

Quantenmechanik I
Sommersemester 2008

KLAUS FREDENHAGEN

II. Institut für Theoretische Physik
Universität Hamburg

Inhaltsverzeichnis

Kapitel I. Ursprünge der Quantentheorie	5
1. Quantenphänomene	5
2. Hamiltonsche Mechanik und Bohrsche Quantenbedingung	7
3. Klassisches Wellenfeldbild	10
Kapitel II. Grundlagen der Quantenmechanik	17
1. Schrödingergleichung	17
2. Bornsche Wahrscheinlichkeitsinterpretation	20
3. Mehrteilchensysteme	21
4. Observable und Operatoren	23
5. Ehrenfestsches Theorem	28
6. Die Heisenbergschen Unschärferelationen	31
7. Bindungs- und Streuzustände (Ausblick)	34
Kapitel III. Systeme mit einem Freiheitsgrad	41
1. Teilchen im Kasten	41
2. Teilchen vor einer Wand; der Zeitoperator	44
3. Stufenpotentiale	48
4. Harmonischer Oszillator	51
Kapitel IV. Der mathematische Rahmen der Quantenmechanik	57
1. Hilberträume	57
2. Lineare Operatoren	62
3. Postulate der Quantenmechanik	67
Kapitel V. Teilchen im Zentralkraftfeld	69
1. Drehimpuls	69
2. Die radiale Schrödingergleichung	72
3. Bindungszustände im Coulomb-Potential	74
4. Streuzustände	75
Kapitel VI. Teilchen im elektromagnetischen Feld	85
1. Schrödingergleichung mit Magnetfeld	85
2. Der Spin und die Pauligleichung	88
Kapitel VII. Der Zustandsraum der Quantenmechanik	95
1. Zum Dirac-Formalismus	95
2. Zustandsgemische	96
3. EPR-Paradoxon und Bellsche Ungleichungen	98

Kapitel VIII. Störungstheorie	101
1. Zeitunabhängige Störungstheorie	101
2. Rayleigh-Ritzsches Variationsverfahren	105
3. Zeitabhängige Störungstheorie	108

KAPITEL I

Ursprünge der Quantentheorie

Klassische Mechanik und klassische Elektrodynamik beschreiben einen großen Erfahrungsbereich zutreffend. Sie versagen aber weitgehend bei Anwendungen auf den atomaren Bereich. Ziel der Quantentheorie ist es, eine umfassende Erklärung zu finden, die im atomaren Bereich die experimentellen Befunde beschreibt und die klassischen Theorien als Grenzfall enthält. Die Quantenmechanik ist eine solche Theorie für den Bereich der nichtrelativistischen Mechanik. Sie ist gültig, so lange die Geschwindigkeiten klein im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit sind und die Teilchenzahl erhalten ist. Quanteneffekte des elektromagnetischen Feldes, Erzeugungs- und Vernichtungsprozesse von Teilchen und die Berücksichtigung der speziellen Relativitätstheorie sind der Gegenstand der Quantenfeldtheorie. Quanteneffekte der Gravitation und die Berücksichtigung der Allgemeinen Relativitätstheorie sollten zu einer „Quantengravitation“ führen; eine solche Theorie existiert bis jetzt höchstens in Ansätzen.

In dieser Vorlesung wollen wir uns mit der nichtrelativistischen Quantenmechanik beschäftigen. Zunächst soll an einige experimentelle Sachverhalte erinnert werden, die zeigen, daß die klassische Physik im atomaren Bereich nicht anwendbar ist.

1. Quantenphänomene

1.1. Atomspektren. Das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung eines glühenden Körpers zeigt über einem für alle Körper gleichen Kontinuum charakteristische Linien, die von der Zusammensetzung des Körpers abhängen (Spektralanalyse). Für die beobachteten Frequenzen gilt das Rydberg-Ritzsche Kombinationsprinzip: sie lassen sich durch zwei Indizes so beschreiben, dass mit ν_{ij} und ν_{jk} auch $\nu_{ik} = \nu_{ij} + \nu_{jk}$ eine beobachtete Frequenz ist. Daraus folgt, dass sich die Frequenzen als Differenzen schreiben lassen, $\nu_{ij} = \nu_i - \nu_j$. Bohr (1913) hat vorgeschlagen, die Frequenzen ν_i den möglichen Energiestufen des Atoms zuzuordnen,

$$E_i = h\nu_i \tag{1}$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum $h = 6,626 \cdot 10^{-34} Js$. Experimentell wurde eine solche Quantelung der Energie von Franck und Hertz 1913 beim Durchgang eines Stroms durch Quecksilberdampf beobachtet.

Auf Grund von Experimenten von Geiger und Marsden (1909) mit α -Strahlung hatte Rutherford (1911) geschlossen, dass Atome aus einem sehr kleinen, positiv geladenem Kern und aus sich darum herum bewegenden Elektronen bestehen. Nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik strahlen diese Elektronen kontinuierlich elektromagnetische Wellen ab und verlieren so Energie. Dies steht im Widerspruch zur beobachteten Stabilität der Atome. Auch die Gleichartigkeit der Atome ist klassisch nicht zu verstehen.

1.2. Korpuskulare Effekte der elektromagnetischen Strahlung. Die Wellennatur des Lichts ist seit den Beugungsexperimenten von Young (1803) bekannt, und die Maxwellsche Elektrodynamik stellt eine theoretische Grundlage für die beobachteten Wellenerscheinungen dar. Es gibt jedoch einige experimentelle Tatsachen, die eher für eine korpuskulare Natur der elektromagnetischen Strahlung sprechen.

Die erste derartige Beobachtung wurde von Planck gemacht. Sie zeigt die korpuskularen Aspekte nur sehr indirekt. Planck hatte gefunden, dass die beobachtete Frequenzverteilung der Strahlung eines schwarzen Körpers bei Temperatur T dadurch erklärt werden kann, dass die mittlere Energie einer sich in einer festen Richtung ausbreitenden elektromagnetischen Welle mit Frequenz ν

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (2)$$

beträgt. Sind E_n die möglichen Energien, die jeweils mit der relativen Häufigkeit $e^{-\frac{E_n}{kT}}$ (Boltzmann-Faktor) belegt sind, so gilt

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_n E_n e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}} \quad (3)$$

Sei $\beta = (kT)^{-1}$ und sei $Z(\beta) = \sum_n e^{-\beta E_n}$ die Zustandssumme. Dann gilt $\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$. Aus (2) folgt

$$Z = \text{const} (e^{\beta h\nu} - 1)^{-1} = \text{const} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta h\nu n} .$$

Es folgt, dass die möglichen Energien von der Form $E_n = nh\nu$ sind.

Während die Plancksche Strahlung den korpuskularen Aspekt nur indirekt zeigt, wird dieser Aspekt sehr viel deutlicher beim Photoeffekt. Lässt man Licht auf eine Metalloberfläche fallen, so sendet das Metall Elektronen aus. Man beobachtet, dass dieser Effekt erst ab einer gewissen Grenzfrequenz einsetzt, dass die Geschwindigkeit der herausgelösten Elektronen nur von der Frequenz abhängt und dass der damit verbundene Strom proportional zur Intensität der Strahlung ist. Nach Einstein (1905) besteht das Licht aus Photonen der Energie $h\nu$. Treffen diese auf die Metalloberfläche auf, so können sie ihre Energie auf ein Elektron übertragen. Ist $h\nu$ größer als die Austrittsarbeit

W_A , so verläßt das Elektron das Metall mit der kinetischen Energie $\frac{m}{2}v^2 = h\nu - W_A$.

Besonders drastisch zeigt sich der korpuskulare Effekt beim Comptoneffekt. Bei der Streuung von Röntgenstrahlen an Elektronen findet man eine Frequenzverschiebung, deren Größe vom Streuwinkel θ abhängt (Compton 1923). Für die Wellenlängenänderung gilt

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{mc}(1 - \cos \theta) . \quad (4)$$

Dieses Phänomen lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass die Strahlung aus Teilchen mit Impuls $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, \mathbf{k} Wellenzahlvektor, und Energie $E = |\mathbf{p}|c = h\nu$ besteht und dass der Streuprozess ein elastischer Stoß ist.

1.3. Wellenaspekte von Elektronen. Dass auch Teilchen Welleneigenschaften haben können, ist zuerst von de Broglie (1923) vermutet worden.

1.4. Radioaktivität. Ein klassisches Modell, das das exponentielle Zerfallsgesetz und die extrem unterschiedlichen Halbwertszeiten ($10^{-7} - 10^{17}$ s) erklärt, ist kaum vorstellbar.

2. Hamiltonsche Mechanik und Bohrsche Quantenbedingung

Bohr führte 1913 Zusatzhypothesen ein, durch die das Rutherford'sche Atommodell mit den beobachteten Phänomenen in Einklang gebracht werden sollte:

- (i) Atomare Systeme besitzen gewisse stationäre Zustände mit bestimmten diskreten Energiewerten E_0, E_1, \dots
- (ii) Ein atomares System kann seine Energie nur ändern, indem es von einem atomaren Zustand in einen anderen übergeht. Die bei diesem Übergang entstehende (bzw. absorbierte) elektromagnetische Strahlung hat die Frequenz

$$h\nu = |E_a - E_e| , \quad (5)$$

wobei E_a die Energie des Anfangs- und E_e die Energie des Endzustands ist.

Diese Postulate gelten auch in der heutigen Quantenmechanik. Sie ermöglichen aber noch nicht die Bestimmung der möglichen Energiewerte.

Um diese zu bestimmen, führte Bohr eine Quantisierungsbedingung ein, die später von Wilson und Sommerfeld verallgemeinert worden ist.

Zur Formulierung betrachten wir ein konservatives mechanisches System mit n Freiheitsgraden. In der Hamiltonschen Formulierung beschreibt man das System durch n Koordinaten q_1, \dots, q_n , n kanonisch konjugierte Impulse p_1, \dots, p_n und eine Hamiltonfunktion

$$H = H(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) , \quad (6)$$

sodass die Zeitentwicklung durch die Hamiltonschen Gleichungen gegeben ist,

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (7)$$

Bei der Wahl der Koordinaten hat man bekanntlich große Freiheit; jede kanonische Transformation $(q, p) \mapsto (Q, P)$, d.h. jede Transformation, die die kanonischen Poissonklammern

$$\{Q_i, Q_j\} = 0 = \{P_i, P_j\}, \quad \{Q_i, P_j\} = \delta_{ij} \quad (8)$$

respektiert, mit der Poissonklammer

$$\{F, G\} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial G}{\partial p_i} - \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial G}{\partial q_i} \right), \quad (9)$$

lässt die Form der Hamiltonschen Gleichungen ungeändert.

Man muss jetzt die wesentliche Einschränkung machen, dass das System integrabel ist, das heißt, dass es kanonische Variable gibt, sodass die Bewegung in jedem Variablenpaar (q_i, p_i) periodisch ist. Die Bohr-Sommerfeldsche Quantisierungsbedingung lautet dann

$$\oint p_i dq_i = n_i h, \quad n_i \in \mathbb{N}_0, \quad i = 1, \dots, n, \quad (10)$$

wobei das Integral über eine volle Periode in q_i zu nehmen ist und mindestens ein n_i von 0 verschieden ist.

Wir wollen diese Bedingung auf das Wasserstoffatom anwenden. Die klassische Bewegung eines Massenpunkts in einem Coulomb-Potential verläuft in einer Ebene. In Polarkoordinaten r, φ mit kanonisch konjugierten Impulsen p_r und p_φ lautet die Hamiltonfunktion

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \frac{1}{r^2} p_\varphi^2 \right) - \frac{\alpha}{r}. \quad (11)$$

Der Drehimpuls p_φ ist erhalten, da H nicht von φ abhängt. Mit der Quantisierungsbedingung (10) erhalten wir

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = n_\varphi h, \quad n_\varphi \in \mathbb{N}_0, \quad (12)$$

also $p_\varphi = n_\varphi \hbar$.

Zur Auswertung der Quantisierungsbedingung in den Variablen r und p_r schreiben wir p_r als Funktion von r , p_φ und der Energie E . Es gilt

$$|p_r| = \sqrt{2mE + \frac{2m\alpha}{r} - \frac{p_\varphi^2}{r^2}}. \quad (13)$$

Für $E < 0$ sind die möglichen Werte von r auf das Intervall $[r_-, r_+]$ beschränkt mit

$$r_\pm = -\frac{\alpha}{2E} \pm \sqrt{\frac{\alpha^2}{4E^2} + \frac{p_\varphi^2}{2mE}}. \quad (14)$$

Damit lautet die Bohrsche Quantisierungsbedingung für p_r

$$\oint p_r dr = 2\sqrt{-2mE} \int_{r_-}^{r_+} \frac{dr}{r} \sqrt{(r_+ - r)(r - r_-)} = n_r h \quad (15)$$

mit $n_r \in \mathbb{N}_0$. Es gilt für $0 \leq a \leq b$

$$\int_a^b \frac{dr}{r} \sqrt{b-r} \sqrt{r-a} = \frac{\pi}{2} (\sqrt{b} - \sqrt{a})^2 . \quad (16)$$

Damit erhält man

$$\begin{aligned} n_r h &= \sqrt{-2mE} \pi (r_+ + r_- - 2\sqrt{r_+ r_-}) \\ &= \sqrt{-2mE} \pi \left(-\frac{\alpha}{E} - 2 \frac{p_\varphi}{\sqrt{-2mE}} \right) \\ &= \pi \left(\alpha \sqrt{\frac{2m}{-E}} - 2p_\varphi \right) . \end{aligned} \quad (17)$$

Setzt man jetzt $p_\varphi = n_\varphi \hbar$ ein, so findet man die Formel

$$E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2} \frac{1}{(n_\varphi + n_r)^2} \quad (18)$$

für die möglichen Bindungsenergien. Aus der 2. Bohrschen Hypothese ergibt sich für das Wasserstoffspektrum die Formel

$$h\nu_{nk} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right) , n, k \in \mathbb{N}, n < k \quad (19)$$

mit der Rydbergkonstanten

$$R = \frac{m\alpha^2}{2\hbar^2} = 13,53 eV . \quad (20)$$

Die Formel (19) war von Balmer empirisch gefunden worden. Der aus Bohrs Bedingung bestimmte Wert von R stimmt ausgezeichnet mit dem gemessenen überein.

Zur Begründung seiner Quantisierungsbedingung hatte Bohr das sogenannte Korrespondenzprinzip eingeführt. In einer modernen Formulierung lautet es: Wenn man die Quantenphysik auf Bereiche anwendet, in denen die klassische Physik gültig ist, dann müssen ihre Aussagen mit denen der klassischen Physik näherungsweise übereinstimmen.

Betrachten wir als Beispiel das Wasserstoffatom. Bei genügend großem Abstand des Elektrons vom Kern sollte die klassische Beschreibung richtig sein. Danach bewegt sich das Elektron auf einer Ellipse mit der Umlaufzeit

$$T = \left(\frac{m\pi^2 \alpha^2}{2} \right)^{\frac{1}{2}} (-E)^{-\frac{3}{2}} . \quad (21)$$

Nach der klassischen Elektrodynamik strahlt ein solches Elektron elektromagnetische Strahlung mit Frequenzen ab, die Vielfache der klassischen Frequenz $\nu_{\text{klass}} = \frac{1}{T}$ sind. Der quantenmechanischen Energie E_n

entspricht die klassische Frequenz

$$\nu_{\text{klass}} = \left(\frac{m\pi^2\alpha^2}{2}\right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{n^3} = \frac{1}{n^3} \frac{m\alpha^2}{2\pi\hbar^3} \quad (22)$$

Dem Übergang vom Energieniveau E_{n+l} zum Energieniveau E_n entspricht die quantenmechanische Frequenz

$$\nu_{n,n+l} = \frac{1}{h}(E_{n+l} - E_n) = \frac{m\alpha^2}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+l)^2}\right) = \nu_{\text{klass}} \frac{2n^2l + nl^2}{2(n+l)^2} \quad (23)$$

Im Limes $n \rightarrow \infty$ findet man $\frac{\nu_{n,n+l}}{\nu_{\text{kl}}} \rightarrow l$ in Übereinstimmung mit dem Korrespondenzprinzip.

Trotz ihrer beeindruckenden Erfolge bleibt die Bohrsche Theorie unbefriedigend. Ihre entscheidende Schwäche ist die Beschränkung auf spezielle mechanische Systeme. Schon beim Heliumatom (2 Elektronen) versagt die Methode.

3. Klassisches Wellenfeldbild

Die Tatsache, dass Teilchen Welleneigenschaften haben, legt es nahe, Teilchen mit Hilfe von Wellen zu beschreiben. Diese auf de Broglie zurückgehende Idee ist zuerst von Schrödinger ausgearbeitet worden.

Wellen werden in der klassischen Physik durch Wellenfunktionen $\varphi(t, \mathbf{x})$ beschrieben. Hierbei bezeichnet $\varphi(t, \mathbf{x})$ eine von der Art der Welle abhängige Größe am Ort \mathbf{x} zur Zeit t , die sich wellenförmig ausbreitet, z.B. die Feldstärke bei einer elektromagnetischen Welle oder den Druck bei einer Schallwelle.

