Delta J = J - J', \dots)$
2. Übergänge mit $J = \Delta J = 0$ sind verboten,
3. $|\varphi_f\rangle$ und $|\varphi_i\rangle$ müssen entgegengesetzte Parität haben,

bei $L - S$ -Kopplung für $\langle E, L, S; J, M_J | \vec{D} | E', L', S'; J', M_J' \rangle$:

4. $\Delta S = 0$,
5. $\Delta L = 0, \pm 1$,

in der Zentralfeldnäherung:

6. $\Delta \sum_{\alpha} l_{\alpha} = 1$ (da die Parität durch $P = e^{\sum_{\alpha} l_{\alpha}}$ gegeben ist.)
7. Die Konfiguration von $|\varphi_f\rangle$ und $|\varphi_i\rangle$ dürfen sich nur in einer Besetzungszahl unterscheiden (da $\vec{D}$ ein Einteilchenoperator ist). Insbesondere ändert sich nur ein Einteilchendrehimpuls l_{α} , und es ist $\Delta l_{\alpha} = \pm 1$.

4 Streutheorie

4.1 Møller-Operatoren

Ein *Streuzustand* eines quantenmechanischen (oder klassischen) Systems ist dadurch gekennzeichnet, daß in der fernen Vergangenheit und in der fernen Zukunft „freie“ Teilchen beobachtet werden können. Es liegt nahe, einen Streuzustand durch die sich frei entwickelnden Zustände, gegen die er für $t \rightarrow -\infty$ oder für $t \rightarrow +\infty$ strebt, zu charakterisieren. Zur Illustration geben wir folgendes Bild:

$$\lim_{t \rightarrow \mp \infty} \left\| e^{-\frac{i}{\hbar} H t} |\varphi_{\text{in}}\rangle - e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\varphi\rangle \right\| = 0$$

oder

$$\lim_{t \rightarrow \mp \infty} \left\| |\varphi_{\text{out}}\rangle - e^{\frac{i}{\hbar} H t} e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\varphi\rangle \right\| = 0.$$

Man definiert ein- und auslaufende Zustände $|\varphi_{\text{in}}\rangle$ und $|\varphi_{\text{out}}\rangle$, indem man ihre Zeitentwicklung mit der freien Zeitentwicklung eines Zustandes $|\varphi\rangle$ vergleicht und den Zusammenfall für $t \rightarrow -\infty$ bzw. für $t \rightarrow +\infty$ fordert.

Die Mølleroperatoren $\Omega_{\text{in}} = \Omega_{\pm}$ sind definiert durch

$$|\varphi_{\text{in}}\rangle = \Omega_{\pm} |\varphi\rangle = \lim_{t \rightarrow \mp \infty} e^{\frac{i}{\hbar} H t} e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\varphi\rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} W^{\dagger}(t) |\varphi\rangle.$$

$W(t)$ ist gerade Zeitentwicklungsoperator im Wechselwirkungsbild. Die Operatoren $\Omega_{\pm}$ werden nur existieren (im starken Sinne, nicht im Sinne der Operatornorm), wenn $V = H - H_0$ im räumlich Unendlichen schnell genug abfällt. Eine hinreichende Bedingung für die Existenz von $\Omega_{\pm}$ ist

$$\int d^3x |V(x)|^2 < \infty \quad \text{und} \quad \lim_{r \rightarrow 0} r^2 V(r) = 0.$$

Beweis: Es ist

$$\|V e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 \tau} |\varphi\rangle\|^2 = \int d^3x |V(x)|^2 |\varphi(\vec{x}, \tau)|^2 \leq \frac{C\varphi}{\tau^3} \int d^3x |V(x)|^2$$

für große τ und

$$\begin{aligned} \hbar \|W^\dagger(t)|\varphi\rangle - W^\dagger(t')|\varphi\rangle\| &= \hbar \left\| \int_{t'}^t d\tau \frac{dW^\dagger}{d\tau} |\varphi\rangle \right\| \\ &= \left\| \int_{t'}^t d\tau e^{\frac{i}{\hbar} H \tau} V e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 \tau} |\varphi\rangle \right\| \\ &\leq \left| \int_{t'}^t d\tau \|e^{\frac{i}{\hbar} H \tau} V e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 \tau} |\varphi\rangle\| \right| \\ &= \left| \int_{t'}^t d\tau \|V e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 \tau} |\varphi\rangle\| \right| \\ &\leq a_\varphi \left[\int d^3x |V(x)|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \left| t^{-\frac{1}{2}} - t'^{-\frac{1}{2}} \right| \\ &< \varepsilon \quad \text{für } t, t' > N(\varepsilon). \end{aligned}$$

Eigenschaften der Møller-Operatoren:

1. $\Omega_{\pm}$ sind *isometrische* Operatoren $\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$, d.h.

$$\Omega_{\pm}^\dagger \Omega_{\pm} = \mathbf{1} \quad \text{oder} \quad \langle \Omega_{\pm} \varphi | \Omega_{\pm} \varphi \rangle = \langle \varphi | \varphi \rangle \quad \forall |\varphi\rangle \in \mathcal{H}.$$

$$(\text{Beweis: } \langle \Omega_{\pm} \varphi | \Omega_{\pm} \varphi \rangle = \lim_{t \rightarrow \mp \infty} \langle W^\dagger(t) \varphi | W^\dagger(t) \varphi \rangle = \langle \varphi | \varphi \rangle)$$

- 2.

$$H \Omega_{\pm} = \Omega_{\pm} H_0; \quad \Omega_{\pm}^\dagger H = H_0 \Omega_{\pm}^\dagger$$

(*Beweis:* $\Omega_{\pm} = \lim_{t \rightarrow \mp \infty} e^{\frac{i}{\hbar} H(t+\tau)} e^{-\frac{i}{\hbar} H_0(t+\tau)} \approx e^{\frac{i}{\hbar} H \tau} \Omega_{\pm} e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 \tau}$. Differentiation nach τ liefert die erste Behauptung, die zweite folgt durch Adjunktion.)

Das bedeutet, daß $\Omega_{\pm}$ Eigenzustände von H_0 in Eigenzustände von H zu demselben Eigenwert umwandelt. Sei nämlich $H_0|E\rangle = E|E\rangle$, dann ist

$$H \Omega_{\pm} |E\rangle = \Omega_{\pm} H_0 |E\rangle = E \Omega_{\pm} |E\rangle.$$

3. Erhaltungsgrößen A mit $[H, A] = [H_0, A] = 0$ kommutieren auch mit $\Omega_{\pm}$. Das gilt etwa für Drehimpuls, Parität etc.

4. Unter der Bewegungsumkehrtransformation θ gilt, wenn $[\theta, H] = [\theta, H_0] = 0$:

$$\theta^\dagger \Omega_{\pm} \theta = \Omega_{\mp}$$

oder, für Zustände, etwa für $|\vec{p}_{\text{in}}\rangle_{\text{out}}$ (spinlose Teilchen)

$$\theta|\vec{p}_{\text{in}}\rangle_{\text{out}} = \theta\Omega_{\pm}|\vec{p}\rangle = \Omega_{\mp}\theta|\vec{p}\rangle = \Omega_{\mp}|- \vec{p}\rangle = |- \vec{p}_{\text{out}}\rangle_{\text{in}}.$$

Dies ist ein physikalisch plausibles Ergebnis. Insbesondere werden ein- und auslaufende Zustände untersucht.

5. $\Omega_{\pm}$ ist zwar isometrisch, aber *i.a. nicht unitär*. Es gilt $\Omega_{\pm}^{\dagger}\Omega_{\pm} = \mathbf{1}$. Von $\Omega_{\pm}\Omega_{\pm}^{\dagger}$ läßt sich allgemein nur sagen, daß dies ein Projektionsoperator sein muß:

$$(\Omega_{\pm}\Omega_{\pm}^{\dagger})^{\dagger} = \Omega_{\pm}\Omega_{\pm}^{\dagger}; \quad (\Omega_{\pm}\Omega_{\pm}^{\dagger})^2 = \Omega_{\pm}(\Omega_{\pm}^{\dagger}\Omega_{\pm})\Omega_{\pm}^{\dagger} = \Omega_{\pm}\Omega_{\pm}^{\dagger}.$$

Für Bindungszustände $|\psi_E\rangle$ mit $H|\psi_E\rangle = E|\psi_E\rangle$ und $E < 0$ ist $\Omega_{\pm}^{\dagger}|\psi_E\rangle$ ein Eigenzustand zu H_0 mit negativen Eigenwert, also $\Omega_{\pm}^{\dagger}|\psi_E\rangle = 0$. Wenn wir mit P_B den Projektor auf die Bindungszustände von $\mathcal{H}$ bezeichnen, so gilt also $P_B\mathcal{H} \subset \text{kern}\Omega_{\pm} = (\Omega_{\pm}\mathcal{H})^{\perp}$. Für genügend schnell abfallende Potentiale gilt *asymptotische Vollständigkeit*:

$$\Omega_{\pm}\mathcal{H} = (\mathbf{1} - P_B)\mathcal{H}.$$

Gleichwertig hiermit sind die Aussagen

$$\text{kern}\Omega_{\pm}^{\dagger} = P_B\mathcal{H} \quad \text{oder} \quad \Omega_{\pm}\Omega_{\pm}^{\dagger} = \mathbf{1} - P_B.$$

Asymptotische Vollständigkeit entspricht der physikalischen Forderung, daß jeder Zustand, der orthogonal zu allen Bindungszuständen ist, ein Streuzustand ist.

4.2 S-Matrix

$\langle b_{\text{out}}|a_{\text{in}}\rangle$ ist die Übergangsamplitude, die beschreibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Zustand, der in der fernen Vergangenheit durch die freie Konfiguration a gegeben war, in der fernen Zukunft der Konfiguration b entsprechen wird. $\langle b_{\text{out}}|a_{\text{in}}\rangle$ ist also genau die Größe, die es erlaubt, die Wahrscheinlichkeitsverteilung für das Ergebnis eines Streuexperimentes vorherzusagen und insbesondere den differentiellen Wirkungsquerschnitt zu bestimmen. Wir schreiben $\langle b_{\text{out}}|a_{\text{in}}\rangle$ als Matrixelement eines Operators, einmal zwischen freien Zuständen und einmal zwischen in-Zuständen

$$\langle b_{\text{out}}|a_{\text{in}}\rangle = \langle \Omega_- b | \Omega_+ a \rangle = \langle b | \Omega_-^{\dagger} \Omega_+ | a \rangle = \langle b | \tilde{S} | a \rangle,$$

$$\langle b_{\text{out}}|a_{\text{in}}\rangle = \langle \Omega_- b | a_{\text{in}} \rangle = \langle \Omega_- \Omega_+^{\dagger} b_{\text{in}} | a_{\text{in}} \rangle = \langle b_{\text{in}} | \Omega_+ \Omega_-^{\dagger} | a_{\text{in}} \rangle = \langle b_{\text{in}} | S | a_{\text{in}} \rangle.$$

Also erhalten wir zwei Operatoren $S = \Omega_+ \Omega_-^{\dagger}$ und $\tilde{S} = \Omega_-^{\dagger} \Omega_+$.