Die zeitliche Entwicklung einer Welle wird durch ein Ausbreitungsgesetz bestimmt, das typischer Weise die Form einer Differentialgleichung hat. Zum Beispiel gilt für Schallwellen in einem isotropen homogenen Medium

$$\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = \Delta \rho \quad (24)$$

mit der Schallgeschwindigkeit v und dem Laplaceoperator

$$\Delta = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} . \quad (25)$$

Viele wichtige Ausbreitungsgesetze sind linear in φ . Für diese gilt das Superpositionsgesetz: Sind φ_1 und φ_2 mögliche Wellenfunktionen, so auch alle Linearkombinationen $c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$ mit Konstanten c_1, c_2 . Wellen dieses Typs können sich ungestört durchdringen und zeigen die bekannten Interferenzeffekte.

Spezielle Wellen sind die ebenen monochromatischen Wellen. In komplexer Schreibweise sind sie gegeben durch

$$\varphi(t, \mathbf{x}) = ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega t)} . \quad (26)$$

Hierbei ist $\omega = 2\pi \times$ Frequenz die Kreisfrequenz, $|\mathbf{k}| = 2\pi/\text{Wellenlänge}$ die Wellenzahl und $\frac{\omega}{|\mathbf{k}|} = \text{Frequenz} \times \text{Wellenlänge}$ die Phasengeschwindigkeit. Der Einheitsvektor $\mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ gibt die Ausbreitungsrichtung der Welle an. Der komplexe Faktor $a = |a|e^{i\delta}$ gibt die Amplitude $|a|$ und die Phase δ bei $(t, \mathbf{x}) = 0$ an. Zwischen Kreisfrequenz und Wellenzahlvektor besteht meist eine Dispersionsbeziehung

$$\omega = \omega(\mathbf{k}) , \quad (27)$$

z.B. gilt für die oben erwähnten Schallwellen $\omega = v|\mathbf{k}|$.

Ebene Wellen beschreiben Systeme, die den ganzen Raum ausfüllen. Daher entsprechen sie nicht dem Bild eines punktförmigen Teilchens. Man kann jedoch durch Überlagerung ebener Wellen gut lokalisierte Wellenpakete erzeugen. Sei

$$\varphi(t, \mathbf{x}) = \int d^3\mathbf{k} \hat{\varphi}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega t)} \quad (28)$$

mit $\omega = \omega(\mathbf{k})$ und einer Amplitudenfunktion $\hat{\varphi}(k)$.

$\varphi(0, \cdot)$ und $\hat{\varphi}$ hängen über die Fouriertransformation miteinander zusammen. Wir formulieren den Satz für die in der Quantenmechanik besonders wichtigen quadratintegrablen Funktionen.

DEFINITION I.1. *Eine (messbare) Funktion φ auf dem \mathbb{R}^n heißt quadratintegrabel, wenn*

$$\int d^n x |\varphi(x)|^2 < \infty . \quad (29)$$

Die Menge der quadratintegrablen Funktionen wird mit $L^2(\mathbb{R}^n)$ bezeichnet.

Bemerkung: $L^2(\mathbb{R}^n)$ ist ein Vektorraum. Funktionen in $L^2(\mathbb{R}^n)$ sind nicht notwendig stetig; auch gewisse unstetige Funktionen, die nur im Sinne von Lebesgue integrierbar sind, gehören zu $L^2(\mathbb{R}^n)$. In der Regel identifiziert man Funktionen, die sich nur auf einer Menge vom Maß Null unterscheiden. Daher macht es für unstetige Funktionen in $L^2(\mathbb{R}^n)$ keinen Sinn, vom Wert der Funktion an einem Punkt zu sprechen.

THEOREM I.1. *Sei $\varphi \in L^2(\mathbb{R}^n)$. Dann gibt es ein $\hat{\varphi} \in L^2(\mathbb{R}^n)$ mit den folgenden Eigenschaften:*

- (i) $\varphi(x) = (2\pi)^{-\frac{n}{2}} \int d^n k \hat{\varphi}(k) e^{ik\cdot x}$
- (ii) $\hat{\varphi}(k) = (2\pi)^{-\frac{n}{2}} \int d^n x \varphi(x) e^{-ik\cdot x}$
- (iii) $\int d^n x |\varphi(x)|^2 = \int d^n k |\hat{\varphi}(k)|^2$ (Parsevalsche Gleichung)

Hierbei bezeichnet $k \cdot x = \sum_{i=1}^n k_i x_i$ das Skalarprodukt in \mathbb{R}^n .

Bemerkung: Die uneigentlichen Integrale im Theorem konvergieren im quadratischen Mittel, aber nicht notwendig punktweise.

Beweis für $n = 1$: Zunächst betrachten wir als Beispiel die Gauss-Funktion $\varphi(x) = e^{-\frac{\lambda}{2}x^2}$, $\lambda > 0$. Dann ist

$$\hat{\varphi}(k) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int dx e^{-ikx} \varphi(x) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int dx e^{-\frac{\lambda}{2}(x+i\frac{k}{\lambda})^2} e^{-\frac{k^2}{2\lambda}} = \lambda^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{k^2}{2\lambda}}. \quad (30)$$

(Hierbei wurde der Cauchysche Integralsatz zusammen mit dem schnellen Abfall der analytischen Funktion $e^{-\frac{\lambda}{2}|z|^2}$ für $|\operatorname{Re} z| \rightarrow \infty$ ausgenutzt.) Für die Gauss-Funktion gilt das Theorem also.

Mit Hilfe dieser Formel läßt sich jetzt auch der allgemeine Fall beweisen. Wir beschränken uns auf den Fall, dass φ stetig, beschränkt und integrierbar ($\int dx |\varphi(x)| < \infty$) ist (dann existiert $\hat{\varphi}$ überall und ist stetig und verschwindet bei unendlich (Riemann-Lebesgue-Lemma)) und dass darüberhinaus auch $\hat{\varphi}$ integrierbar ist. Unter diesen Voraussetzungen gilt

$$\begin{aligned} \int dk \hat{\varphi}(k) e^{ikx} &= \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \int dk \hat{\varphi}(k) e^{ikx} e^{-\frac{\varepsilon}{2}k^2} \\ &= \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \int dk e^{ikx} e^{-\frac{\varepsilon}{2}k^2} (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int dy \varphi(y) e^{-iky} \\ &= \lim_{\varepsilon \downarrow 0} (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int dy \varphi(y) \int dk e^{-\frac{\varepsilon}{2}k^2} e^{-ik(y-x)} \\ &= \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \int dy \varphi(y) \varepsilon^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{(y-x)^2}{2\varepsilon}} \\ &= \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \int dy \varphi(x + \varepsilon^{\frac{1}{2}}y) e^{-\frac{y^2}{2}} \\ &= \varphi(x) \int dy e^{-\frac{y^2}{2}} = (2\pi)^{\frac{1}{2}} \varphi(x). \end{aligned} \quad (31)$$

Die Parsevalsche Gleichung folgt unter denselben Voraussetzungen an φ aus der Rechnung

$$\begin{aligned} \int dx |\varphi(x)|^2 &= \int dx \overline{\varphi(x)} (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int dk e^{ikx} \hat{\varphi}(k) \\ &= \int dk \hat{\varphi}(k) (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int dx \varphi(x) e^{-ikx} \\ &= \int dk |\hat{\varphi}(k)|^2. \end{aligned} \quad (32)$$

□

Mit Hilfe der Fouriertransformation erkennen wir

- Zu einem Zeitpunkt t_0 kann $\varphi(t_0, \mathbf{x})$ beliebig (in $L^2(\mathbb{R}^3)$) vorgegeben werden. Die Amplitudenfunktion ist dann

$$\hat{\varphi}(\mathbf{k}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int d\mathbf{x} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \varphi(t_0, \mathbf{x}) e^{i\omega t_0}. \quad (33)$$

- Zu allen anderen Zeiten ist $\varphi(t, \mathbf{x})$ dadurch eindeutig bestimmt,

$$\begin{aligned}\varphi(t, \mathbf{x}) &= (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int d^3\mathbf{k} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)} \hat{\varphi}(\mathbf{k}) \\ &= (2\pi)^{-3} \int d^3\mathbf{k} \int d^3\mathbf{y} e^{i(\mathbf{k}\cdot(\mathbf{x}-\mathbf{y})-\omega(t-t_0))} \varphi(t_0, \mathbf{y}) .\end{aligned}\quad (34)$$

- Aufgrund der Parsevalschen Gleichung gilt

$$\int d^3\mathbf{x} |\varphi(t, \mathbf{x})|^2 = \int d^3\mathbf{k} |\hat{\varphi}(\mathbf{k}) e^{-i\omega t}|^2 = \text{const} . \quad (35)$$

Die Größe $\int d^3\mathbf{x} |\varphi(t, \mathbf{x})|^2$ ist also zeitunabhängig. Wenn φ ein Teilchen beschreiben soll, dann könnte diese Größe z.B. als Masse oder Ladung interpretiert werden. Für den Integranden $|\varphi(t, \mathbf{x})|^2$ bietet sich eine Interpretation als Dichte an.

Die zeitliche Entwicklung des durch φ beschriebenen Wellenpakets (und damit die Bewegung des zugehörigen Teilchens) wird durch die Dispersionsbeziehung $\omega = \omega(\mathbf{k})$ bestimmt. Einige Aussagen lassen sich allgemein machen, solange $\omega(\mathbf{k})$ eine glatte (d.h. unendlich oft differenzierbare) Funktion ist.

Die Geschwindigkeit, mit der sich ein Wellenpaket ausbreitet, das um den Wellenzahlvektor \mathbf{k} konzentriert ist, ist bekanntlich die Gruppengeschwindigkeit

$$\mathbf{v} = \text{grad}_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k}) . \quad (36)$$

Denn die Phase einer ebenen Welle $e^{i(\mathbf{k}'\cdot\mathbf{x}-\omega t)}$ am Ort $\mathbf{x} = \mathbf{v}t$ ist in erster Ordnung in $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ unabhängig von \mathbf{k}' , sodass sich die ebenen Wellen mit $\mathbf{k}' \approx \mathbf{k}$ konstruktiv überlagern (Prinzip der stationären Phase). Genauer gilt folgendes.

Sei $\hat{\varphi}$ eine glatte Amplitudenfunktion mit kompaktem Träger $\text{supp } \hat{\varphi}$. Wir nennen

$$\Gamma = \{\mathbf{v} = \text{grad}_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k}), \mathbf{k} \in \text{supp } \hat{\varphi}\} \quad (37)$$

den Geschwindigkeitsträger von $\hat{\varphi}$. Man findet den Satz:

THEOREM I.2. (i) *Für Geschwindigkeiten \mathbf{v} mit endlichem Abstand von Γ gilt*

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |t|^n |\varphi(t, t\mathbf{v})| = 0 \quad (38)$$

für alle $n \in \mathbb{N}$.

(ii) *Für $\mathbf{v} \in \Gamma$ gilt für große t*

$$|\varphi(t, t\mathbf{v})| \simeq C(\mathbf{v}) |t|^{-\frac{3}{2}} . \quad (39)$$

Einen Beweis dieses Satzes findet man z.B. im Reed-Simon. Wir wollen versuchen, das Ergebnis plausibel zu machen. Dazu betrachten wir

$$\varphi(t, t\mathbf{v}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int d^3\mathbf{k} \hat{\varphi}(\mathbf{k}) e^{it(\mathbf{k}\cdot\mathbf{v}-\omega)} \quad (40)$$

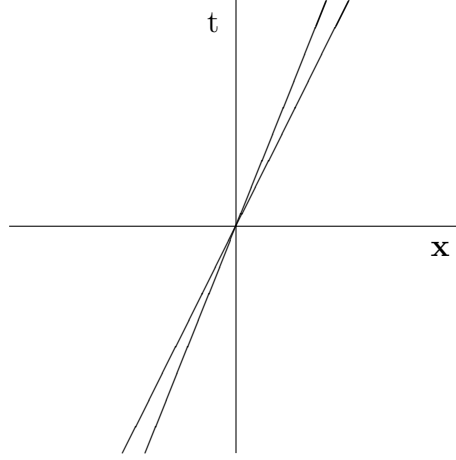


ABBILDUNG 1. Der von den Weltlinien $(t, t\mathbf{v})$, $\mathbf{v} \in \Gamma$ erzeugte Kegel

und entwickeln die Phase $t\delta = t(\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} - \omega)$ um einen Punkt \mathbf{k}_0 bis zur zweiten Ordnung,

$$\delta = \delta_0 + (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \delta_1 + \frac{1}{2}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot M(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) + O(|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0|^3) \quad (41)$$

mit $\delta_0 = \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{v} - \omega(\mathbf{k}_0)$, $\delta_1 = \mathbf{v} - \text{grad } \omega(\mathbf{k}_0)$ und $M = (M_{ij})$, $i, j = 1, 2, 3$,

$$M_{ij} = -\frac{\partial^2 \omega}{\partial k_i \partial k_j}(\mathbf{k}_0). \quad (42)$$

Ist $\delta_1 \neq 0$, so oszilliert die Phase in einer Umgebung von \mathbf{k}_0 stark für große $|t|$, und die Beiträge der verschiedenen ebenen Wellen mit Wellenzahlvektor $\mathbf{k} \sim \mathbf{k}_0$ löschen sich gegenseitig aus. Es tragen daher zu großen Zeiten nur die Umgebungen von Wellenzahlvektoren \mathbf{k}_0 mit $\delta_1 = 0$ bei. Ist $\mathbf{v} \notin \bar{\Gamma}$, so ergibt sich das schnelle Verschwinden von $\varphi(t, t\mathbf{v})$ für $|t| \rightarrow \infty$.

Nun sei $\mathbf{v} \in \Gamma$. Dann gibt es ein $\mathbf{k}_0 \in \text{supp } \hat{\varphi}$ mit $\text{grad } \omega(\mathbf{k}_0) = \mathbf{v}$. Für große t findet man (falls $\det M \neq 0$)

$$\begin{aligned} \varphi(t, t\mathbf{v}) &\sim (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int d^3\mathbf{k} \hat{\varphi}(\mathbf{k}) e^{it(\delta_0 + \frac{1}{2}(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot M(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0))} \\ &= (2\pi)^{-\frac{3}{2}} |t|^{-\frac{3}{2}} e^{it\delta_0} \int d^3\mathbf{k} \hat{\varphi}(\mathbf{k}_0 + t^{-\frac{1}{2}}\mathbf{k}) e^{\frac{i}{2}\mathbf{k} \cdot M\mathbf{k}} \quad (43) \\ &\xrightarrow{t \rightarrow \infty} (it)^{-\frac{3}{2}} e^{it\delta_0} \hat{\varphi}(\mathbf{k}_0) (\det M)^{-\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

Man kann sich das Verhalten der Wellenfunktion in einem raumzeitlichen Bild veranschaulichen. Sei Γ der Geschwindigkeitsträger einer Wellenfunktion φ . Dann bilden die Weltlinien $(t, t\mathbf{v})$, $t > 0$, $\mathbf{v} \in \Gamma$ einen Kegel in der Raumzeit $\mathbb{R} \times \mathbb{R}^3$. Außerhalb des Kegels fällt die Dichte $|\varphi(t, \mathbf{x})|^2$ für große t schnell ab. Die Dichte verhält sich also ähnlich wie

ein klassisches Teilchen, das sich mit konstanter Geschwindigkeit $\mathbf{v} \in \Gamma$ bewegt.

Es gibt allerdings einen gravierenden Unterschied. Integrieren wir die Dichte zur Zeit t über eine Kugel mit Radius R um $t\mathbf{v}$, so ergibt sich für große t

$$\begin{aligned} \int_{|\mathbf{x}-t\mathbf{v}|<R} d^3\mathbf{x} |\varphi(t, t\mathbf{x})|^2 &= \int_{|\mathbf{x}-t\mathbf{v}|<R} d^3\mathbf{x} |C\left(\frac{\mathbf{x}}{t}\right)|^2 |t|^{-3} \\ &= \int_{|\mathbf{v}'-\mathbf{v}|<\frac{R}{|t|}} d^3\mathbf{v}' |C(\mathbf{v}')|^2 . \end{aligned} \quad (44)$$

Dieser Ausdruck strebt wie $|t|^{-3}$ gegen Null. Die Ladung, bzw. Masse des Teilchens breitet sich also im Laufe der Zeit immer mehr aus, in krassem Gegensatz zur Erfahrung, dass Elementarteilchen, die aus fernen Galaxien kommen, sich nicht von den hier erzeugten unterscheiden.

Die Auflösung dieses Widerspruchs gelang Born. Nach Born muss $|\varphi(t, \mathbf{x})|^2$ als die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür angesehen werden, dass man das Teilchen zur Zeit t am Ort \mathbf{x} antrifft. Bei dieser Interpretation verzichtet man auf die Vorhersage von Einzelereignissen; die Wellenfunktion repräsentiert ein Ensemble gleichartiger Systeme und gestattet Aussagen über die relative Häufigkeit von Ereignissen.