Für die Potentialstreuung ist i.a. $\tilde{S}$ der praktischere Operator, während S auch unter allgemeineren Rahmenbedingungen der Quantenfeldtheorie definierbar ist, bei der die Wechselwirkung auch am Zustandekommen der „freien“ Teilchen, mit denen ein Streuexperiment ausgeführt wird, beteiligt ist.

Man rechnet leicht nach:

$$\tilde{S} = \lim_{\substack{t \rightarrow +\infty \\ t' \rightarrow -\infty}} W(t, t')$$

und

$$\tilde{S}^{\dagger} \tilde{S} = \tilde{S} \tilde{S}^{\dagger} = \mathbf{1} :$$

$\tilde{S}$ ist unitär;

$$S^\dagger S = S S^\dagger = \mathbf{1} - P_B :$$

S ist nur auf den Raum $(\mathbf{1} - P_B)\mathcal{H}$ der Streuzustände unitär.

Energieerhaltung:

$$[\tilde{S}, H_0] = 0, \quad [S, H] = 0.$$

Andere Erhaltungsgrößen:

$$[H, A] = [H_0, A] = 0 \quad \Rightarrow \quad [\tilde{S}, A] = [S, A] = 0.$$

Bewegungsumkehr:

$$\theta^\dagger S \theta = S^\dagger; \quad \theta^\dagger \tilde{S} \theta = \tilde{S}^\dagger.$$

Das heißt

$$\langle \theta b | \tilde{S} | \theta a \rangle = \langle b | \theta^\dagger \tilde{S} \theta | a \rangle^* = \langle b | \tilde{S}^\dagger | a \rangle^* = \langle a | \tilde{S} | b \rangle :$$

Die Übergangsamplituden für Hin- und Rückreaktion sind gleich.

4.3 Lippmann-Schwinger-Gleichung

Wir erhalten einen besonders bequemen Ausdruck für Ω_+ , wenn wir uns auf Eigenzustände von H_0 beschränken.

$$H_0 |\varphi_E\rangle = E |\varphi_E\rangle$$

$$\begin{aligned} \Omega_\pm |\varphi_E\rangle &= \lim_{t \rightarrow \mp\infty} e^{\frac{i}{\hbar} H t} e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} |\varphi_E\rangle \\ &= \left(\mathbf{1} + \lim_{t \rightarrow \mp\infty} \int_0^t d\tau \frac{d}{d\tau} \left\{ e^{\frac{i}{\hbar} H \tau} e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 \tau} \right\} \right) |\varphi_E\rangle \\ &= \left(\mathbf{1} + \frac{i}{\hbar} \lim_{t \rightarrow \mp\infty} \int_0^t d\tau e^{\frac{i}{\hbar} H \tau} V e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 \tau} \right) |\varphi_E\rangle \\ &= \left(\mathbf{1} + \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \lim_{t \rightarrow \mp\infty} \frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau e^{\frac{i}{\hbar} (H - E \mp i\varepsilon) \tau} V \right) |\varphi_E\rangle \\ &= \left(\mathbf{1} - \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \frac{1}{H - E \mp i\varepsilon} V \right) |\varphi_E\rangle. \end{aligned}$$

Man läßt aus Bequemlichkeitsgründen das Symbol $\lim_{\varepsilon \downarrow 0}$ gewöhnlich weg und erhält damit auf dem (uneigentlichen) Eigenraum $\mathcal{H}_E$ von H für $\Omega_\pm$ den Ausdruck

$$\Omega_\pm = \mathbf{1} - \frac{1}{H - E \mp i\varepsilon} V.$$

Hierbei ist $(H - E \mp i\varepsilon)^{-1} = R_H(E \pm i\varepsilon)$, wobei die Resolvente $R_H(z)$ durch $R_H(z) = \frac{1}{H - z}$ definiert ist. $R_H(z)$ ist analytisch injektiv und stetig für $z \notin \text{Spec} H$.

Das Spektrum von H besteht aus der positiv-reellen Achse und Punkten auf der negativ-reellen Achse, die den Bindungszuständen von H entsprechen. $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} R_H(E \pm i\varepsilon)$ existiert noch im Distributionssinne.

Für $H = H_0 + V$ gilt die *Resolventenidentität*:

$$\frac{1}{H - z} = \frac{1}{H_0 - z} - \frac{1}{H_0 - z} V \frac{1}{H - z} = \frac{1}{H_0 - z} - \frac{1}{H - z} V \frac{1}{H_0 - z}.$$

(Zum Beweis multipliziere man von links und rechts mit $H_0 - z$ und $H - z$.) Einsetzen der Resolventenidentität ergibt die *Lippmann-Schwinger-Gleichung*:

$$\begin{aligned} \Omega_{\pm} &= \mathbf{1} - \frac{1}{H_0 - E \mp i\varepsilon} V + \frac{1}{H_0 - E \mp i\varepsilon} V \frac{1}{H - E \mp i\varepsilon} V \\ &= \mathbf{1} - \frac{1}{H_0 - E \mp i\varepsilon} V \Omega_{\pm}. \end{aligned}$$

Angewandt auf einen Zustand $|\varphi\rangle$ führt dies auf die Integralgleichung $(H_0|\varphi\rangle = E|\varphi\rangle)$

$$|\varphi_{\text{out}}^{\text{in}}\rangle = |\varphi\rangle - \frac{1}{H_0 - E \mp i\varepsilon} V |\varphi_{\text{out}}^{\text{in}}\rangle$$

für die Zustände $|\varphi_{\text{out}}^{\text{in}}\rangle$. Durch Iteration erhält man die Bornsche Reihe

$$\Omega_{\pm} = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{-1}{H_0 - E \mp i\varepsilon} V \right)^n \quad \text{oder} \quad |\varphi_{\text{out}}^{\text{in}}\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{-1}{H_0 - E \mp i\varepsilon} V \right)^n |\varphi\rangle.$$

In der Ortsdarstellung lautet die Lippmann-Schwinger-Gleichung für den Zustand $|\vec{k}_{\text{in}}\rangle$

$$\langle \vec{x} | \vec{k}_{\text{in}} \rangle = \langle \vec{x} | \vec{k} \rangle - \int d^3x' \left\langle \vec{x} \left| \frac{1}{H_0 - E_k - i\varepsilon} \right| \vec{x}' \right\rangle V(\vec{x}') \langle \vec{x}' | \vec{k}_{\text{in}} \rangle.$$

Oder wegen

$$\left\langle \vec{x} \left| \frac{1}{H_0 - E_k - i\varepsilon} \right| \vec{x}' \right\rangle = (2\pi)^{-3} \int d^3k' \frac{e^{i\vec{k}'(\vec{x}-\vec{x}')}}{\frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}'^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 - i\varepsilon} = \frac{2m}{4\pi\hbar^2} \frac{e^{ik|\vec{x}-\vec{x}'|}}{|\vec{x}-\vec{x}'|} :$$

$$\psi_{\vec{k}_{\text{in}}}(\vec{x}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} e^{i\vec{k}\vec{x}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3x' \frac{e^{ik|\vec{x}-\vec{x}'|}}{|\vec{x}-\vec{x}'|} V(\vec{x}') \psi_{\vec{k}_{\text{in}}}(\vec{x}').$$

Dies ist genau die Integralgleichung, die wir in QM I, 2.5 für Lösungen der Schrödingergleichung gefunden hatten, deren asymptotisches Verhalten durch die Überlagerung einer ebenen Welle und einer auslaufenden richtungsmodulierten Kugelwelle gegeben ist. Vergleich mit dem asymptotischen Verhalten

$$\psi_{\vec{k}_{\text{in}}} \sim (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \left[e^{i\vec{k}\vec{x}} + f(\vec{k}', \vec{k}) \frac{e^{ik|\vec{x}|}}{|\vec{x}|} \right]$$

ergibt für die Streuamplitude den Ausdruck

$$f(\vec{k}', \vec{k}) = -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \langle \vec{k}' | V | \vec{k}_{\text{in}} \rangle = -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \langle \vec{k}' | V \Omega_+ | \vec{k} \rangle \stackrel{\text{Def}}{=} -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \langle \vec{k}' | T | \vec{k} \rangle.$$

Die Größe $T = V\Omega_+$, deren Matrixelemente zwischen freien Zuständen gleicher Energie die Streuamplitude ergeben, heißt T -Matrix:

$$\langle a|T|b\rangle = \langle a|V\Omega_+|b\rangle = \langle a|V|b_{\text{in}}\rangle.$$

Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt finden wir sofort

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\vec{k}', \vec{k})|^2 = \left(\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2}\right)^2 |\langle \vec{k}'|T|\vec{k}\rangle|^2.$$

Der Zusammenhang zwischen T -Matrix und S -Matrix ergibt sich wie folgt:

$$\begin{aligned} \langle b|\tilde{S}|a\rangle &= \langle b_{\text{out}}|a_{\text{in}}\rangle \\ &= \langle b_{\text{in}}|a_{\text{in}}\rangle + \langle b_{\text{out}} - b_{\text{in}}|a_{\text{in}}\rangle \\ &= \langle b|a\rangle - \left\langle \left[\frac{1}{H - E_b + i\varepsilon} - \frac{1}{H - E_b - i\varepsilon} \right] Vb \right| a_{\text{in}} \rangle \\ &= \langle b|a\rangle - \left\langle b \left| V \left[\frac{1}{E_a - E_b - i\varepsilon} - \frac{1}{E_a - E_b + i\varepsilon} \right] \right| a_{\text{in}} \right\rangle \\ &= \langle b|a\rangle - \frac{2i\varepsilon}{(E_b - E_a)^2 + \varepsilon^2} \langle b|V|a_{\text{in}}\rangle \\ &= \langle b|\mathbf{1}|a\rangle - 2\pi i \delta(E_b - E_a) \langle b|T|a\rangle. \end{aligned}$$

Ebenso leitet man ab

$$\begin{aligned} \langle b_{\text{out}}|a_{\text{in}}\rangle &= \langle b_{\text{out}}|a_{\text{out}}\rangle + \langle b_{\text{out}}|a_{\text{in}} - a_{\text{out}}\rangle \\ &= \langle b|\mathbf{1}|a\rangle - 2\pi i \delta(E_b - E_a) \langle b_{\text{out}}|V|a\rangle \\ &\stackrel{\text{Def}}{=} \langle b|\mathbf{1}|a\rangle - 2\pi i \delta(E_b - E_a) \langle b|T'|a\rangle. \end{aligned}$$

Die Operatoren $T = V\Omega_+$ und $T' = \Omega_-^\dagger V$ sind durchaus verschieden, haben aber zwischen Zuständen zu demselben Eigenwert von H_0 („on shell“) gleiche Matrixelemente.