KAPITEL II

Grundlagen der Quantenmechanik

1. Schrödingergleichung

Akzeptiert man die Bornsche Wahrscheinlichkeitsinterpretation, so gibt es keine prinzipiellen Einwände gegen die Beschreibung von Teilchen durch Wellenfunktionen. Man benötigt jetzt eine Übersetzungsvorschrift, die die mechanischen Größen mit Wellengrößen verbindet. Wir hatten bereits gesehen, dass die Gruppengeschwindigkeit $\text{grad } \omega$ sinnvollerweise als Geschwindigkeit des Teilchens interpretiert werden kann. Weiter können wir nach Planck, Einstein und Bohr davon ausgehen, dass zwischen der Energie E des Teilchens und der Frequenz $\frac{\omega}{2\pi}$ der Welle der Zusammenhang

$$E = \hbar\omega \quad (45)$$

besteht. Was entspricht nun dem Impuls? Für kräftefreie Teilchen gilt der folgende Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Impuls,

$$\mathbf{v} = \text{grad}_{\mathbf{p}} E, \quad (46)$$

und zwar sowohl nichtrelativistisch ($E = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} \Rightarrow \mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}}{m}$) als auch relativistisch ($E = \sqrt{m^2c^4 + |\mathbf{p}|^2c^2} \Rightarrow \mathbf{v} = \frac{\mathbf{p}c^2}{E}$). Dies legt es nahe, die de Broglie-Beziehung

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad (47)$$

anzunehmen, die ja auch quantitativ im Compton-Effekt und in Elektronenbeugungsexperimenten bestätigt wird.

Damit ist aber die Dispersionsbeziehung $\omega(\mathbf{k})$ bereits eindeutig festgelegt, nämlich

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{m^2c^4}{\hbar^2} + |\mathbf{k}|^2c^2} \quad (48)$$

im relativistischen und

$$\omega(\mathbf{k}) = \frac{\hbar|\mathbf{k}|^2}{2m} \quad (49)$$

im nichtrelativistischen Fall. Im letzteren Fall kann die Dispersionsbeziehung direkt in eine Differentialgleichung für die Wellenfunktion φ übersetzt werden. Denn es gilt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\varphi(t, \mathbf{x}) &= (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int d^3\mathbf{k} \hat{\varphi}(\mathbf{k}) (-i\omega) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega t)}, \\ \Delta\varphi(t, \mathbf{x}) &= (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int d^3\mathbf{k} \hat{\varphi}(\mathbf{k}) (-|\mathbf{k}|^2) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega t)}, \end{aligned} \quad (50)$$

und damit die Schrödingergleichung für ein freies Teilchen

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi . \quad (51)$$

Im relativistischen Fall gelangt man stattdessen zur Klein-Gordon-Gleichung

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \varphi = m^2 c^4 \varphi - \hbar^2 c^2 \Delta \varphi , \quad (52)$$

die aber auch Lösungen mit negativen Frequenzen (und folglich negativen Energien) zulässt. Diese Lösungen hängen mit der Möglichkeit der Teilchenerzeugung und -vernichtung zusammen; eine konsistente Interpretation ist erst im Rahmen der Quantenfeldtheorie möglich.

Wir wollen uns in dieser Vorlesung auf den nichtrelativistischen Fall beschränken. Die entscheidende Frage ist jetzt, wie der Einfluss äußerer Kräfte auf das Teilchen beschrieben werden kann. Wir betrachten den Fall eines konservativen Kraftfeldes $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = -\text{grad } U(\mathbf{x})$. In der klassischen Mechanik ist die Energie

$$E = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} + U(\mathbf{x}) . \quad (53)$$

Setzt man wie vorher $E = \hbar\omega$ und $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, so findet man, dass bei vorgegebener Energie die Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|} = \frac{h}{|\mathbf{p}|} = \frac{h}{\sqrt{2m(E - U(\mathbf{x}))}} \quad (54)$$

ortsabhängig ist; dies macht offenbar nur dann Sinn, wenn U sich über den Bereich einer Wellenlänge kaum ändert. Unter dieser Voraussetzung erhalten wir als Differentialgleichung die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \mathbf{x}) = H\psi(t, \mathbf{x}) . \quad (55)$$

mit dem Hamiltonoperator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{x}) .$$

Schrödinger hat nun postuliert, dass diese Gleichung (die Schrödingergleichung) allgemein gilt.

Die Schrödingergleichung hat sich im Vergleich von Experiment und Theorie hervorragend bewährt. Sie lässt sich jedoch nicht herleiten. Wie die Newtonsche Bewegungsgleichung und die Maxwellgleichungen gehört sie zu den Grundgleichungen der Physik.

Eine allgemeine Lösung der Schrödingergleichung für beliebiges Potential U gibt es nicht. Für einige wenige, zum Glück praktisch relevante Fälle gibt es eine geschlossene Lösung. Weiter gibt es eine Reihe wichtiger Aussagen über die Lösungen der Schrödingergleichung, die unabhängig von der Wahl des Potentials sind:

Superpositionsprinzip: Da die Schrödingergleichung linear ist, sind mit $\varphi_1(t, \mathbf{x})$ und $\varphi_2(t, \mathbf{x})$ auch die Wellenfunktionen $c_1\varphi_1(t, \mathbf{x}) + c_2\varphi_2(t, \mathbf{x})$, $c_1, c_2 \in \mathbb{C}$ Lösungen der Schrödingergleichung.

Determiniertheit: Die Schrödingergleichung ist eine Differentialgleichung, die bezüglich der Zeit von erster Ordnung ist. Dies bedeutet, dass die Lösungen durch eine Anfangsbedingung, nämlich die Vorgabe der Wellenfunktion zu einer festen Zeit, eindeutig festgelegt sind.

Erhaltungssatz: Wie im Fall der kräftefreien Bewegung ist die Größe

$$N = \int d\mathbf{x} |\varphi(t, \mathbf{x})|^2 \quad (56)$$

unabhängig von t . Es gilt nämlich

$$\frac{\partial}{\partial t} |\varphi(t, \mathbf{x})|^2 = \overline{\frac{\partial}{\partial t} \varphi(t, \mathbf{x})} \varphi(t, \mathbf{x}) + \overline{\varphi(t, \mathbf{x})} \frac{\partial}{\partial t} \varphi(t, \mathbf{x})$$

(hierbei haben wir ausgenutzt, dass Differentiation nach einer reellen Variablen und komplexe Konjugation vertauschen)

$$= \frac{i}{\hbar} (\overline{H\varphi(t, \mathbf{x})} \varphi(t, \mathbf{x}) - \overline{\varphi(t, \mathbf{x})} H\varphi(t, \mathbf{x}))$$

(Schrödingergleichung)

$$= -\frac{i\hbar}{2m} (\overline{\Delta\varphi(t, \mathbf{x})} \varphi(t, \mathbf{x}) - \overline{\varphi(t, \mathbf{x})} \Delta\varphi(t, \mathbf{x}))$$

(da $U(\mathbf{x})$ reell ist, verschwindet der Beitrag des Potentials)

$$= -\frac{i\hbar}{2m} \operatorname{div} (\overline{\operatorname{grad} \varphi(t, \mathbf{x})} \varphi(t, \mathbf{x}) - \overline{\varphi(t, \mathbf{x})} \operatorname{grad} \varphi(t, \mathbf{x}))$$

(nach der Produktregel gilt $\operatorname{div} ((\operatorname{grad} f)g) = (\Delta f)g + \operatorname{grad} f \cdot \operatorname{grad} g$, die $\operatorname{grad} \cdot \operatorname{grad}$ - Terme heben sich heraus)

$$= -\operatorname{div} \mathbf{j}(t, \mathbf{x}),$$

mit

$$\mathbf{j}(t, \mathbf{x}) = -\frac{\hbar}{2mi} (\overline{\operatorname{grad} \varphi(t, \mathbf{x})} \varphi(t, \mathbf{x}) - \overline{\varphi(t, \mathbf{x})} \operatorname{grad} \varphi(t, \mathbf{x})) \quad (57)$$

d.h.

$$\frac{\partial}{\partial t} |\varphi(t, \mathbf{x})|^2 + \operatorname{div} \mathbf{j}(t, \mathbf{x}) = 0 \quad (58)$$

(Kontinuitätsgleichung). Ist nun $G \subset \mathbb{R}^3$ ein beliebiges Gebiet mit Rand ∂G , so erhalten wir mittels des Gaussschen Satzes

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_G |\varphi(t, \mathbf{x})|^2 d^3\mathbf{x} &= \int_G \frac{\partial}{\partial t} |\varphi(t, \mathbf{x})|^2 d^3\mathbf{x} \\ &= - \int_G \operatorname{div} \mathbf{j}(t, \mathbf{x}) d^3\mathbf{x} = - \int_{\partial G} \mathbf{j}(t, \mathbf{x}) \cdot d^2\mathbf{x} \end{aligned}$$

d.h., die zeitliche Änderung des Integrals der Dichte über G kommt durch einen Strom zustande, der durch den Rand von G fließt. Geht $\mathbf{j}(t, \mathbf{x})$ für $|\mathbf{x}| \rightarrow \infty$ schnell gegen Null, so folgt die Zeitunabhängigkeit von $\int d^3\mathbf{x} |\varphi(t, \mathbf{x})|^2$.

2. Bornsche Wahrscheinlichkeitsinterpretation

Schrödinger hatte versucht, die Dichte $|\varphi(t, \mathbf{x})|^2$ mit der Ladungsdichte zu identifizieren; $\mathbf{j}(t, \mathbf{x})$ wäre dann die Stromdichte. Wie bereits besprochen, ist aber das zeitliche Auseinanderlaufen der Dichte im kräftefreien Fall nicht mit dem Verhalten der experimentell beobachteten Ladungsverteilung zu vereinbaren. Eine weitere Schwierigkeit tritt auf, wenn man Systeme aus mehreren Teilchen betrachtet: die Ladungsverteilung entwickelt sich dann in sehr komplizierter Weise; eine Beschreibung durch eine Wellenfunktion $\varphi(t, \mathbf{x})$ scheint nicht möglich zu sein.

Eine konsistente Interpretation der Wellenfunktion ist von Born (1926) gefunden worden. Betrachten wir ein typisches Streuexperiment, bestehend aus einer Quelle Q , einem Target T und einem Detektor D . Die Quelle liefert im Idealfall Teilchen mit gleichen Eigenschaften (Masse, Ladung, Energie, Impuls, ...) mit einer gewissen Rate, die wir als so klein annehmen wollen, dass sich die Teilchen gegenseitig nicht beeinflussen. Zur Zeit t , nachdem ein Teilchen die Quelle verlassen hat, stellen wir den Detektor an; dieser spricht an, falls das Teilchen sich zu diesem Zeitpunkt im Detektor aufhält. Man wiederholt jetzt diesen Vorgang mehrmals und bestimmt die relative Häufigkeit, mit der ein Teilchen vom Detektor nachgewiesen wird.

Nach Born wird diese Situation in der folgenden Weise durch die Wellenfunktion beschrieben. Die Wellenfunktion $\varphi(t, \mathbf{x})$ charakterisiert ein Ensemble von Kopien eines Teilchens, die durch gleiche äußere Bedingungen präpariert worden sind, in unserem Fall durch die fest vorgegebene Quelle, und die sich unter dem Einfluss des Targets bewegen. Die Wahrscheinlichkeit, ein solches Teilchen zur Zeit t im Gebiet G anzutreffen, ist

$$W_t(G) = \int_G |\varphi(t, \mathbf{x})|^2 d^3\mathbf{x} ,$$

vorausgesetzt, dass $\int |\varphi(t, \mathbf{x})|^2 d^3\mathbf{x} = 1$ (normierte Wellenfunktion), anderenfalls dividiert man durch das Normierungsintegral $N = \int |\varphi(t, \mathbf{x})|^2 d^3\mathbf{x}$. (Da N zeitunabhängig ist, ist eine Wellenfunktion, die zur Zeit t normiert ist, zu allen Zeiten normiert.) Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo anzutreffen, ist offenbar $W_t(\mathbb{R}^3) = 1$. Experimentell werden die Wahrscheinlichkeiten durch die gemessenen relativen Häufigkeiten approximiert.

Die Interpretation Borns verzichtet grundsätzlich auf die Vorhersage eines Einzelexperiments. Es werden lediglich statistische Aussagen

gemacht, die durch wiederholte Ausführung gleichartiger Experimente getestet werden können. Dieser Standpunkt war (und ist) vielen Physikern unbehaglich. So glaubte Einstein, dass die Physik letztlich doch deterministisch ist („Gott würfelt nicht“), und hat zahlreiche Gedankenexperimente entworfen, die diesen Standpunkt erhärten sollten. Diese Ideen haben vielfältige theoretische und experimentelle Untersuchungen stimuliert. Ihre Ergebnisse lassen kaum noch einen Zweifel daran, dass eine deterministische Theorie der Mikrophysik nicht möglich ist. Wir werden auf diesen erkenntnistheoretisch interessanten Punkt später noch einmal zurück kommen.

3. Mehrteilchensysteme

Wir wollen nun diskutieren, wie Mehrteilchensysteme beschrieben werden können. Bei einem System von n unterscheidbaren Teilchen $1, \dots, n$ erwarten wir, dass Vorhersagen möglich sind, mit welcher Wahrscheinlichkeit Teilchen 1 im Gebiet G_1 , Teilchen 2 im Gebiet G_2 u.s.w. gleichzeitig angetroffen werden können (Koinzidenzexperimente). Betrachten wir zunächst zwei Teilchen, die nicht miteinander wechselwirken. Sind sie unabhängig voneinander präpariert worden, so sollten die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten unkorreliert sein. Die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit t Teilchen 1 in G_1 und Teilchen 2 in G_2 anzutreffen, ist dann

$$W_t(G_1, G_2) = W_t^{(1)}(G_1)W_t^{(2)}(G_2) . \quad (59)$$

Jedes der Teilchen wird durch eine Wellenfunktion $\varphi_j(t, \mathbf{x}_j)$ beschrieben, die einer geeigneten Schrödingergleichung genügt,

$$i\hbar\varphi_j(t, \mathbf{x}_j) = H_j\varphi_j(t, \mathbf{x}_j) ,$$

und die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten sind gegeben durch

$$W_t^{(j)}(G_j) = \int_{G_j} d^3\mathbf{x}_j |\varphi_j(t, \mathbf{x}_j)|^2 .$$

Also ist

$$W_t(G_1, G_2) = \int_{G_1} d^3\mathbf{x}_1 |\varphi_1(t, \mathbf{x}_1)|^2 \int_{G_2} d^3\mathbf{x}_2 |\varphi_2(t, \mathbf{x}_2)|^2 ,$$

die gemeinsame Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Zweiteilchensystems kann also durch eine Wellenfunktion mit 2 Ortsargumenten $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ beschrieben werden,

$$\varphi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \varphi_1(t, \mathbf{x}_1)\varphi_2(t, \mathbf{x}_2) .$$

φ erfüllt die Gleichung

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\varphi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= (H_1 + H_2)\varphi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_{\mathbf{x}_1} - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_{\mathbf{x}_2} + U_1(\mathbf{x}_1) + U_2(\mathbf{x}_2)\right)\varphi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) . \end{aligned}$$

Es liegt jetzt nahe, Wechselwirkungen zwischen den Teilchen durch die Addition eines Potentials $U_{int}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ zu berücksichtigen. Damit erhält man die 2-Teilchen-Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = H \varphi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad (60)$$

mit dem 2-Teilchen-Hamilton-Operator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_{\mathbf{x}_1} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \Delta_{\mathbf{x}_2} + U(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$$

mit $U(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = U_1(\mathbf{x}_1) + U_2(\mathbf{x}_2) + U_{int}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$. Die 2-Teilchen-Schrödingergleichung hat die Form einer 1-Teilchen-Schrödingergleichung im 6-dimensionalen Konfigurationsraum $\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3$. Daher gelten für die Lösungen wieder das Superpositionsprinzip, das Prinzip der Determiniertheit und der Erhaltungssatz für die Dichte (im $\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3$) $|\varphi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2$. Nach Born beschreibt eine normierte Lösung der 2-Teilchen-Schrödingergleichung ein Ensemble von Kopien zweier unterscheidbarer Teilchen, die festen äußeren Bedingungen unterliegen („Zustand“). Die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit t Teilchen 1 im Gebiet G_1 und Teilchen 2 im Gebiet G_2 anzutreffen, ist

$$W_t(G_1 \times G_2) = \int_{G_1 \times G_2} d^3\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{x}_2 |\varphi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2. \quad (61)$$

Zu beachten ist, dass φ nicht notwendig ein Produkt von 1-Teilchen-Wellenfunktionen ist. Z.B. ist für wechselwirkende Teilchen eine Wellenfunktion, die zu einem gegebenen Zeitpunkt ein Produkt ist, in der Regel zu anderen Zeiten nicht als Produkt darstellbar. Die Wechselwirkung führt also zu Korrelationen der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten.

Bisher haben wir angenommen, dass die Teilchen unterscheidbar sind. Tatsächlich sind aber Teilchen, die gleiche Masse, Spin und Ladung haben, ununterscheidbar. Will man zwei ununterscheidbare Teilchen durch eine Wellenfunktion $\varphi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ beschreiben, so darf die Wahrscheinlichkeitsdichte nicht von der Nummerierung der Teilchen abhängen, d.h. es muss gelten

$$|\varphi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 = |\varphi(t, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)|^2.$$

Dies läßt sich am einfachsten realisieren, indem man fordert, dass φ symmetrisch

$$\varphi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \varphi(t, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)$$

oder antisymmetrisch ist,

$$\varphi(t, \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\varphi(t, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1).$$

Im ersten Fall nennt man die Teilchen Bosonen; Beispiele sind Photonen, π -Mesonen, W- und Z-Bosonen, Higgs-Teilchen, aber auch H-Atome und α -Teilchen; im zweiten Fall spricht man von Fermionen; Beispiele sind Elektronen, Protonen, Neutronen, aber auch He₃-Kerne.