Die T -Matrix

$$T = V\Omega_+ = V - V \frac{1}{H - E - i\varepsilon} V$$

genügt der Lippmann-Schwinger-Gleichung

$$T = V\Omega_+ = V \left(\mathbf{1} - \frac{1}{H_0 - E - i\varepsilon} V\Omega_+ \right) = V - V \frac{1}{H_0 - E - i\varepsilon} T,$$

woraus sich die Bornsche Reihe

$$T = V \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{-1}{H_0 - E - i\varepsilon} V \right)^n$$

ergibt. Insbesondere sind die beiden ersten Bornschen Näherungen

$$T^{(1)} = V; \quad T^{(2)} = V - V \frac{1}{H_0 - E - i\varepsilon} V.$$

4.4 Übergangswahrscheinlichkeiten und T-Matrix

Es gilt

$$\langle \vec{k}'_{\text{out}} | \vec{k}_{\text{in}} \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \vec{k}' | e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} e^{-\frac{i}{\hbar} H t} | \vec{k}_{\text{in}} \rangle.$$

Die Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit

$$\omega_{\vec{k}'\vec{k}}(t) |\langle \vec{k}' | e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} e^{-\frac{i}{\hbar} H t} | \vec{k}_{\text{in}} \rangle|^2$$

ist

$$\begin{aligned} \frac{d\omega_{\vec{k}'\vec{k}}(t)}{dt} &= -\frac{i}{\hbar} \langle \vec{k}' | e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} V e^{-\frac{i}{\hbar} H t} | \vec{k}_{\text{in}} \rangle \langle \vec{k}' | e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t} e^{-\frac{i}{\hbar} H t} | \vec{k}_{\text{in}} \rangle^* + \text{komplex konjugiertes} \\ &= \frac{2}{\hbar} \mathcal{I}m \{ \langle \vec{k}' | V | \vec{k}_{\text{in}} \rangle \langle \vec{k}' | \vec{k}_{\text{in}} \rangle^* \} \\ &= \frac{2}{\hbar} \mathcal{I}m \left\{ \langle \vec{k}' | V | \vec{k}_{\text{in}} \rangle \left[\langle \vec{k}' | \vec{k} \rangle^* - \langle \vec{k}' | \frac{1}{H_0 - E_k - i\varepsilon} V | \vec{k}_{\text{in}} \rangle^* \right] \right\} \\ &= \frac{2}{\hbar} \{ \delta^{(3)}(\vec{k}' - \vec{k}) \mathcal{I}m \langle \vec{k}' | V | \vec{k}_{\text{in}} \rangle + \pi \delta(E_{k'} - E_k) |\langle \vec{k}' | V | \vec{k}_{\text{in}} \rangle|^2 \}. \end{aligned}$$

Durch Integration über ein kleines Impulsvolumen um $\vec{k}' \neq \vec{k}$ und Division durch den einlaufenden Fluß $(2\pi)^{-3} \frac{\hbar k}{m}$ erhalten wir für den differentiellen Wirkungsquerschnitt erneut

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \right)^2 |\langle \vec{k}' | T | \vec{k} \rangle|^2.$$

Integration von $\frac{d\omega_{\vec{k}'\vec{k}}(t)}{dt}$ über alle $\vec{k}'$ ergibt das *optische Theorem*

$$\mathcal{I}m \langle \vec{k} | T | \vec{k} \rangle = -\frac{\pi m}{\hbar^2} k \int d\Omega_{k'} |\langle \vec{k}' | T | \vec{k} \rangle|^2$$

oder

$$\mathcal{I}m f(\vec{k}, \vec{k}) = \frac{k}{4\pi} \sigma_{\text{tot}}.$$

4.5 S-Matrix und Streuphasen

Für rotationssymmetrische Potentiale kommutieren S und $\tilde{S}$ mit den Drehimpulsoperatoren. Der Einfachheit halber betrachten wir die Streuung eines spinlosen Teilchens. Die Zustände $|k, l, m\rangle$ mit

$$\begin{aligned} H_0 |k, l, m\rangle &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} |k, l, m\rangle; \\ \vec{L}^2 |k, l, m\rangle &= l(l+1) |k, l, m\rangle; \\ L_3 |k, l, m\rangle &= m |k, l, m\rangle; \\ \langle k, l, m | k', l', m' \rangle &= \frac{1}{4\pi k^2} \delta(k - k') \delta_{ll'} \delta_{mm'} \end{aligned}$$

diagonalisieren die $\tilde{S}$ -Matrix. Da $\tilde{S}$ unitär ist, müssen alle Eigenwerte von $\tilde{S}$ von der Form $e^{2i\tilde{\delta}}$ mit reellem $\tilde{\delta}$ sein. Also

$$\langle k, l, m | \tilde{S} | k', l', m' \rangle = \frac{1}{4\pi k^2} \delta(k - k') \delta_{ll'} \delta_{mm'} e^{2i\tilde{\delta}_l(k)}$$

Die Bedeutung der reellen Größe $\tilde{\delta}_l(k)$ finden wir durch ausrechnen der Streuamplitude

$$\begin{aligned} f_l(k) &= -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} = \langle k, l, m | T | k, l, m \rangle : \\ \delta(k - k') \delta_{ll'} \delta_{mm'} &\left\{ \frac{1}{4\pi k^2} - 2\pi i \frac{m}{\hbar^2 k} \langle k, l, m | T | k, l, m \rangle \right\} = \\ &\delta(k - k') \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{1}{4\pi k^2} e^{2i\tilde{\delta}_l(k)} \\ \Rightarrow f_l(k) &= \frac{1}{k} e^{i\tilde{\delta}_l(k)} \sin \tilde{\delta}_l(k). \end{aligned}$$

Also ist $\tilde{\delta}_l(k)$ mit der in QM I, 2.6 auftretenden *Streuphase* identisch.

4.6 DWBA

Es sei $H = H_0 + V_1 + V_2$. In manchen Fällen kennt man die Lösung des Streuproblems für den Hamiltonoperator $H^{(1)} = H_0 + V_1$. Wenn dann V_2 als klein angenommen werden kann, so liegt es nahe, eine modifizierte Bornsche Reihe aufzusuchen, bei der die Streuzustände von $H^{(1)}$ als nullte Näherung auftreten.

Wir haben dann neben den Mølleroperatoren

$$\Omega_{\pm} = \mathbf{1} - \frac{1}{H_0 + V_1 + V_2 - E \mp i\varepsilon} (V_1 + V_2) = \mathbf{1} - \frac{1}{H_0 - E \mp i\varepsilon} (V_1 + V_2) \Omega_{\pm}$$

noch die Mølleroperatoren

$$\Omega_{\pm}^{(1)} = \mathbf{1} - \frac{1}{H_0 + V_1 - E \mp i\varepsilon} V_1 = \mathbf{1} - \frac{1}{H_0 - E \mp i\varepsilon} V_1 \Omega_{\pm}^{(1)}.$$

Anwendung der Resolventenidentität

$$\frac{1}{H_0 + V_1 + V_2 - z} = \frac{1}{H_0 + V_1 - z} - \frac{1}{H_0 + V_1 - z} V_2 \frac{1}{H_0 + V_1 + V_2 - z}$$

liefert sofort

$$\Omega_{\pm} = \Omega_{\pm}^{(1)} - \frac{1}{H_0 + V_1 - E \mp i\varepsilon} V_2 \Omega_{\pm}$$

oder

$$|\psi_{\text{out}}^{\text{in}}\rangle = |\psi_{\text{out}}^{(1)\text{in}}\rangle - \frac{1}{H_0 + V_1 - E \mp i\varepsilon} V_2 |\psi_{\text{out}}^{\text{in}}\rangle.$$

Durch Iteration dieser Gleichung erhält man die DWBA-Entwicklung („Distorted waves Born Approximation“) für $|\psi_{\text{out}}^{\text{in}}\rangle$. Für die Streuamplitude findet man „on shell“

$$\begin{aligned} \langle b | T | a \rangle &\stackrel{\text{Def}}{=} \langle b | V_1 + V_2 | a_{\text{in}} \rangle \\ &= \langle b_{\text{out}}^{(1)} | V_1 + V_2 | a_{\text{in}} \rangle + \left\langle b_{\text{out}}^{(1)} \left| V_1 \frac{1}{H_0 - E - i\varepsilon} (V_1 + V_2) \right| a_{\text{in}} \right\rangle \\ &= \langle b_{\text{out}}^{(1)} | V_1 + V_2 | a_{\text{in}} \rangle + \langle b_{\text{out}}^{(1)} | V_1 | a \rangle - \langle b_{\text{out}}^{(1)} | V_1 | a_{\text{in}} \rangle \\ &= \langle b_{\text{out}}^{(1)} | V_1 | a \rangle + \langle b_{\text{out}}^{(1)} | V_2 | a_{\text{in}} \rangle. \end{aligned}$$

Also

$$\langle b|T|a\rangle = \langle b|T^{(1)}|a\rangle + \langle b_{\text{out}}^{(1)}|V_2|a_{\text{in}}\rangle.$$

In erster DWBA-Näherung ist $|a_{\text{in}}\rangle = |a_{\text{in}}^{(1)}\rangle$ und

$$\langle b|T|a\rangle \approx \langle b|T^{(1)}|a\rangle + \langle b_{\text{out}}^{(1)}|V_2|a_{\text{in}}^{(1)}\rangle.$$

4.7 Inelastische Streuung und Streuung komplexer Systeme (allgemeines)

1. $A, B, C, X, Y, \dots$ seien einfache oder komplexe, gebundene Systeme (Elektron, Proton, Atom, Ion, Molekül $\dots$). (B, C) bezeichne ein aus B und C zusammengesetztes System. Bei der Streuung von zwei Systemen können folgende Reaktionen auftreten:

- (a) Elastische Streuung: $A + X \rightarrow A + X$
- (b) Inelastische Streuung mit Anregung: $A + X \rightarrow A^* + X^*$
- (c) Inelastische Streuung mit Umordnung: $A + X \rightarrow B + Y + Z \dots$ z.B.
 - i. „Pickup“: $A + (BC) \rightarrow (AB) + C$
 - ii. „Aufbruch“: $A + (BC) \rightarrow A + B + C$

In allen diesen Fällen liegt ein quantenmechanisches N -Teilchensystem mit einem Hamiltonoperator

$$H = \sum_i \frac{\vec{P}_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}$$

vor.

Eine Einteilung der (zunächst als unterscheidbar angenommenen) N Teilchen in k Fragmente, die jeweils aus n_r ($r = 1, \dots, k$) aneinander gebundenen Teilchen bestehen, heißt *Kanal* mit k Fragmenten. Es ist dann $N = \sum_{r=1}^k n_r$. Kanäle werden oft mit Indices $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ bezeichnet.

Für einen Kanal α gibt es eine Aufspaltung

$$H = H_\alpha + V_\alpha,$$

wobei H_α , die freie Hamiltonfunktion des Kanals α , die Hamiltonfunktion der Fragmente ist, während V_α die Wechselwirkung zwischen den Fragmenten beschreibt. Diese Aufspaltung hängt natürlich vom Kanal ab. Die Eigenzustände von H_α sind von der Form

$$|\phi_\alpha\rangle = |\varphi_1\rangle|\varphi_2\rangle \dots |\varphi_k\rangle,$$

wobei $|\varphi_r\rangle$ Zustandsvektor des Fragments r ist.

$$H|\phi_\alpha\rangle = E_\alpha|\phi_\alpha\rangle.$$

Hierbei ist E_α die Summe der inneren Energien der Fragmente und der kinetischen Energie der Schwerpunkte der Fragmente:

$$E_\alpha = \sum_{r=1}^{k_\alpha} \varepsilon_r^\alpha + E_\alpha^{\text{kin}}.$$

Eine Streuung von $|\phi_\alpha\rangle$ im Kanal α nach $|\phi_\beta\rangle$ im Kanal β ist energetisch nur möglich, wenn

$$E_\alpha^{\text{kin}} \geq \sum_{r=1}^{k_\beta} \varepsilon_r^\beta - \sum_{r=1}^{k_\alpha} \varepsilon_r^\alpha = E_{\text{Sch}}.$$

E_{Sch} heißt *Schwellenenergie*.