In der Teilchenphysik sind nur diese beiden Möglichkeiten realisiert; ein tieferes Verständnis dafür liefert die relativistische Quantenfeldtheorie. Diese Aussage gilt nur in mindestens 3 räumlichen Dimensionen; in Systemen der Festkörperphysik, in denen sich (Quasi-)Teilchen nur in ein oder zwei Dimensionen frei bewegen können, sind auch andere Möglichkeiten denkbar. Sie scheinen eine Rolle beim fraktionellen Quanten-Hall-Effekt zu spielen.

Die Verallgemeinerung der obigen Überlegungen liegen auf der Hand. Ensembles von n Teilchen werden durch Wellenfunktionen mit n Argumenten beschrieben. Sind einige der Teilchen ununterscheidbar, so muss die Wellenfunktion in den entsprechenden Argumenten symmetrisch bzw. antisymmetrisch sein. Die Wellenfunktion genügt der Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = H \varphi(t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) \quad (62)$$

mit dem Hamiltonoperator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \Delta_{\mathbf{x}_1} - \dots - \frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta_{\mathbf{x}_n} + U(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n), \quad (63)$$

wobei U die Summe der Potentiale der äußeren Kräfte und der Wechselwirkungspotentiale ist. Die Wellenfunktion ist normiert,

$$\int d^3\mathbf{x}_1 \cdots d^3\mathbf{x}_n |\varphi(t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)|^2 = 1,$$

und die Größe

$$W_t(G_1 \times \cdots \times G_n) = \int_{G_1 \times \cdots \times G_n} d^3\mathbf{x}_1 \cdots d^3\mathbf{x}_n |\varphi(t, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)|^2$$

wird als die Wahrscheinlichkeit interpretiert, zur Zeit t Teilchen 1 in G_1 , Teilchen 2 in G_2 usw. zu finden.

4. Observable und Operatoren

Wir wollen in diesem Abschnitt untersuchen, wie andere physikalische Observable als der Ort in der Quantenmechanik dargestellt werden. Es wird sich zeigen, dass diese Darstellung durch die Bornsche Interpretation weitgehend festgelegt ist.

Wir betrachten der Einfachheit halber ein Einteilchensystem. Sei φ eine normierte Lösung der Schrödingergleichung. Aus der Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(t, \mathbf{x}) = |\varphi(t, \mathbf{x})|^2$ zur Zeit t erhält man den Erwartungswert des Ortes

$$\langle \mathbf{x} \rangle = \int d^3\mathbf{x} \mathbf{x} \rho(t, \mathbf{x})$$

und das Schwankungsquadrat (Varianz)

$$\begin{aligned}\Delta(\mathbf{x})^2 &= \langle (\mathbf{x} - \langle \mathbf{x} \rangle)^2 \rangle \\ &= \int d^3\mathbf{x} \rho(t, \mathbf{x}) (\mathbf{x} - \langle \mathbf{x} \rangle)^2 \\ &= \int d^3\mathbf{x} \rho(t, \mathbf{x}) (|\mathbf{x}|^2 - |\langle \mathbf{x} \rangle|^2) \\ &= \langle |\mathbf{x}|^2 \rangle - |\langle \mathbf{x} \rangle|^2 .\end{aligned}$$

Allgemein ist für jede (messbare) Funktion f des Ortes wie z.B. das Potential der Erwartungswert gegeben durch

$$\langle f(\mathbf{x}) \rangle = \int d^3\mathbf{x} f(\mathbf{x}) \rho(t, \mathbf{x}) .$$

Aus den Informationen über die Wahrscheinlichkeitsverteilungen des Ortes zu allen Zeiten ergeben sich auch die Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Geschwindigkeiten. Im kräftefreien Fall ist ein klassisches Teilchen, das sich zur Zeit $t = 0$ in einer Kugel K_R um den Ursprung befindet und eine Geschwindigkeit $\mathbf{v} \in \Gamma$ besitzt, zur Zeit t im Gebiet $K_R + t\Gamma$. Sei φ eine Lösung der freien Schrödingergleichung mit $\varphi(0, \mathbf{x}) = 0$ für $|\mathbf{x}| > R$. Dann ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zur Zeit t im Gebiet $K_R + t\Gamma$

$$W_t(K_R + t\Gamma) = \int_{K_R + t\Gamma} d^3\mathbf{x} |\varphi(t, \mathbf{x})|^2 = \int_{\frac{K_R}{|t|} + \Gamma} d^3\mathbf{v} |t|^3 |\varphi(t, t\mathbf{v})|^2 .$$

Nach Aufgabe 4 gilt

$$\begin{aligned}\varphi(t, t\mathbf{v}) &= \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t}\right)^{\frac{3}{2}} \int d^3\mathbf{x} e^{\frac{im|t\mathbf{v}-\mathbf{x}|^2}{2\hbar t}} \varphi(0, \mathbf{x}) \\ &= \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t}\right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{im\mathbf{v}^2 t}{2\hbar}} \int d^3\mathbf{x} e^{-i\frac{m\mathbf{v}}{\hbar} \cdot \mathbf{x}} e^{im\frac{|\mathbf{x}|^2}{2\hbar t}} \varphi(0, \mathbf{x}) .\end{aligned}$$

Das Integral in der letzten Zeile konvergiert für $|t| \rightarrow \infty$ gegen $(2\pi)^{\frac{3}{2}} \hat{\varphi}\left(\frac{m\mathbf{v}}{\hbar}\right)$. Damit folgt unabhängig von R

$$\lim_{|t| \rightarrow \infty} W_t(K_R + t\Gamma) = \int_{\Gamma} d^3\mathbf{v} \frac{m^3}{\hbar^3} |\hat{\varphi}\left(\frac{m\mathbf{v}}{\hbar}\right)|^2 ,$$

d.h. $\frac{m^3}{\hbar^3} |\hat{\varphi}\left(\frac{m\mathbf{v}}{\hbar}\right)|^2$ kann als die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Geschwindigkeit angesehen werden. Wegen $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ erhält man für die Impulsverteilung die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho(\mathbf{p}) = \hbar^{-3} |\hat{\varphi}\left(\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right)|^2 ,$$

in Übereinstimmung mit der bei der Begründung der Schrödingergleichung verwendeten de Broglie-Beziehung $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$.

Im Fall der kräftefreien Bewegung ist die Impulsverteilung unabhängig von der Zeit. Es macht aber Sinn, auch nach der momentanen Impulsverteilung zu einem Zeitpunkt t zu fragen. Man kann diese mit Hilfe der asymptotischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit definieren, die sich ergibt, wenn zum Zeitpunkt t die Wechselwirkung ausgeschaltet wird,

$$\rho(t, \mathbf{p}) = \hbar^{-3} |\hat{\varphi}(t, \frac{\mathbf{p}}{\hbar})|^2 ,$$

mit der räumlichen Fouriertransformierten zur Zeit t ,

$$\hat{\varphi}(t, \mathbf{k}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int d^3\mathbf{x} \varphi(t, \mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} .$$

Die zeitliche Entwicklung der Impulsverteilung kann mit Hilfe der Impulsraumversion der Schrödingergleichung beschrieben werden. Es gilt

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\varphi}(t, \mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m} \hat{\varphi}(t, \mathbf{k}) + (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int d^3\mathbf{k}' \hat{U}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \hat{\varphi}(t, \mathbf{k}') . \quad (64)$$

Mit Hilfe der Impulsraumdichte können die Erwartungswerte beliebiger (messbarer) Funktionen des Impulses berechnet werden.

Auch für andere Observable (z.B. Drehimpuls und Energie) lassen sich Wahrscheinlichkeitsverteilungen finden. Ihre explizite Angabe ist aber oft nicht oder nicht so einfach möglich.

Man beschreitet deshalb einen anderen Weg. Zunächst bemerkt man, dass sich Erwartungswerte polynomialer Funktionen des Impulses direkt aus der Wellenfunktion im Ortsraum bestimmen lassen. Es gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{k} \hat{\varphi}(t, \mathbf{k}) &= (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int d^3\mathbf{x} \varphi(t, \mathbf{x}) i\nabla e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \\ (\text{partielle Integration}) &= (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int d^3\mathbf{x} (-i\nabla \varphi(t, \mathbf{x})) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} . \end{aligned} \quad (65)$$

Bei dieser Rechnung haben wir vorausgesetzt, dass φ glatt ist und bei unendlich schnell genug abfällt, sodass die Randterme bei der partiellen Integration verschwinden.

Iteriert man diese Rechnung so erhält man für ein beliebiges Polynom $g(\mathbf{k})$ die Formel

$$g(\mathbf{k}) \hat{\varphi}(t, \mathbf{k}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int d^3\mathbf{x} (g(-i\nabla) \varphi(t, \mathbf{x})) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} . \quad (66)$$

Für den Erwartungswert von $g(\mathbf{p})$ findet man daher

$$\begin{aligned}
\langle g(\mathbf{p}) \rangle &= \int d^3\mathbf{k} |\hat{\varphi}(t, \mathbf{k})|^2 g(\hbar\mathbf{k}) \\
&= \int d^3\mathbf{k} \overline{\hat{\varphi}(t, \mathbf{k})} g(\hbar\mathbf{k}) \hat{\varphi}(t, \mathbf{k}) \\
&= \int d^3\mathbf{k} \overline{\hat{\varphi}(t, \mathbf{k})} (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int d^3\mathbf{x} (g(-i\nabla)\varphi(t, \mathbf{x})) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \quad (67) \\
&= \int d^3\mathbf{x} (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int d^3\mathbf{k} \overline{\hat{\varphi}(t, \mathbf{k})} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} g(-i\hbar\nabla)\varphi(t, \mathbf{x}) \\
&= \int d^3\mathbf{x} \overline{\varphi(t, \mathbf{x})} g(-i\hbar\nabla)\varphi(t, \mathbf{x}) .
\end{aligned}$$

Die Observable $g(\mathbf{p})$ wird also durch den Differentialoperator $g(-i\hbar\nabla)$ auf den Ortsraumwellenfunktionen dargestellt; ihre Erwartungswerte sind durch die obige Formel gegeben. Die Formel für den Erwartungswert einer Funktion des Ortes $f(\mathbf{x})$ läßt sich in ähnlicher Weise interpretieren: die Observable wird dargestellt durch den Operator der Multiplikation mit der Funktion f .

Wir haben damit einen gemeinsamen Rahmen gefunden, in dem sowohl Ort als auch Impuls beschrieben werden können. Insbesondere macht es jetzt auch Sinn, Summen von Orts- und Impulsobservablen zu bilden. Prominentestes Beispiel ist die Energie. Klassisch gilt $E = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} + U(\mathbf{x})$. In der Quantentheorie werden die Erwartungswerte

$$\left\langle \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} \right\rangle + \langle U \rangle = \langle H \rangle$$

offenbar durch den Differentialoperator

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

geliefert. H ist der Hamiltonoperator, der uns schon bei der Schrödingergleichung begegnet ist. H spielt offenbar eine doppelte Rolle: als Generator der Zeitentwicklung und als Observable Energie (ähnlich der klassischen Hamiltonfunktion).

Wir fassen die gefundenen Beziehungen zu den folgenden Quantisierungsregeln zusammen:

- (i) Observable in der Quantenmechanik werden durch lineare Differentialoperatoren (bezüglich \mathbf{x}) auf den Wellenfunktionen dargestellt.
- (ii) Erwartungswerte einer Observablen O in dem durch die normierte Wellenfunktion $\varphi(t, \mathbf{x})$ beschriebenen Zustand sind gegeben durch

$$\langle O \rangle = \int d^3\mathbf{x} \overline{\varphi(t, \mathbf{x})} (O\varphi)(t, \mathbf{x})$$

- (iii) Ortsobservable $f(\mathbf{x})$ werden durch den Operator der Multiplikation mit der Funktion $f(\mathbf{x})$, Impulsobservable $g(\mathbf{p})$ mit einem Polynom g durch den Differentialoperator $g(-i\hbar\nabla)$ dargestellt.
- (iv) Summen von Observablen entsprechen Summen der entsprechenden Differentialoperatoren.

Um allgemeinen klassischen Observablen einen Operator zuzuordnen zu können, muss man auch Observable der Form $f(\mathbf{x})g(\mathbf{p})$ betrachten. Näherungsweise besitzt das Produkt der entsprechenden Differentialoperatoren $f(\mathbf{x})g(-i\hbar\nabla)$ bei Anwendung auf gut (im Orts- und Impulsraum) lokalisierte Wellenfunktionen die richtigen Eigenschaften. Man kann aber ebenso gut die Reihenfolge im Produkt umkehren und den Operator $g(-i\hbar\nabla)f(\mathbf{x})$ betrachten. Beide Operatoren sind im allgemeinen verschieden. Wir definieren Produkte daher zunächst nur für den Fall, dass die entsprechenden Operatoren miteinander vertauschen:

- (v) Produkte von Observablen entsprechen Produkten der zugehörigen Differentialoperatoren, falls diese miteinander vertauschen.

Als Anwendungsbeispiel betrachten wir den Drehimpuls. Klassisch ist er definiert als

$$\mathbf{L} = \mathbf{x} \times \mathbf{p} .$$

Der Größe $x_k p_l$ für $k \neq l$ entspricht nach unseren Regeln der Operator $x_k(-i\hbar)\frac{\partial}{\partial x_l}$; damit erhalten wir für den Drehimpuls

$$\mathbf{L} = -i\hbar\mathbf{x} \times \nabla .$$

Ungeklärt geblieben ist bisher die Interpretation von Produkten nicht vertauschbarer Differentialoperatoren. Betrachten wir das Beispiel der klassischen Observablen $p_l x_k$. In der Quantenmechanik finden wir

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial x_l}x_k\varphi(t, \mathbf{x}) = -i\hbar\delta_{kl}\varphi(t, \mathbf{x}) + x_k(-i\hbar)\frac{\partial}{\partial x_l}\varphi(t, \mathbf{x}) ,$$

d.h. die beiden Reihenfolgen der Operatoren p_l und x_k unterscheiden sich um eine Konstante

$$[p_l, x_k] = p_l x_k - x_k p_l = -i\hbar\delta_{lk} .$$

Diese Relationen zusammen mit den offensichtlichen Relationen

$$[x_k, x_l] = 0 = [p_k, p_l] .$$

sind die berühmten Heisenbergschen Vertauschungsrelationen. Sie entsprechen den kanonischen Poissonklammern in der klassischen Mechanik.

In der klassischen Mechanik bilden die Observablen eine assoziative, kommutative Algebra mit der Poissonklammer als zusätzlichem Produkt (Poissonalgebra). In der Quantenmechanik ist die Algebra der Observablen assoziativ, aber nicht mehr kommutativ, und der Kommutator (multipliziert mit $i\hbar$) übernimmt die Rolle der Poissonklammer.

5. Ehrenfestsches Theorem

Eine Rechtfertigung der Beschreibung von Observablen durch Operatoren liefert das Ehrenfestsche Theorem. Es besagt, dass für die zeitliche Änderung der Erwartungswerte von Ort und Impuls gilt

$$\begin{aligned} m \frac{d}{dt} \langle \mathbf{x} \rangle &= \langle \mathbf{p} \rangle \\ \frac{d}{dt} \langle \mathbf{p} \rangle &= \langle \mathbf{F}(\mathbf{x}) \rangle, \end{aligned} \quad (68)$$

wobei $\mathbf{F} = -\text{grad } U$ die auf das Teilchen wirkende Kraft ist. Die Ersetzung der klassischen Observablen durch Operatoren führt also zu denselben Bewegungsgleichungen wie in der klassischen Physik. Gilt darüberhinaus

$$\langle \mathbf{F}(\mathbf{x}) \rangle = \mathbf{F}(\langle \mathbf{x} \rangle),$$

so bewegt sich der Erwartungswert des Ortes wie ein klassischer Massenpunkt. Dies ist erfüllt, wenn das Potential ein Polynom zweiten Grades ist. Näherungsweise gilt es, wenn das Potential auf dem Träger der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte durch die Taylorentwicklung bis zur zweiten Ordnung approximiert werden kann.

Zum Beweis des Ehrenfestschen Theorems benötigen wir einige Rechenregeln für Operatoren. Entscheidend ist dabei die Interpretation von Erwartungswerten als Skalarprodukten. Seien $\varphi, \psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$. Das Skalarprodukt von φ mit ψ wird definiert als

$$(\varphi, \psi) := \int d^3\mathbf{x} \overline{\varphi(\mathbf{x})} \psi(\mathbf{x}).$$

Es besitzt die geforderten Eigenschaften eines Skalarprodukts auf einem komplexen Vektorraum,

Linearität im rechten Faktor:

$$(\varphi, c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1(\varphi, \psi_1) + c_2(\varphi, \psi_2)$$

Antilinearität im linken Faktor:

$$(c_1\psi_1 + c_2\psi_2, \varphi) = \overline{c_1}(\varphi_1, \psi) + \overline{c_2}(\varphi_2, \psi)$$

Hermitizität:

$$\overline{(\varphi, \psi)} = (\psi, \varphi)$$

Positivität:

$$\begin{aligned} \|\varphi\|^2 &:= (\varphi, \varphi) \geq 0 \\ \|\varphi\| = 0 &\implies \varphi = 0 \text{ im Sinne von } L^2(\mathbb{R}^3). \end{aligned}$$

Ein (linearer) Operator A in $L^2(\mathbb{R}^3)$ ist eine lineare Abbildung $A : D(A) \rightarrow L^2(\mathbb{R}^3)$, wobei $D(A)$ (der Definitionsbereich von A) ein Teilraum von $L^2(\mathbb{R}^3)$ ist. Z.B. besteht $D(x_i)$ aus allen $\varphi \in L^2(\mathbb{R}^3)$, für die

$x_i\varphi$ quadratintegabel ist, für die Impulsoperatoren muss man Differenzierbarkeit und quadratische Integrierbarkeit der Ableitungen voraussetzen.