Beispiel: $N = 3$: Dreiteilchensystem

$$H = \frac{\vec{P}_1^2}{2M_1} + \frac{\vec{P}_2^2}{2M_2} + \frac{\vec{P}_3^2}{2M_3} + V_{12} + V_{23} + V_{31}$$

Kanal 1: $1 + (2, 3)$

$$\begin{aligned} H_1 &= \frac{\vec{P}_1^2}{2M_1} + \frac{\vec{P}_2^2}{2M_2} + \frac{\vec{P}_3^2}{2M_3} + V_{23} \\ &= \frac{\vec{P}_1^2}{2M_1} + \frac{\vec{P}_{23}^2}{2M_{23}} + \frac{\vec{P}_{23}^{R^2}}{2m_{23}} + V_{23} \\ V_1 &= V_{12} + V_{31}, \quad \text{wobei} \\ \vec{P}_{23} &= \vec{P}_2 + \vec{P}_3, \quad M_{23} = M_2 + M_3 \\ \vec{P}_{23}^R &= m_{23} \left(\frac{\vec{P}_2}{M_2} - \frac{\vec{P}_3}{M_3} \right), \quad m_{23} = \frac{M_2 M_3}{M_2 + M_3} \end{aligned}$$

Eigenzustände von H_1

$$|\phi_1\rangle = |\vec{p}_1\rangle |\vec{p}_{23}, \varepsilon\rangle$$

mit

$$\begin{aligned} \vec{P}_1 |\vec{p}_1\rangle &= \vec{p}_1 |\vec{p}_1\rangle \\ \vec{P}_2 |\vec{p}_{23}, \varepsilon\rangle &= \vec{p}_{23} |\vec{p}_{23}, \varepsilon\rangle \\ \left(\frac{\vec{P}_{23}^{R^2}}{2m_{23}} + V_{23} \right) |\vec{p}_{23}, \varepsilon\rangle &= \varepsilon |\vec{p}_{23}, \varepsilon\rangle \quad (\varepsilon < 0) \end{aligned}$$

Also:

$$H_1 |\phi_1\rangle = \frac{\vec{p}_1^2}{2M_1} + \frac{\vec{p}_{23}^2}{2M_{23}} + \varepsilon$$

Kanal 2: $2 + (31)$ und

Kanal 3: $3 + (12)$ analog.

Kanal 4: $1 + 2 + 3$

$$\begin{aligned} H_4 &= \frac{\vec{P}_1^2}{2M_1} + \frac{\vec{P}_2^2}{2M_2} + \frac{\vec{P}_3^2}{2M_3} \\ V_4 &= V_{12} + V_{23} + V_{31} \end{aligned}$$

Eigenzustände von H_4 :

$$|\phi_4\rangle = |\vec{p}_1\rangle |\vec{p}_2\rangle |\vec{p}_3\rangle.$$

2. Ganz analog wie in 4.1 definieren wir für einen Kanal α *Mølleroperatoren* $\Omega_{\alpha\pm}$ durch

$$\Omega_{\alpha\pm} = \lim_{t \rightarrow \mp\infty} e^{\frac{i}{\hbar}Ht} e^{-\frac{i}{\hbar}H_{\alpha}t} P_{\alpha},$$

wobei P_{α} der Projektor auf die Zustände ist, die im Kanal α liegen, bei denen also die der Definition von α entsprechenden Teilchen aneinander gebunden sind. Man prüft leicht die folgenden Eigenschaften nach:

(a)

$$\Omega_{\alpha\pm}^{\dagger} \Omega_{\beta\pm} = \delta_{\alpha\beta} P_{\beta}$$

Dies folgt für $\alpha \neq \beta$ daraus, daß $e^{-\frac{i}{\hbar}H_{\alpha}t} P_{\alpha} |\varphi\rangle$ und $e^{-\frac{i}{\hbar}H_{\beta}t} P_{\beta} |\psi\rangle$ für $t \rightarrow \pm\infty$ orthogonal werden, und ist evident für $\alpha = \beta$.

(b)

$$Q_{\alpha\pm} = \Omega_{\alpha\pm} \Omega_{\alpha\pm}^{\dagger}$$

ist Projektionsoperator (folgt aus (a)).

(c)

$$Q_{\alpha\pm} Q_{\beta\pm} = \delta_{\alpha\beta} Q_{\beta\pm}$$

(folgt aus (b)), eine analoge Eigenschaft gilt *nicht* für P_{α} , P_{β} .

(d)

$$H \Omega_{\alpha\pm} = \Omega_{\alpha\pm} H_{\alpha}$$

Beweis wie für die analoge Eigenschaft von $\Omega_{\pm}$.

(e)

$$[H, Q_{\alpha\pm}] = 0$$

(folgt aus (d)).

Zu fordern ist asymptotische Vollständigkeit

$$\sum_{\alpha} Q_{\alpha\pm} \mathcal{H} = (\mathbf{1} - P_B) \mathcal{H},$$

wobei P_B der Projektor auf die Zustände ist, bei denen sämtliche Teilchen aneinander gebunden sind.

Für die S -Matrix finden wir

$$\langle \beta_{\text{out}} | \alpha_{\text{in}} \rangle = \langle \beta | \Omega_{\beta-}^{\dagger} \Omega_{\alpha+} | \alpha \rangle = \langle \beta | \tilde{S}_{\beta\alpha} | \alpha \rangle$$

mit

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{\beta\alpha} &= \Omega_{\alpha-}^{\dagger} \Omega_{\alpha+}; \\ \tilde{S}_{\beta\alpha} : P_{\alpha} \mathcal{H} &\rightarrow P_{\beta} \mathcal{H} \quad \text{isometrisch;} \\ \tilde{S}_{\beta\alpha} H_{\alpha} &= H_{\beta} \tilde{S}_{\beta\alpha}; \end{aligned}$$

oder

$$\langle \beta_{\text{out}} | \alpha_{\text{in}} \rangle = \langle \Omega_{\beta-} \beta | \alpha_{\text{in}} \rangle = \langle \Omega_{\beta-} \Omega_{\beta+}^{\dagger} \beta_{\text{in}} | \alpha_{\text{in}} \rangle = \langle \sum_{\gamma} \Omega_{\gamma-} \Omega_{\gamma+}^{\dagger} \beta_{\text{in}} | \alpha_{\text{in}} \rangle = \langle \beta_{\text{in}} | S | \alpha_{\text{in}} \rangle$$

mit

$$S = \sum_{\gamma} \Omega_{\gamma+} \Omega_{\gamma-}^{\dagger}$$

unitär auf

$$\begin{aligned} (\mathbf{1} - P_B) \mathcal{H}, \\ [S, H] = 0. \end{aligned}$$

Verhalten unter Zeitumkehr:

$$\theta^{\dagger} \tilde{S}_{\beta\alpha} \theta = \tilde{S}_{\beta\alpha}^{\dagger}, \quad \theta^{\dagger} S \theta = S^{\dagger}.$$

3. Der differentielle Wirkungsquerschnitt ergibt sich durch eine Überlegung, die der in 4.4 dargestellten gleicht. Insbesondere gilt für die Streuung $\alpha \rightarrow \beta$, wenn α und β jeweils Kanäle mit zwei Fragmenten sind, im Schwerpunktsystem der Fragmente

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right)^4 m_{\beta} m_{\alpha} \frac{p_{\beta}}{p_{\alpha}} |\langle \beta, \vec{p}_{\beta} | T_{\beta\alpha} | \alpha, \vec{p}_{\alpha} \rangle|^2 \\ &= \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right)^4 m_{\beta}^2 \frac{v_{\alpha}}{v_{\beta}} |\langle \beta, \vec{p}_{\beta} | T_{\beta\alpha} | \alpha, \vec{p}_{\alpha} \rangle|^2. \end{aligned}$$

Hierbei sind $(m_{\beta}, \vec{p}_{\beta}, v_{\beta})$ bzw. $(m_{\alpha}, \vec{p}_{\alpha}, v_{\alpha})$ reduzierte Masse, Relativimpuls und Relativgeschwindigkeit des Zweifragmentsystems im Kanal β bzw. α .

Das T -Matrizelement ist

$$\begin{aligned} \langle \beta | \tilde{S}_{\beta\alpha} | \alpha \rangle &= \langle \beta | \alpha \rangle \delta_{\beta\alpha} - 2\pi i \delta(E_{\beta} - E_{\alpha}) \langle \beta | T_{\beta\alpha} | \alpha \rangle : \\ \langle \beta | T_{\beta\alpha} | \alpha \rangle &= \langle \beta | V_{\beta} \Omega_{\alpha+} | \alpha \rangle \\ &= \langle \beta | V_{\beta} | \alpha_{\text{in}} \rangle \\ &= \langle \beta | \Omega_{\beta-}^{\dagger} V_{\alpha} | \alpha \rangle \\ &= \langle \beta_{\text{out}} | V_{\alpha} | \alpha \rangle. \quad (\text{on shell}) \end{aligned}$$

Für die T -Matrix $T_{\beta\alpha}$ ergeben sich mit

$$\Omega_{\gamma\pm} = \left(\mathbf{1} - \frac{1}{H - E_{\gamma} \mp i\varepsilon} V_{\gamma} \right) P_{\gamma} = \left(\mathbf{1} - \frac{1}{H_{\gamma} - E_{\gamma} \mp i\varepsilon} V_{\gamma} \Omega_{\gamma\pm} \right) P_{\gamma}$$

die beiden on-shell äquivalenten Formen

$$T_{\beta\alpha} = V_{\beta} - V_{\beta} \frac{1}{H - E_{\alpha} \mp i\varepsilon} V_{\alpha} = V_{\alpha} - V_{\beta} \frac{1}{H - E_{\beta} i \mp \varepsilon} V_{\alpha}.$$

Bornsche Näherungen, deren praktischer Wert allerdings oft beschränkt ist, berechnet man durch Einsetzen der Lippmann-Schwinger-Gleichung für $\Omega_{\beta-}$ bzw. $\Omega_{\alpha+}$.

Die erste Bornsche Näherung ist

$$\langle \beta | T_{\beta\alpha} | \alpha \rangle \approx \langle \beta | V_{\beta} | \alpha \rangle = \langle \beta | V_{\alpha} | \alpha \rangle$$

(In der Tat ist

$$\langle \beta | V_{\beta} - V_{\alpha} | \alpha \rangle = \langle \beta | H_{\alpha} - H_{\beta} | \alpha \rangle = 0$$

on shell.)