Der Erwartungswert von A in dem durch $\varphi \in D(A), \varphi \neq 0$ beschriebenen Zustand ist

$$\langle A \rangle = \frac{(\varphi, A\varphi)}{\|\varphi\|^2}. \quad (69)$$

Ist $A = f(\mathbf{x})$ mit einer reellwertigen Funktion f , so gilt offenbar

$$(\varphi, A\varphi) = (A\varphi, \varphi).$$

Einen Operator A mit dieser Eigenschaft nennt man hermitesch. Aus der Hermitizität des Skalarproduktes ergibt sich, dass hermitesche Operatoren reelle Erwartungswerte haben; daher sollten klassischen reellen Observablen in der Quantentheorie hermitesche Operatoren entsprechen.

Wir wollen dies am Beispiel des Impulsoperators überprüfen. Sei $\varphi \in D(p_j)$, d.h. φ ist stetig differenzierbar und $\frac{\partial\varphi}{\partial x_j} \in L^2(\mathbb{R}^3)$. Dann gilt

$$\begin{aligned} (p_j\varphi, \varphi) &= \int d^3\mathbf{x} \overline{\frac{\hbar}{i} \frac{\partial\varphi}{\partial x_j}(\mathbf{x})} \varphi(\mathbf{x}) \\ &= i\hbar \int d^3\mathbf{x} \frac{\partial\bar{\varphi}}{\partial x_j} \varphi(\mathbf{x}) \\ &= i\hbar \int d^3\mathbf{x} \left(\frac{\partial}{\partial x_j} |\varphi|^2 - \overline{\varphi(\mathbf{x})} \frac{\partial\varphi}{\partial x_j}(\mathbf{x}) \right) \\ &= (\varphi, p_j\varphi) \end{aligned} \quad (70)$$

da die Randterme bei der partiellen Integration verschwinden (Beweis?). Also ist auch der Impulsoperator hermitesch.

Die Hermitizität kann äquivalent auch durch

$$(\varphi, A\psi) = (A\varphi, \psi), \quad \varphi, \psi \in D(A)$$

definiert werden. Diese scheinbar stärkere Eigenschaft ergibt sich aus der Polarisationsidentität

$$\begin{aligned} (\varphi, A\psi) &= \frac{1}{4} \left((\varphi + \psi, A(\varphi + \psi)) - (\varphi - \psi, A(\varphi - \psi)) \right. \\ &\quad \left. - i(\varphi + i\psi, A(\varphi + i\psi)) + i(\varphi - i\psi, A(\varphi - i\psi)) \right). \end{aligned}$$

Seien jetzt A, B hermitesche Operatoren mit dem invarianten Definitionsbereich D , d.h. $AD, BD \subset D$. Dann ist $A + B$ hermitesch mit Definitionsbereich D , und das Produkt AB , ebenfalls mit Definitionsbereich D , ist genau dann hermitesch, wenn der Kommutator $[A, B] := AB - BA$ verschwindet,

$$(\varphi, AB\psi) = (A\varphi, B\psi) = (BA\varphi, \psi).$$

Insbesondere sind also der Hamiltonoperator und die Komponenten des Drehimpulsoperators hermitesch (auf einem geeigneten Definitionsbereich).

Wir kommen jetzt zum Beweis des Ehrenfest'schen Theorems. Sei $\varphi_t(\mathbf{x}) = \varphi(t, \mathbf{x})$ für eine Lösung der Schrödingergleichung φ , mit $\varphi_t \in D(H) \forall t, \|\varphi_t\| = 1$. Der Erwartungswert einer Observablen A zur Zeit t ist dann

$$\langle A \rangle(t) = (\varphi_t, A\varphi_t) .$$

Nach der Schrödingergleichung gilt

$$\frac{d}{dt}\varphi_t = \frac{1}{i\hbar}H\varphi_t$$

und daher für die zeitliche Änderung des Erwartungswertes

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle A \rangle &= \left(\frac{d}{dt}\varphi_t, A\varphi_t\right) + \left(\varphi_t, A\frac{d}{dt}\varphi_t\right) \\ &= \left(\frac{1}{i\hbar}H\varphi_t, A\varphi_t\right) + \left(\varphi_t, A\frac{1}{i\hbar}H\varphi_t\right) \\ &= \frac{i}{\hbar} \left((H\varphi_t, A\varphi_t) - (\varphi_t, AH\varphi_t) \right) \\ &= \frac{i}{\hbar} (\varphi_t, [H, A]\varphi_t) \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle [H, A] \rangle . \end{aligned}$$

Zum Beweis des Ehrenfest'schen Theorems genügt es also, die Kommutatoren von H mit \mathbf{x} und \mathbf{p} zu berechnen. Allgemein gelten die folgenden Rechenregeln für Kommutatoren:

Linearität:

$$[c_1A_1 + c_2A_2, B] = c_1[A_1, B] + c_2[A_2, B]$$

Antisymmetrie:

$$[A, B] = -[B, A]$$

Derivationseigenschaft:

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$$

Jacobi-Identität:

$$[[A, B], C] + [[B, C], A] + [[C, A], B] = 0$$

Diese Regeln entsprechen denen für Poissonklammern. Man beachte aber die Reihenfolge der Faktoren bei der Derivationseigenschaft.

Man berechnet jetzt

$$\begin{aligned}
 [H, x_j] &= \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^3 [p_k^2, x_j] \\
 &= \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^3 (p_k [p_k, x_j] + [p_k, x_j] p_k) \\
 &= \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^3 p_k (-i\hbar) 2\delta_{jk} \\
 &= \frac{\hbar}{im} p_j ,
 \end{aligned}$$

also $m \frac{d}{dt} \langle \mathbf{x} \rangle = \langle \mathbf{p} \rangle$ wie behauptet. Zur Berechnung von $[H, p_k] = [U, p_k]$ wenden wir den Kommutator auf eine Wellenfunktion φ an. Es gilt

$$\begin{aligned}
 ([U(\mathbf{x}), p_k] \varphi)(\mathbf{x}) &= U(\mathbf{x})(-i\hbar) \partial_k \varphi(\mathbf{x}) - (-i\hbar) \partial_k (U(\mathbf{x}) \varphi(\mathbf{x})) \\
 &= i\hbar (\partial_k U)(\mathbf{x}) \varphi(\mathbf{x}) ,
 \end{aligned}$$

also $[U(\mathbf{x}), p_k] = i\hbar (\partial_k U)(\mathbf{x}) = -i\hbar F_k(\mathbf{x})$ und damit

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{p} \rangle = \langle \mathbf{F}(\mathbf{x}) \rangle .$$

6. Die Heisenbergschen Unschärferelationen

Die Quantentheorie unterscheidet sich dadurch grundlegend von der klassischen Mechanik, dass die Observablen durch Operatoren dargestellt werden, die nicht notwendig miteinander vertauschen. Es war Heisenberg, der zuerst die physikalische Bedeutung der Nichtvertauschbarkeit erkannt hat.

Seien A und B hermitesche Operatoren mit einem gemeinsamen invarianten Definitionsbereich D . Wegen der Positivität des Skalarprodukts gilt für alle $\lambda \in \mathbb{R}, \varphi \in D$

$$\begin{aligned}
 0 \leq \|(A + i\lambda B)\varphi\|^2 &= (\varphi, (A - i\lambda B)(A + i\lambda B)\varphi) \\
 &= (\varphi, A^2\varphi) + i\lambda(\varphi, [A, B]\varphi) + \lambda^2(\varphi, B^2\varphi) .
 \end{aligned}$$

Ist $(\varphi, B^2\varphi) = 0$, so muss auch $(\varphi, [A, B]\varphi) = 0$ gelten. Ist $(\varphi, B^2\varphi) \neq 0$, also wegen $(\varphi, B^2\varphi) = (B\varphi, B\varphi) > 0$, so nimmt der obige Ausdruck

für $\lambda = -\frac{i}{2} \frac{(\varphi, [A, B]\varphi)}{(\varphi, B^2\varphi)}$ sein Minimum ein. Multiplikation mit $(\varphi, B^2\varphi)$

ergibt

$$(\varphi, A^2\varphi)(\varphi, B^2\varphi) \geq (\varphi, \frac{i}{2}[A, B]\varphi)^2 .$$

Eine Verschärfung dieser Ungleichung erhält man, indem von A und B Vielfache des Einsoperators abzieht. Es gilt

$$[A - a\mathbf{1}, B - b\mathbf{1}] = [A, B]$$

und daher für reelle a, b

$$(\varphi, (A - a\mathbf{1})^2\varphi)(\varphi, (B - b\mathbf{1})^2\varphi) \geq (\varphi, \frac{i}{2}[A, B]\varphi)^2 .$$

Das Minimum der linken Seite wird erreicht für $a = \frac{(\varphi, A\varphi)}{\|\varphi\|^2} = \langle A \rangle, b = \langle B \rangle$. Man definiert die mittlere quadratische Schwankung als Wurzel der Varianz

$$\Delta(A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 .$$

Dann erhält man die allgemeine Unschärferelation

$$\Delta(A)\Delta(B) \geq |\langle \frac{i}{2}[A, B] \rangle| . \quad (71)$$

Das wichtigste Beispiel für diese Relation ist der Fall $A = p_k, B = x_j$. Mit den Heisenbergschen Vertauschungsrelationen folgt die Heisenbergsche Unschärferelation

$$\Delta(p_k)\Delta x_j \geq \frac{\hbar}{2}\delta_{jk} . \quad (72)$$

Es gibt also keinen Zustand, in dem sowohl p_k als auch x_k beliebig scharfe Werte annehmen. Versucht man etwa die Impulsunschärfe zu verringern, so nimmt dabei zwangsläufig die Ortsunschärfe zu. Betrachten wir als Beispiel ein Gaußsches Wellenpaket, der Einfachheit halber in einer Dimension,

$$\varphi(x) = (2\pi a)^{-\frac{1}{4}} e^{-\frac{x^2}{4a}} .$$

Es gilt $\|\varphi\| = 1, \langle x \rangle = 0 = \langle p \rangle$ und

$$\Delta(x)^2 = \langle x^2 \rangle = \int dx (2\pi a)^{-\frac{1}{2}} x^2 e^{-\frac{x^2}{2a}} = a ,$$

$$\begin{aligned} \Delta(p)^2 &= \langle p^2 \rangle = \|p\varphi\|^2 \\ &= \int dx (2\pi a)^{-\frac{1}{2}} \hbar^2 \left| \frac{d\varphi}{dx}(x) \right|^2 \\ &= \frac{\hbar^2}{4a^2} \int dx (2\pi a)^{-\frac{1}{2}} x^2 e^{-\frac{x^2}{2a}} = \frac{\hbar^2}{4a} . \end{aligned}$$

Also gilt $\Delta p \Delta x = \frac{\hbar}{2}$ unabhängig von a .

Insbesondere folgt aus den Unschärferelationen, dass es keine normierbaren Wellenfunktionen gibt, in denen die Orts- oder Impulsunschärfe verschwinden. Innerhalb von Rechnungen benutzt man allerdings manchmal sogenannte uneigentliche Zustände, in denen Ort oder Impuls scharfe Werte annehmen. So ist

$$\delta_{\mathbf{a}}(\mathbf{x}) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{a})$$

eine Wellenfunktion, die ein Teilchen am Ort \mathbf{a} beschreibt; wegen der Nichtnormierbarkeit gibt es aber kein physikalisches System, das durch diese Wellenfunktion beschrieben wird. Normierbare Wellenfunktionen

erhält man durch kontinuierliche Superposition dieser scharf lokalisierten Wellenfunktionen,

$$\varphi(\mathbf{x}) = \int d^3\mathbf{a} \varphi(\mathbf{a}) \delta_{\mathbf{a}}(\mathbf{x}) .$$

Uneigentliche Zustände mit scharfem Impuls sind

$$\tilde{\delta}_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}) = (2\pi\hbar)^{-\frac{3}{2}} e^{i\frac{\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}}{\hbar}} .$$

Hierbei wird die Normierung so gewählt, dass gilt

$$\int d^3\mathbf{x} \overline{\tilde{\delta}_{\mathbf{p}}(\mathbf{x})} \tilde{\delta}_{\mathbf{q}}(\mathbf{x}) = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{q}) .$$

Kontinuierliche Superposition ergibt wieder normierte Wellenfunktionen,

$$\varphi(\mathbf{x}) = \int d^3\mathbf{p} c(\mathbf{p}) \tilde{\delta}_{\mathbf{p}}(\mathbf{x})$$

mit

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

Die Aussage der Quantenmechanik, dass es unmöglich ist, ein Ensemble von Teilchen zu präparieren, sodass Ort und Impuls gleichzeitig beliebig scharfe Werte annehmen, hat zu einer grundsätzlichen Untersuchung des Messprozesses geführt. In der klassischen Physik geht man davon aus, dass ein physikalisches System gewisse Eigenschaften besitzt, die man bei einer Messung lediglich zur Kenntnis nimmt. Wäre dies wirklich der Fall, so müsste es möglich sein, aus einem Ensemble diejenigen Teilchen herauszufiltern, deren Ort und Impuls in einem vorgegebenen Bereich liegen.

Betrachten wir eine Quelle, die Teilchen mit nahezu scharfem Impuls p in x -Richtung aussendet. Um den Teilchenstrahl zu kollimieren, schicken wir ihn durch einen Spalt, der in y -Richtung die Öffnungsbreite Δy hat. Wegen des Wellencharakters der Teilchen zeigt sich nach genügend langer Zeit auf einem hinter dem Spalt aufgestellten Schirm ein Interferenzmuster, das angibt, mit welcher Häufigkeit die Teilchen an einer bestimmten Stelle auftreten. Das erste Minimum tritt unter dem Winkel

$$\alpha = \arcsin \frac{\lambda}{\Delta y} = \arcsin \frac{h}{p\Delta y}$$

auf. Ein Teilchen, das unter dem Winkel α auftrifft, hat einen Impuls mit y -Komponente $p_y = p \sin \alpha$. Der Spalt überträgt also offenbar einen Impuls in y -Richtung, der Werte bis zu $\frac{h}{\Delta y}$ annehmen kann. Man könnte jetzt versuchen, den auf die Blende wirkenden Rückstoß zu messen, um so die Teilchen mit scharfen Werten von p_y herausfiltern zu können. Hierzu denken wir uns die Blende beweglich angebracht. Wir müssen allerdings berücksichtigen, dass die Unschärferelation auch für

die Blende gilt. Damit der gewünschte Kollimationseffekt eintritt, muss ihre Ortsunschärfe δy deutlich kleiner als die Spaltbreite sein,

$$\delta y \ll \Delta y .$$

Dann ist aber die Impulsunschärfe δp_y der Blende mindestens gleich $\frac{h}{\delta y}$ und damit deutlich größer als der auf das Teilchen übertragene Impuls $\frac{h}{\Delta y}$.

Diese Überlegungen lassen es fraglich erscheinen, ob Teilchen einen wohldefinierten Ort und Impuls haben, den man aber nicht gleichzeitig festlegen kann. Orts- und Impulsmessung sind inkompatibel. Die Existenz inkompatibler Observabler ist der entscheidende Unterschied zwischen Quantenphysik und klassischer Physik.

Besonders deutlich wird der Unterschied zu klassischen Vorstellungen beim Doppelspaltversuch. Dabei trifft ein Teilchenstrahl auf einen Doppelspalt. Auf einem dahinter befindlichen Schirm entwickelt sich ein Interferenzmuster. Es macht jetzt keinen Sinn, anzunehmen, das Teilchen würde durch einen der Spalte hindurchfliegen. Denn wenn man einen der Spalte schließt, so ändert sich das Interferenzmuster vollständig; keineswegs ergibt sich das Interferenzmuster des Doppelspalts als eine Überlagerung des Interferenzmusters beider Spalte. Man kann die Messanordnung so abändern, dass man feststellen kann, durch welchen Spalt das Teilchen geflogen ist; dann aber verschwindet das Interferenzmuster des Doppelspalts.

Die einzige plausible Erklärung scheint zu sein, dass physikalische Systeme keine objektiven Eigenschaften haben, die man mit Messungen feststellen kann, sondern dass sie auf Messungen reagieren, in einer Weise, die durch statistische Gesetze bestimmt ist.

Bei dieser Interpretation ergibt sich aber das Problem, wie weit die Quantenmechanik unabhängig vom Beobachter ist. Wir werden auf diese Frage noch zurückkommen.

7. Bindungs- und Streuzustände (Ausblick)

Bevor wir im nächsten Kapitel mit der Analyse konkreter Systeme beginnen, wollen wir uns überlegen, welche Lösungstypen der Schrödingergleichung wir erwarten. In der klassischen Mechanik eines Teilchens im äußeren Potential gibt es, abgesehen von einigen Spezialfällen, zwei Bahntypen: finite Bahnen, bei denen das Teilchen zu allen Zeiten in einem endlichen Raumgebiet bleibt, und Streubahnen, bei denen das Teilchen aus dem Unendlichen kommt und dorthin wieder verschwindet. Entsprechend erwarten wir in der Quantentheorie zwei Typen von Lösungen.

7.1. Bindungszustände. Ein Bindungszustand ist ein Ensemble von Teilchen, die zu allen Zeiten im Endlichen bleiben. Genauer gesagt, zu jedem beliebig klein vorgegebenen $\varepsilon > 0$ gibt es ein endlich

ausgedehntes Gebiet G , sodass man das Teilchen zu allen Zeiten mit der Wahrscheinlichkeit

$$W_t(G) \geq 1 - \varepsilon$$

in G antrifft.

Wichtige Beispiele für Bindungszustände sind die stationären Zustände. Man findet ihre Wellenfunktionen als Lösungen der Schrödingergleichung mit dem Produktansatz

$$\varphi(t, \mathbf{x}) = a(t)\psi(\mathbf{x}).$$

Die Normierung der Wellenfunktion erfordert $|a(t)| = \text{const.}$ Einsetzen in die Schrödingergleichung ergibt für a die Differentialgleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} a = E a$$

mit der Lösung $a(t) = a(0)e^{-iEt/\hbar}$. Nur reelle Werte von E sind mit der Bedingung $|a(t)| = \text{const}$ verträglich. Für ψ findet man die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$H\psi = E\psi.$$

Dies ist eine Eigenwertgleichung im Vektorraum $D(H) \subset L^2(\mathbb{R}^3)$. Für jede Eigenfunktion ψ erhält man dann die Lösung der (zeitabhängigen) Schrödingergleichung

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

(Der Faktor $a(0)$ wurde in ψ absorbiert.) In stationären Zuständen sind die Erwartungswerte aller Observablen zeitlich konstant,

$$\langle A \rangle(t) = (\varphi_t, A\varphi_t) = (e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \psi, A e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \psi) = (\psi, A\psi).$$

Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen in einer Kugel K_R mit Radius R um den Ursprung anzutreffen, ist ebenfalls zeitlich konstant,

$$W_t(K_R) = \int_{K_R} d^3\mathbf{x} |\varphi(t, \mathbf{x})|^2 = \int_{K_R} d^3\mathbf{x} |\psi(\mathbf{x})|^2 = W_0(K_R),$$

und konvergiert mit $R \rightarrow \infty$ gegen 1 wegen der quadratischen Integrierbarkeit von ψ .

Auch Superpositionen stationärer Zustände sind Bindungszustände. Sei ψ_i Eigenfunktion von H zum Eigenwert E_i , $i = 1, 2$, und

$$\varphi(t, \mathbf{x}) = e^{-i\frac{E_1 t}{\hbar}} \psi_1(\mathbf{x}) + e^{-i\frac{E_2 t}{\hbar}} \psi_2(\mathbf{x}).$$

Dann oszilliert die Ortsaufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte

$$|\varphi(t, \mathbf{x})|^2 = |\psi_1(\mathbf{x})|^2 + |\psi_2(\mathbf{x})|^2 + 2\text{Re} \overline{\psi_1(\mathbf{x})} \psi_2(\mathbf{x}) e^{-it\frac{E_2 - E_1}{\hbar}}$$

mit der Frequenz $\frac{E_2 - E_1}{\hbar}$ zwischen den Werten $(|\psi_1(\mathbf{x})| + |\psi_2(\mathbf{x})|)^2$ und $(|\psi_1(\mathbf{x})| - |\psi_2(\mathbf{x})|)^2$. Damit lässt sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit

außerhalb von K_R durch

$$W_t(\mathbb{R}^3 \setminus K_R) = \int_{\mathbb{R}^3 \setminus K_R} d^3\mathbf{x} |\varphi(t, \mathbf{x})|^2 \leq \int_{\mathbb{R}^3 \setminus K_R} d^3\mathbf{x} (|\psi_1(\mathbf{x})| + |\psi_2(\mathbf{x})|)^2$$

abschätzen, geht also gegen Null, da mit ψ_1 und ψ_2 auch $|\psi_1| + |\psi_2|$ quadratisch integrierbar ist.

Allgemein gilt, dass Superpositionen von Bindungszuständen wieder Bindungszustände sind (Beweis?). Die Wellenfunktionen von Bindungszuständen zu fester Zeit bilden also einen (abgeschlossenen) Unterraum von $L^2(\mathbb{R}^3)$.

Für „vernünftige“ Potentiale U (z.B. $U = U_1 + U_2$, U_1 stetig und beschränkt, U_2 quadratintegrierbar, eine Bedingung, die für das Coulombpotential erfüllt ist) gilt der Satz

THEOREM II.1. *Sei $\varphi(t, \mathbf{x})$ eine Lösung der Schrödingergleichung, die einen Bindungszustand beschreibt. Dann lässt sich φ eindeutig in der Form*

$$\varphi(t, \mathbf{x}) = \sum_n e^{-i\frac{tE_n}{\hbar}} \psi_n(\mathbf{x})$$

darstellen, wobei jeder Summand eine stationäre normierbare Lösung der Schrödingergleichung ist.

Es reicht also für eine Diskussion der Bindungszustände aus, die stationären Zustände zu bestimmen. Deren Wellenfunktionen $e^{-itE_n/\hbar}\varphi_n(\mathbf{x})$ erfüllen die Schrödingergleichung genau dann, wenn die Funktionen $\varphi_n(\mathbf{x})$ die zeitunabhängige Schrödingergleichung erfüllen,

$$H\varphi_n(\mathbf{x}) = E_n\varphi_n(\mathbf{x}) , \quad (73)$$

und sind genau dann normierbar, wenn $\varphi_n \in L^2(\mathbb{R}^3)$ ist. Die Berechnung der Bindungszustände führt also auf ein Eigenwertproblem für den linearen Operator H im Vektorraum $L^2(\mathbb{R}^3)$. Als Differentialgleichung aufgefasst, besitzt die zeitunabhängige Schrödingergleichung für jeden Wert von E_n eine Vielzahl von Lösungen. Doch nur für eine diskrete Menge von E_n existieren normierbare Lösungen.

Die Eigenwerte E_n haben die physikalische Bedeutung der Energie des Zustands. Es gilt nämlich (für normierte φ_n)

$$\langle H \rangle = (\varphi_n, H\varphi_n) = E_n(\varphi_n, \varphi_n) = E_n \quad (74)$$

und

$$\Delta(H)^2 = (\varphi_n, (H - E_n)^2\varphi_n) = 0 .$$

Dies ist der von Schrödinger entdeckte Mechanismus, der zu der Existenz diskreter Energieniveaus führt und die unvollkommene Bohrsche Quantisierungsvorschrift ablöst.

Wir wollen uns jetzt die Zeitabhängigkeit von Erwartungswerten in einem Bindungszustand ansehen. Sei

$$\varphi(t, \mathbf{x}) = \sum e^{-itE_n/\hbar}\varphi_n(\mathbf{x})$$

eine normierte Lösung der Schrödingergleichung mit normierbaren Eigenfunktionen φ_n . Dann ist für eine Observable O der Erwartungswert zur Zeit t

$$\langle O \rangle_t = \sum_n (\varphi_n, O \varphi_n) + \sum_{n \neq m} (\varphi_n, O \varphi_m) e^{it(E_n - E_m)/\hbar} .$$

Die auftretenden Frequenzen sind also $(E_n - E_m)/\hbar$, in Übereinstimmung mit dem Bohrschen Postulat.

Als eine Anwendung betrachten wir ein nichtnegatives Potential, das im Unendlichen unbeschränkt ansteigt,

$$f(R) := \inf_{|\mathbf{x}| > R} U(\mathbf{x}) \rightarrow \infty \text{ für } R \rightarrow \infty .$$

Wir erwarten, dass es für ein Teilchen in einem solchen Potential unmöglich ist, ins Unendliche zu entweichen, dass also jeder Zustand ein Bindungszustand ist. Tatsächlich gilt

$$\begin{aligned} W_t(\mathbb{R}^3 \setminus K_R) &= \int_{|\mathbf{x}| > R} d^3\mathbf{x} |\varphi(t, \mathbf{x})|^2 \leq \int_{|\mathbf{x}| > R} d^3\mathbf{x} \frac{U(\mathbf{x})}{f(R)} |\varphi(t, \mathbf{x})|^2 \\ &\leq \frac{1}{f(R)} \langle U \rangle_t \leq \frac{1}{f(R)} \langle H \rangle . \end{aligned}$$

In der letzten Gleichung haben wir ausgenutzt, dass die Erwartungswerte von $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$ positiv sind. Da die Erwartungswerte von H zeitlich konstant sind, geht wegen der Voraussetzung an f die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen außerhalb von K_R zu finden, gleichmäßig in t gegen Null.

7.2. Streuzustände. Als Streuzustände definieren wir Zustände, bei denen das Teilchen zu großen positiven und negativen Zeiten jedes endliche Gebiet verläßt,

$$\lim_{t \rightarrow \pm\infty} W_t(G) = 0 . \quad (75)$$

Im kräftefreien Fall ist jeder Zustand ein Streuzustand. Es gilt nämlich nach der Diskussion in Abschnitt 2.3

$$\int_{|\mathbf{x}| < R} d^3\mathbf{x} |\varphi(t, \mathbf{x})|^2 = |t|^3 \int_{|v| < \frac{R}{|t|}} d^3\mathbf{v} |\varphi(t, \mathbf{v}t)|^2 \approx \int_{|\mathbf{k}| < \frac{mR}{\hbar|t|}} d^3\mathbf{k} |\hat{\varphi}(\mathbf{k})|^2 \rightarrow 0 . \quad (76)$$

Jeder Streuzustand läßt sich in diesem Fall als Superposition ebener Wellen darstellen,

$$\varphi(t, \mathbf{x}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int d^3\mathbf{k} \hat{\varphi}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} \quad (77)$$

mit $\omega = \frac{\hbar|\mathbf{k}|^2}{2m}$. Eine ähnliche Darstellung ist auch im wechselwirkenden Fall für asymptotische Zeiten möglich, falls die Wechselwirkung kurzreichweitig ist. Allerdings unterscheiden sich diese Darstellungen für positive und negative Zeiten.

Wir betrachten jetzt Lösungen der Form $\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})e^{-i\omega t}$ mit $\omega(\mathbf{k}) = \frac{\hbar|\mathbf{k}|^2}{2m}$, die für $t \rightarrow -\infty$ wie die ebenen Wellen $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)}$ aussehen. Die Existenz solcher Lösungen erwarten wir wegen der angenommenen Kurzreichweitigkeit des Potentials. Für $t \rightarrow \infty$ erwarten wir, dass die ebene Welle durch eine Welle überlagert wird, die von der Streuung mit dem Wechselwirkungspotential herrührt. Auch diese Welle kann weit draußen, d.h. wegen der Lokalisationseigenschaft von Streuzuständen für große Zeiten, als Superposition ebener Wellen mit Wellenzahlvektoren $\mathbf{k}' = \mathbf{n}k$, $k = |\mathbf{k}|$, $|\mathbf{n}| = 1$ dargestellt werden,

$$\varphi(t, \mathbf{x}) = e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)} + \int_{|\mathbf{n}|=1} d\Omega(\mathbf{n}) f(\mathbf{k}, \mathbf{n}) e^{i(\mathbf{n}k\cdot\mathbf{x}-\omega t)} ;$$

hierbei ist $d\Omega(\mathbf{n})$ das Flächenelement auf der Einheitssphäre S^2 , d.h. in Kugelkoordinaten mit $\mathbf{n} = (\cos \alpha \sin \theta, \sin \alpha \sin \theta, \cos \theta)$ ist $d\Omega(\mathbf{n}) = \sin \theta d\theta d\alpha$. Wenn f eine glatte Funktion ist, dann tragen für große Werte von $r = |\mathbf{x}|$ bei der Integration über S^2 nur die beiden stationären Punkte $\mathbf{n} = \pm \frac{\mathbf{x}}{r}$ bei. Man findet für $r \rightarrow \infty$

$$\varphi(t, \mathbf{x}) \approx e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)} + \sum_{\pm} (\pm) f(\mathbf{k}, \pm \frac{\mathbf{x}}{r}) \frac{2\pi}{ikr} e^{i(\pm kr - \omega t)} ,$$

d.h. eine Überlagerung der einlaufenden ebenen Welle mit einer auslaufenden (+) und einer einlaufenden (-) Kugelwelle. Wenn man jetzt normierte Wellenfunktionen durch Überlagerung der Lösungen $\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})e^{-i\omega t}$ bildet,

$$\varphi(t, \mathbf{x}) = \int d^3\mathbf{k} \psi(\mathbf{k}) \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) e^{-i\omega t} ,$$

mit einer glatten schnell abfallenden Funktion ψ , dann liefert die einlaufende Kugelwelle für $t \rightarrow \infty$ keinen Beitrag (es gibt für die Phase keinen stationären Punkt). Umgekehrt trägt eine auslaufende Kugelwelle im Limes früher Zeiten nichts bei.

Wir erwarten daher für $\chi_{\mathbf{k}}$ das asymptotische Verhalten für $r \rightarrow \infty$

$$\chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) \approx e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} + f(\mathbf{k}, \frac{\mathbf{x}}{r}) \frac{e^{ikr}}{r} . \quad (78)$$

(Die Normierung von f wurde etwas abgeändert.)

Es gilt der folgende Entwicklungssatz:

THEOREM II.2. *Sei U ein genügend reguläres kurzreichweitiges Potential. Dann lässt sich jede normierbare Lösung der Schrödingergleichung, die einen Streuzustand beschreibt, in der folgenden Form darstellen:*

$$\varphi(t, \mathbf{x}) = \int d^3\mathbf{k} \psi(\mathbf{k}) \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) e^{-it\omega(\mathbf{k})}$$

mit einer Funktion $\psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$ und $\omega(\mathbf{k}) = \hbar|\mathbf{k}|^2/2m$. Hierbei sind die Funktionen $\chi_{\mathbf{k}}$ Lösungen der stationären Schrödingergleichung,

$$H\chi_{\mathbf{k}} = E\chi_{\mathbf{k}} , \quad E = \hbar\omega ,$$

die für große $r = |\mathbf{x}|$ Überlagerungen einer ebenen Welle und einer auslaufenden Kugelwelle sind (siehe Gleichung (78)).

Man sieht, dass man auch die Streuzustände mit Hilfe der stationären Schrödingergleichung analysieren kann. Im Unterschied zu den Bindungszuständen sucht man hierbei nach Lösungen, die nicht normierbar sind, sondern ein für Streuzustände typisches Verhalten bei unendlich haben. Wir werden in Kapitel 5 noch ausführlicher darauf zurückkommen.

Experimentell studiert man meist die folgende Situation: ein Teilchenstrahl mit scharfem Impuls \mathbf{p} trifft auf ein Target; man zählt dann, wie häufig sich ein Teilchen in einem Kegelstumpf

$$C_R(\Delta) = \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3, |\mathbf{x}| > R, \frac{\mathbf{x}}{|\mathbf{x}|} \in \Delta\}$$

mit einem Öffnungswinkel $\Delta \subset S^2$ zu einer späteren Zeit nachweisen lässt. Da Streuzustände jedes endliche Gebiet verlassen, kann dieser Prozess für genügend große R ganz mit Hilfe des asymptotischen Verhaltens der stationären Lösungen $\chi_{\mathbf{k}}$, $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ diskutiert werden.

In der klassischen Mechanik analysiert man ein solches Streuexperiment mit Hilfe des Wirkungsquerschnitts $\sigma(\Delta)$, also des Flächeninhalts der Menge der Stoßparameter $\mathbf{b} \perp \mathbf{p}$, für die das gestreute Teilchen sich asymptotisch in eine Richtung $\mathbf{n} \in \Delta$ bewegt.

Eine entsprechende Analyse ist auch in der Quantenmechanik möglich. Allerdings ist der Stoßparameter \mathbf{b} nicht mehr scharf bestimmt. Man kann ihn als den Erwartungswert der Komponenten des Ortsoperators senkrecht zur Einfallrichtung definieren. Man findet dann das Teilchen mit einer von \mathbf{b} abhängigen Wahrscheinlichkeit $W_{\mathbf{b}}(\Delta)$ zu späten Zeiten in $C_R(\Delta)$ für genügend große R . Man wiederholt jetzt den Versuch mit allen möglichen Werten von \mathbf{b} . Für große Werte von \mathbf{b} wird das Teilchen vom Target kaum noch beeinflusst. Falls Δ die einfallende Richtung nicht enthält, wird daher die Wahrscheinlichkeit $W_{\mathbf{b}}(\Delta)$ für große Werte gegen Null gehen. Man definiert dann den Wirkungsquerschnitt durch

$$\sigma_{\mathbf{k}}(\Delta) = \int_{\mathbf{b} \perp \mathbf{k}} d^2\mathbf{b} W_{\mathbf{b}}(\Delta) .$$

Wir werden in Kapitel V sehen, dass der Wirkungsquerschnitt durch die folgende Formel gegeben ist

$$\sigma_{\mathbf{k}}(\Delta) = \int_{\Delta} d\Omega(\mathbf{n}) |f(\mathbf{k}, \mathbf{n})|^2 . \quad (79)$$

KAPITEL III

Systeme mit einem Freiheitsgrad

In diesem Kapitel sollen anhand einiger einfacher Beispiele die gängigsten mathematischen Methoden zur Lösung der Schrödingergleichung behandelt werden. Wir betrachten dabei Teilchen, die sich nur in einer Dimension bewegen können. Tatsächlich lassen sich viele realistische Situationen auf diesen Fall zurück führen. Wir verwenden im folgenden ein Maßsystem, in dem $\hbar = 1$ gesetzt wird.

1. Teilchen im Kasten

Als besonders einfaches Beispiel untersuchen wir den Fall eines Teilchens der Masse 1, das sich nur im Intervall $[0, 1]$ aufhalten kann und sich darin kräftefrei bewegt. An den Punkten 0 und 1 wirken rücktreibende Kräfte, die verhindern, dass das Teilchen den Kasten verlässt. Das System besitzt daher per Konstruktion nur Bindungszustände, und nach dem im vorigen Kapitel zitierten Satz reicht es aus, die stationären normierbaren Lösungen der Schrödingergleichung zu bestimmen. Es ist allerdings nicht möglich, die idealisierte Situation perfekt reflektierender Wände durch einen Potentialterm zu berücksichtigen. Im Inneren des Intervalls gilt die eindimensionale zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$H\varphi(x) = -\frac{1}{2}\varphi''(x) = E\varphi(x) \ , \ x \in (0, 1) \ ,$$

und außerhalb des Intervalls $[0, 1]$ verschwindet die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte und damit auch die Wellenfunktion,

$$\varphi(x) = 0 \ , \ x < 0 \text{ oder } x > 1 \ .$$

Diese beiden Bedingungen charakterisieren aber die Eigenschaften des Systems noch nicht vollständig. Wir fordern, dass die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo im Kasten zu finden, für alle Zeiten gleich 1 ist. Sei $\varphi_t(x)$ ein Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$i\frac{\partial}{\partial t}\varphi_t = H\varphi_t \ .$$

Dann gilt

$$0 = \frac{d}{dt}(\varphi_t, \varphi_t) = i(H\varphi_t, \varphi_t) - i(\varphi_t, H\varphi_t) \ .$$

Da φ_t zu einem festen Zeitpunkt t beliebig vorgegeben werden kann, bedeutet dies, dass H hermitesch sein muss; dies folgt im übrigen auch

aus der Tatsache, dass H die Observable „Energie“ beschreibt. Es muss also gelten

$$\int_0^1 dx \overline{\varphi(x)} \varphi''(x) = \int_0^1 dx \overline{\varphi''(x)} \varphi(x) .$$

Mit partieller Integration erhält man die Gleichung

$$\overline{\varphi(1)} \varphi'(1) - \overline{\varphi(0)} \varphi'(0) = \overline{\varphi'(1)} \varphi(1) - \overline{\varphi'(0)} \varphi(0) ,$$

d.h. mit dem Wahrscheinlichkeitsstrom

$$j(x) = \frac{1}{2i} (\overline{\varphi(x)} \varphi'(x) - \overline{\varphi'(x)} \varphi(x))$$

ergibt sich

$$j(1) = j(0) .$$

Der Wahrscheinlichkeitsstrom, der bei $x = 0$ in den Kasten hineinströmt, ist genauso groß, wie der Wahrscheinlichkeitsstrom, der bei $x = 1$ hinaus strömt. Der zulässige Definitionsbereich $D(H) \subset L^2(0, 1)$ des Hamiltonoperators darf also offenbar nur (2 mal differenzierbare) Funktionen enthalten, deren Wahrscheinlichkeitsstrom die angegebene Bedingung erfüllt.

Diese Bedingung ist allerdings nicht linear und definiert daher keinen linearen Unterraum. Um das Superpositionsprinzip erfüllen zu können, suchen wir lineare Bedingungen, die die Bedingung an die Ströme implizieren. Tatsächlich gibt es viele dieser linearen Bedingungen. Erst ihre Festlegung charakterisiert das physikalische System eindeutig.

In unserem Beispiel interpretieren wir das Intervall als einen Kasten, dessen Wände das Teilchen nicht durchdringen kann. Wir beschränken uns daher auf Randbedingungen, bei denen der Wahrscheinlichkeitsstrom an beiden Endpunkten des Intervalls verschwindet. Die Bedingung $j(x) = 0$ ist äquivalent zu der Bedingung, dass die beiden Vektoren $(\operatorname{Re} \varphi(x), \operatorname{Im} \varphi(x))$, $(\operatorname{Re} \varphi'(x), \operatorname{Im} \varphi'(x))$ im \mathbb{R}^2 linear abhängig sind. Also sind die möglichen Randbedingungen

$$\varphi(x) = 0 \text{ oder } \varphi'(x) = \lambda \varphi(x) , \quad \lambda \in \mathbb{R}$$

für $x = 0, 1$.

Die erste Bedingung charakterisiert eine abstoßende Wand (Dirichletsche Randbedingung). Wir wollen im folgenden die Randbedingung

$$\varphi'(0) = \varphi'(1) = 0$$

zu Grunde legen (Neumannsche Randbedingung). In diesem Fall gilt für das Verhalten der Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Rand

$$\frac{d}{dx} |\varphi(x)|^2 = 0 \text{ für } x = 0, 1 .$$

Das Teilchen kann sich also nahe an der Wand aufhalten und spürt dort keine abstoßende Kraft.

Wir suchen jetzt alle Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung, die die Neumannschen Randbedingungen erfüllen. Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung ist

$$\varphi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

mit $A, B \in \mathbb{C}$ und mit $k^2 = 2E$. Einsetzen in die Randbedingungen ergibt das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} ik(A - B) &= 0 \\ ik(Ae^{ik} - Be^{-ik}) &= 0 \end{aligned}$$

zur Bestimmung der Konstanten A und B . Eine nichttriviale Lösung existiert dann und nur dann, wenn die Determinante des Gleichungssystems verschwindet, d.h. wenn gilt

$$\sin k = 0 .$$

Also gilt $k = n\pi$, $n \in \mathbb{N}_0$. Die möglichen Energiewerte sind daher

$$E_n = \frac{1}{2}\pi^2 n^2 .$$

Für die zulässigen Werte von k ergibt sich $A = B$. Als normierte Lösung zum Energieeigenwert E_n findet man

$$\varphi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{2} \cos \pi n x & , n \neq 0 , \\ 1 & , n = 0 . \end{cases}$$

Das Funktionensystem $(\varphi_n)_{n \in \mathbb{N}_0}$ besitzt die bemerkenswerte Eigenschaft

$$(\varphi_n, \varphi_m) = \int_0^1 \overline{\varphi_n(x)} \varphi_m(x) = \delta_{nm} ,$$

Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten sind also bezüglich des Skalarprodukts in $L^2(0, 1)$ orthogonal zueinander. Dies ist, wie man leicht einsieht, eine Konsequenz der Hermitizität des Hamiltonoperators ,

$$E_m(\varphi_n, \varphi_m) = (\varphi_n, H\varphi_m) = (H\varphi_n, \varphi_m) = E_n(\varphi_n, \varphi_m) .$$

Tatsächlich ist das angegebene Funktionensystem sogar vollständig:

THEOREM III.1. Sei $\varphi \in L^2(0, 1)$ und setze $c_n = (\varphi_n, \varphi)$. Dann gilt

- (i) $\varphi = \sum c_n \varphi_n$
- (ii) $\|\varphi\|^2 = \sum |c_n|^2$.

Umgekehrt gibt es zu jeder quadratsummablen Folge $(c_n)_{n \in \mathbb{N}_0}$ eine Funktion $\varphi \in L^2(0, 1)$ mit $(\varphi_n, \varphi) = c_n$.

Hierbei konvergiert die Reihe der Funktionen in (i) im allgemeinen nur im quadratischen Mittel.

Das Funktionensystem kann als eine unendliche Orthonormalbasis des Raumes $L^2(0, 1)$ angesehen werden. Es bildet aber keine Basis im Sinne von Vektorräumen, da auch unendliche Linearkombinationen auftreten.

Der obige Satz ist eine unendlich dimensionale Version des aus der linearen Algebra bekannten Satzes, dass eine hermitesche Matrix eine orthonormale Basis von Eigenvektoren besitzt. Wir werden auf diesen für die Quantenmechanik fundamentalen Sachverhalt noch zurück kommen.

Mit Hilfe der obigen Resultate haben wir das Anfangswertproblem für die Schrödingergleichung gelöst,

$$\psi_t = \sum c_n e^{-itE_n} \varphi_n ,$$

mit den Entwicklungskoeffizienten $c_n = (\varphi_n, \psi_0)$, im Einklang mit dem in Abschnitt II.7 formulierten Entwicklungssatz.

Die Koeffizienten c_n besitzen auch eine direkte physikalische Interpretation: Es gilt (vorausgesetzt, die Reihen konvergieren)

$$H\varphi = \sum E_n c_n \varphi_n$$

und damit für alle Polynome f

$$f(H)\varphi = \sum f(E_n) c_n \varphi_n .$$

Die letztere Gleichung kann man als Definition für Operatoren $f(H)$ verwenden, wobei f eine beliebige Funktion sein kann. Der Erwartungswert von $f(H)$ ist

$$\begin{aligned} \langle f(H) \rangle &= (\varphi, f(H)\varphi) \\ &= \sum_{n,m} \bar{c}_n c_m f(E_m) (\varphi_n, \varphi_m) \\ &= \sum_n f(E_n) |c_n|^2 . \end{aligned}$$

$|c_n|^2$ ist also die Wahrscheinlichkeit, bei einer Messung der Energie den Wert E_n zu finden. Die Energiewahrscheinlichkeitsdichte ist

$$\rho(E) = \sum_n |c_n|^2 \delta(E_n - E) .$$

Wir erkennen, dass es auch bei nichtstationären Zuständen unmöglich ist, bei einer Energiemessung einen anderen Wert als einen der Energieeigenwerte E_n zu finden, die Energie ist also quantisiert.

Wir sehen an diesem Beispiel, dass die Wellenfunktion nicht nur die Information über die Wahrscheinlichkeitsverteilung von Ort und Impuls, sondern auch über die der Energie enthält. Wir werden in Kapitel 5 diskutieren, wie man zu beliebig vorgegebenen Observablen eine Wahrscheinlichkeitsverteilung findet.

2. Teilchen vor einer Wand; der Zeitoperator

Als zweites Beispiel betrachten wir ein Teilchen der Masse $m = 1$, das sich in einer Dimension auf dem Halbraum $x > 0$ frei bewegt und

durch ein unendlich hohes Potential für $x < 0$ daran gehindert wird, in den komplementären Halbraum einzudringen. Wie in der Diskussion mit 2 Wänden benötigen wir eine lineare Bedingung an die Wellenfunktionen im Definitionsbereich des Hamiltonoperators, die das Verschwinden des Wahrscheinlichkeitsstroms bei $x = 0$ impliziert, also $\varphi(0) = 0$ oder $\varphi'(0) = \lambda\varphi(0)$ für ein $\lambda \in \mathbb{R}$. Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung ist

$$\chi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

mit $k = \sqrt{2E}$. Bindungszustände sind nur möglich, wenn die Energie negativ ist und einer der Koeffizienten A, B verschwindet. Für $\lambda < 0$ gibt es genau eine Lösung, nämlich

$$\chi(x) = (2|\lambda|)^{1/2}e^{\lambda x}.$$

Dies ist ein Bindungszustand zur Energie $E = -\lambda^2/2$. Für $\lambda \geq 0$ gibt es keine Bindungszustände.

Für die Streuzustände ($E > 0$) finden wir

$$\chi_k(x) = R(k)e^{ikx} + e^{-ikx}$$

mit dem Reflexionskoeffizienten

$$R(k) = \frac{ik + \lambda}{ik - \lambda},$$

wobei der Fall der Dirichletschen Randbedingung dem Grenzfall $\lambda \rightarrow \infty$ entspricht ($R = -1$).

Das raumzeitliche Verhalten von Wellenpaketen, die einen Streuzustand beschreiben, kann jetzt mit der Methode der stationären Phase analysiert werden. Sei

$$\varphi(t, x) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty dk f(k) \chi_k(x) e^{-itk^2/2}$$

eine normierte Lösung der Schrödingergleichung mit einer glatten Funktion f mit kompaktem Träger in $(0, \infty)$. Für große Werte von $|t|$ gilt

$$|\varphi(t, x)|^2 \approx |t|^{-1} \left| R\left(\frac{x}{t}\right) f\left(\frac{x}{t}\right) + f\left(-\frac{x}{t}\right) \right|^2.$$

Da f nach Voraussetzung für negative Argumente verschwindet, folgt

$$|\varphi(t, x)|^2 \approx |t|^{-1} \left| f\left(-\frac{x}{t}\right) \right|^2, \quad t \rightarrow -\infty$$

und

$$|\varphi(t, x)|^2 \approx |t|^{-1} \left| R\left(\frac{x}{t}\right) \right|^2 \left| f\left(\frac{x}{t}\right) \right|^2, \quad t \rightarrow \infty.$$

Wir schließen also, dass $|f(-p)|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür ist, zur Zeit $t \rightarrow -\infty$ ein Teilchen mit Impuls $p < 0$ zu finden, und $|R(p)f(p)|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, für $t \rightarrow \infty$ ein Teilchen mit Impuls $p > 0$ anzutreffen. Wegen $|R| = 1$ wird also ein Teilchen, das mit Impuls $-p$ von rechts einfällt, mit Wahrscheinlichkeit 1 reflektiert und kehrt mit Impuls p zurück.

Wir können uns jetzt die Frage stellen, wann das Teilchen auf die Wand trifft. Hierzu betrachten wir zunächst die Wahrscheinlichkeit $W_\varepsilon(t)$ dafür, das Teilchen zur Zeit t im Intervall $(0, \varepsilon)$ anzutreffen. Hierbei soll $\varepsilon > 0$ so klein gewählt werden, dass $\varepsilon k \ll \pi$ für alle $k \in \text{supp } f$. Wir setzen $g(E) = (2E)^{-\frac{1}{4}} f(\sqrt{2E})$ und $\psi_E(x) = (2E)^{-\frac{1}{4}} \chi_{\sqrt{2E}}(x)$. Damit ergibt sich

$$W_\varepsilon(t) = \int_0^\varepsilon dx (2\pi)^{-1} \int dE dE' \overline{\psi_E(x) g(E)} e^{i(E-E')t} \psi_{E'}(x) g(E').$$

Das Integral dieser Wahrscheinlichkeit über die Zeit können wir als die mittlere Aufenthaltsdauer T_ε im Intervall $[0, \varepsilon]$ interpretieren. Wir finden

$$T_\varepsilon = \int_0^\varepsilon dx \int dE |g(E)|^2 |\psi_E(x)|^2.$$

Für $R \neq -1$ gilt $\psi_E(x) \approx (2E)^{-\frac{1}{4}} (R+1)$, solange $x < \varepsilon$. Also ergibt sich für die Aufenthaltsdauer an der Wand für die Komponente mit Energie E (und daher Geschwindigkeit $\sqrt{2E}$)

$$T_\varepsilon(E) \approx \frac{\varepsilon}{\sqrt{2E}} |R+1|^2 = T_{\text{klass}} \frac{2}{1 + \frac{\lambda^2}{2E}}$$

mit der Aufenthaltsdauer eines klassischen Teilchens $T_{\text{klass}} = \frac{2\varepsilon}{\sqrt{2E}}$. Je nach Randbedingung weicht die Aufenthaltsdauer also von der klassischen ab.

Wir benutzen jetzt die Aufenthaltsdauer an der Wand, um die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho_T(t)$ der Zeit des Auftreffens an der Wand zu normieren. Wir setzen

$$\rho_T(t) = (2\pi)^{-1} \int \frac{dE}{\sqrt{T_\varepsilon(E)}} \frac{dE'}{\sqrt{T_\varepsilon(E')}} \overline{g(E)} g(E') e^{i(E-E')t} \int_0^\varepsilon dx \overline{\psi_E(x)} \psi_{E'}(x)$$

und finden im Limes $\varepsilon \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \rho_T(t) &= (2\pi)^{-1} \int dE dE' \overline{e^{i\delta(E)} g(E)} e^{i(E-E')t} e^{i\delta(E')} g(E') \\ &= |\widehat{e^{i\delta} g}(t)|^2 \end{aligned}$$

mit $\frac{R+1}{|R+1|} = e^{i\delta}$, also $\delta(E) = -\arctan \frac{\lambda}{\sqrt{2E}}$. Der Erwartungswert für das Auftreffen an der Wand ergibt sich damit zu

$$\langle t \rangle = \int dt \rho_T(t) t = \int dE \overline{g(E)} \left(\frac{1}{i} \frac{d}{dE} + \delta'(E) \right) g(E)$$

mit $\delta'(E) = \frac{d\delta(E)}{dE} = \frac{\lambda}{k(k^2 + \lambda^2)}$, $k = \sqrt{2E}$. Als Zeitoperator für das Auftreffen auf der Wand können wir also definieren

$$(t\varphi)(x) = \int dE \psi_E(x) \left(\frac{1}{i} \frac{d}{dE} + \delta'(E) \right) g(E),$$

wenn φ eine Darstellung der Form

$$\varphi(x) = \int dE \psi_E(x) g(E)$$

besitzt, mit einer glatten Funktion g mit $\text{supp } g \subset (0, \infty)$.

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zeit unterscheidet sich in einem wichtigen Punkt von den Wahrscheinlichkeitsverteilungen der bisher betrachteten Observablen. Es gibt nämlich kein Zeitintervall, für das die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen an der Wand zu finden, verschwindet. Dies folgt aus der Tatsache, dass die Fouriertransformierte einer Funktion g mit $\text{supp } g \subset (0, \infty)$ Randwert einer holomorphen Funktion in der oberen Halbebene $\{t \in \mathbb{C}, \text{Im } t > 0\}$ ist. Verschwinden die Randwerte einer solchen Funktion auf einem (offenen, nichtleeren) Intervall der reellen Achse, so verschwindet die Funktion überall.

Diese Besonderheit der Zeitverteilung ist der Grund für die oft vertretene Meinung, die Zeit sei in der Quantenmechanik keine richtige Observable. Tatsächlich tritt die obige Eigenschaft jedoch auch noch für viele andere Observable auf, in unserem Beispiel sogar für den Impuls; denn nach Definition des System verschwindet die Wellenfunktion für $x < 0$, die Fouriertransformierte kann daher auf keinem Intervall verschwinden.

Eine andere Frage ist die nach der Verzögerung („time delay“), die das Teilchen bei der Reflexion erleidet. Diese Frage läßt sich mit Hilfe eines wie oben definierten Zeitoperators leicht beantworten. Wir wissen bereits, dass die Wellenfunktion zu sehr frühen Zeiten die Form

$$\varphi(t, x) = (2\pi)^{-1/2} \int dE g(E) e^{-iEt} e^{-i\sqrt{2E}x} (2E)^{-1/4}$$

besitzt. Mit einer analogen Überlegung wie vorhin bestimmt man den Erwartungswert der Zeit des Eintreffens an einem Punkt x , wenn keine Wand da wäre, zu

$$\langle t \rangle_{\text{ein}} = \int dE \overline{g(E)} \left(\frac{1}{i} \frac{d}{dE} - \frac{x}{\sqrt{2E}} \right) g(E) .$$

Zu sehr späten Zeiten hat die Wellenfunktion die Form

$$\varphi(t, x) = (2\pi)^{-1/2} \int dE R(E) g(E) e^{-iEt} e^{i\sqrt{2E}x} (2E)^{-1/4} .$$

Der Erwartungswert der Zeit am gespiegelten Ort $-x$ ergibt sich zu

$$\langle t \rangle_{\text{aus}} = \int dE \overline{R(E)g(E)} \left(\frac{1}{i} \frac{d}{dE} - \frac{x}{\sqrt{2E}} \right) R(E)g(E) .$$

Für die Verzögerung $\langle t \rangle_{\text{ein}} - \langle t \rangle_{\text{aus}} =: \langle t_{\text{delay}} \rangle$ erhält man (mit $R = e^{2i\delta}$)

$$\langle t_{\text{delay}} \rangle = \int dE |g(E)|^2 2\delta'(E) .$$

Wie aus Symmetrieüberlegungen zu erwarten, ergibt sich die halbe Verzögerung vor dem Auftreffen auf die Wand.

3. Stufenpotentiale

Eine Klasse von Potentialen, für die die Schrödingergleichung explizit gelöst werden kann, ist die der so genannten Stufenpotentiale, das sind stückweise konstante Funktionen

$$U(x) = U_i, \quad a_{i-1} < x < a_i, \quad i = 1, \dots, N + 1$$

mit $U_i \in \mathbb{R}, i = 1, \dots, N + 1, N \in \mathbb{N}$ und $a_0 = -\infty < a_1 < \dots < a_N < a_{N+1} = \infty$. Meist betrachten wir den Fall, dass das Potential im Unendlichen verschwindet, d.h. $U_1 = U_{N+1} = 0$.

Man kann an diesen Potentialen typische Quantenphänomene wie die Quantisierung von Bindungsenergien, den Tunneleffekt (das Durchdringen klassisch unüberwindbarer Potentialsschwellen) und die Reflexion von Teilchen an klassisch überwindbaren Schwellen studieren. Man kann auch allgemeinere Potentiale durch Stufenpotentiale approximieren, allerdings ist dies wegen der erforderlichen großen Anzahl von Stufen nicht effektiv.

Wir suchen Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$H\varphi(x) = -\frac{1}{2}\varphi''(x) + U_i\varphi(x) = E\varphi(x), \quad a_{i-1} < x < a_i, \quad i = 1, \dots, N + 1$$

mit $E \in \mathbb{R}$. Wie beim Problem des Teilchens im Kasten ist das Problem durch diese Gleichung noch nicht eindeutig bestimmt. Um die Hermitizität des Hamiltonoperators zu gewährleisten, benötigen wir zusätzlich lineare Bedingungen an die zulässigen Wellenfunktionen, die garantieren, dass der totale Wahrscheinlichkeitsstrom, der das System verlässt, verschwindet. Im Unendlichen folgt dies aus der Normierbarkeit von φ und φ'' . Im Endlichen fordern wir die Stetigkeit des Wahrscheinlichkeitsstroms an den Sprungstellen des Potentials. Die einfachste lineare Bedingung, die dies impliziert, ist die Forderung, dass φ und φ' überall stetig sind. Stetigkeit von φ'' darf man an den Sprungstellen nicht verlangen, da es dann wegen der Unstetigkeit des Potentials keine von Null verschiedenen Lösungen gäbe. Andere lineare Bedingungen, bei denen Sprünge von φ und φ' an den Sprungstellen des Potentials zugelassen werden, interpretiert man als singuläre Zusatzterme im Hamiltonoperator; so entspricht ein Sprung von φ' bei stetigem φ um $\lambda\varphi$ an der Stelle $x = a_i$ einem Zusatzterm $(\lambda/2)\delta(x - a_i)$ im Potential (für $m = 1$).

Die Lösung der Schrödingergleichung in den Intervallen, auf denen das Potential konstant ist, hat die Form

$$\varphi(x) = A_j e^{k_j x} + B_j e^{-k_j x}, \quad a_{j-1} < x < a_j$$

mit $k_j = \sqrt{2(U_j - E)}$, falls $E \neq U_j$ und

$$\varphi(x) = A_j + B_j x$$

falls $E = U_j$. Bei der Wurzel treffen wir die Konvention $\text{Im } k_j > 0$ oder $\text{Im } k_j = 0, \text{Re } k_j > 0$. Die Stetigkeitsbedingung bei $x = a_j$ lautet für $E \neq U_j, U_{j+1}$

$$\begin{aligned} A_j e^{k_j a_j} + B_j e^{-k_j a_j} &= A_{j+1} e^{k_{j+1} a_j} + B_{j+1} e^{-k_{j+1} a_j} \\ A_j k_j e^{k_j a_j} - B_j k_j e^{-k_j a_j} &= A_{j+1} k_{j+1} e^{k_{j+1} a_j} - B_{j+1} k_{j+1} e^{-k_{j+1} a_j} \end{aligned}$$

und entsprechend auch für $E = U_j$ oder $E = U_{j+1}$. Die Lösung kann in der folgenden Form dargestellt werden,

$$\begin{pmatrix} A_{j+1} \\ B_{j+1} \end{pmatrix} = M_j \begin{pmatrix} A_j \\ B_j \end{pmatrix}$$

mit einer invertierbaren Matrix M_j , die von E abhängt. Es folgt

$$\begin{pmatrix} A_{N+1} \\ B_{N+1} \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix}, \quad M = M_N \cdots M_1.$$

Damit ist die Schrödingergleichung im Prinzip gelöst. Wir suchen nun diejenigen Lösungen auf, die die jeweiligen Randbedingungen erfüllen:

(i) Bindungszustände:

Falls $U_1 = U_{N+1} = 0$, so existieren normierbare Lösungen nur für $E < 0$. Dabei dürfen die für $x \rightarrow \pm\infty$ exponentiell ansteigenden Lösungen nicht auftreten, d.h. $B_1 = A_{N+1} = 0$. An einer Seite, z.B. bei $x = -\infty$, können wir die Koeffizienten A_1, B_1 frei wählen und setzen $B_j = 0$. Die Koeffizienten an der anderen Seite berechnen sich daraus mit Hilfe der Matrix M . B_{N+1} verschwindet offenbar genau dann, wenn das Matrixelement M_{11} verschwindet. Als analytische Funktion von E kann M_{11} nur diskrete Nullstellen haben, die sich nirgends häufen dürfen. Man kann außerdem leicht zeigen, dass die Energieeigenwerte nicht kleiner als das Minimum des Potentials sein können (wegen der Positivität der kinetischen Energie). Wir schließen, dass in Stufenpotentialen der oben beschriebenen Art nur endlich viele stationäre Bindungszustände existieren.

(ii) Streuzustände:

Streuzustände treten nur für $E > 0$ auf (wieder unter der Voraussetzung, dass $U_1 = U_{N+1} = 0$.) Alle Lösungen oszillieren im Unendlichen und sind daher zulässig zur Beschreibung von Streuzuständen.

Wir betrachten jetzt diejenigen Lösungen, bei denen für $x < a_1$ keine nach rechts laufende Lösung vorhanden ist, d.h. $A_1 = 0$,

$$\chi_k(x) = \begin{cases} T(k)e^{-ikx} & , x < a_1 \\ R(k)e^{ikx} + e^{-ikx} & , x > a_N ; \end{cases}$$

dies wird interpretiert als eine von rechts einlaufende Welle, die teilweise reflektiert und teilweise transmittiert wird. Offenbar gilt

$$M \begin{pmatrix} 0 \\ T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R \\ 1 \end{pmatrix} ,$$

also $T = M_{22}^{-1}$, $R = M_{12}M_{22}^{-1}$.

Wir wollen jetzt zeigen, dass die mit χ_k gebildeten Wellenpakete von rechts einfallende Teilchen beschreiben, die mit der Wahrscheinlichkeit $|R|^2$ reflektiert und mit der Wahrscheinlichkeit $|T|^2$ transmittiert werden.

Sei $\varphi(t, x)$ eine Lösung der Schrödingergleichung der Form

$$\varphi(t, x) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty dk f(k) e^{-i\frac{k^2}{2}t} \chi_k(x)$$

mit einer glatten Funktion f mit kompaktem Träger in $(0, \infty)$. Für $x > a_N$ ist dann

$$\varphi(t, x) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty dk f(k) e^{-i\frac{k^2}{2}t} (R(k)e^{ikx} + e^{-ikx}) .$$

Mit Hilfe der Methode der stationären Phase findet man für asymptotische Zeiten

$$|\varphi(t, x)|^2 \approx |t|^{-1} |R(\frac{x}{t})f(\frac{x}{t}) + f(-\frac{x}{t})|^2 .$$

Da f nach Voraussetzung für negative Argumente verschwindet, gilt

$$|\varphi(t, x)|^2 \approx |t|^{-1} |f(-\frac{x}{t})|^2 , t \rightarrow -\infty$$

und

$$|\varphi(t, x)|^2 \approx |t|^{-1} |R(\frac{x}{t})|^2 |f(\frac{x}{t})|^2 , t \rightarrow \infty .$$

Wir schließen also, dass $|f(-p)|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür ist, zur Zeit $t \rightarrow -\infty$ ein Teilchen mit Impuls $p < 0$ zu finden, und $|R(p)f(p)|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, für $t \rightarrow \infty$ ein Teilchen mit Impuls $p > 0$ anzutreffen. Entsprechend ist $|T(-p)f(-p)|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, für $t \rightarrow \infty$ ein Teilchen mit Impuls p zu finden.

Für den aus χ_k gebildeten Wahrscheinlichkeitsstrom findet man

$$j(x) = \begin{cases} k|T(k)|^2 & , x < a_1 \\ k(1 - |R(k)|^2) & , x > a_N \end{cases} .$$

Da der Wahrscheinlichkeitsstrom für stationäre Lösungen der eindimensionalen Schrödingergleichung räumlich konstant ist, folgt

$$|R|^2 + |T|^2 = 1 ,$$

ein Teilchen wird also entweder reflektiert oder transmittiert, etwas drittes (z.B. Einfang) gibt es nicht.

Eine entsprechende Analyse kann man (mit geänderten Koeffizienten R, T) auch für von links einlaufende Teilchen ausführen.

Wir fassen die Ergebnisse der Diskussion zusammen:

Bindungszustände entsprechen einer Schar von diskreten Energiewerten $E < 0$. Die zugehörigen Eigenfunktionen können nicht in offenen Gebieten verschwinden. man findet das Teilchen also mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch in klassisch verbotenen Gebieten.

Streuzustände gibt es für alle Energien $E > 0$, und zwar jeweils für von rechts oder für von links einfallende Teilchen. Die Teilchen werden mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit $|R|^2, |T|^2$ reflektiert, bzw. transmittiert. Da R und T analytische Funktionen der Energie sind, hat man Transmission für fast alle E (bis auf eine diskrete Menge), also auch dann, wenn das Teilchen nach der klassischen Mechanik reflektiert wird. Entsprechend hat man für fast alle E Reflexion, auch wenn das Teilchen klassisch transmittiert würde.

4. Harmonischer Oszillator

Der Hamiltonoperator für den harmonischen Oszillator ist

$$H = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{\omega^2}{2} x^2 \quad (80)$$

mit der klassischen Kreisfrequenz $\omega > 0$. Da das Potential im Unendlichen ansteigt, erwarten wir nur Bindungszustände. Wir suchen daher nach normierbaren Lösungen φ der zeitunabhängigen Schrödingergleichung. Zur Vereinfachung der Notation setzen wir $u = \sqrt{\omega}x$ und $\varepsilon = \frac{2E}{\omega}$ und erhalten die Differentialgleichung

$$-\varphi''(u) + u^2\varphi(u) = \varepsilon\varphi(u) .$$

Diese Differentialgleichung ist eine lineare Differentialgleichung 2. Ordnung und besitzt daher für jedes $\varepsilon \in \mathbb{C}$ 2 linear unabhängige Lösungen. Wir konstruieren zunächst diese Lösungen und untersuchen dann in einem 2. Schritt, welche Lösungen normierbar sind.

Man beginnt damit, das Verhalten der Lösungen an den „Singularitäten“ der Differentialgleichung zu studieren. Dies sind die Randpunkte des Definitionsbereichs (im vorliegenden Fall $\pm\infty$) und eventuelle Singularitätsstellen des Potentials (im vorliegenden Fall keine).

Das Verhalten bei ∞ testet man mit dem Ansatz

$$\varphi(u) = e^{au^k} .$$

Hierbei sind a und k so zu wählen, dass die Differentialgleichung für $u \rightarrow \pm\infty$ möglichst gut erfüllt wird. Es ist

$$\begin{aligned} \varphi'(u) &= ak u^{k-1} \varphi(u) \\ \varphi''(u) &= (ak(k-1)u^{k-2} + a^2 k^2 u^{2(k-1)}) \varphi(u) . \end{aligned}$$

Der am stärksten anwachsende Term für $u \rightarrow \infty$ in der Differentialgleichung ist u^2 . Um ihn zu kompensieren, setzen wir $k = 2$ und $a = \pm\frac{1}{2}$. Wir schließen, dass die Lösungen sich bei ∞ wie $e^{\pm\frac{1}{2}u^2}$ verhalten. Da wir an Lösungen interessiert sind, die normierbar sind, machen wir den Ansatz

$$\varphi(u) = H(u)e^{-\frac{1}{2}u^2}$$

und erhalten

$$\begin{aligned} \varphi'(u) &= (H'(u) - uH(u))e^{-\frac{1}{2}u^2} \\ \varphi''(u) &= (H''(u) - H(u) - 2uH'(u) + u^2H(u))e^{-\frac{1}{2}u^2} \end{aligned}$$

und finden für H die Differentialgleichung

$$-H''(u) + 2uH'(u) + (1 - \varepsilon)H(u) = 0 . \quad (81)$$

Da H beliebig ist, ist diese Differentialgleichung äquivalent zur ursprünglichen Gleichung. Sie enthält u nur linear und gehört damit zu einem explizit lösbaren Typ (Laplacesche Differentialgleichung).

Am einfachsten findet man eine Lösung durch einen Potenzreihenansatz für H ,

$$H(u) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n u^n .$$

Es gilt

$$\begin{aligned} H'(u) &= \sum_{n=1}^{\infty} n a_n u^{n-1} = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) a_{n+1} u^n \\ H''(u) &= \sum_{n=1}^{\infty} n(n+1) a_{n+1} u^{n-1} = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)(n+2) a_{n+2} u^n \end{aligned}$$

und damit

$$\begin{aligned} 0 &= - \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)(n+2)a_{n+2}u^n + \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1-\varepsilon)a_nu^n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} u^n \left((2n+1-\varepsilon)a_n - (n+1)(n+2)a_{n+2} \right). \end{aligned}$$

Diese Gleichung ist genau dann für alle u erfüllt, wenn die Ausdrücke in der Klammer für alle n verschwinden. Wir erhalten so die Rekursionsformel

$$a_{n+2} = \frac{2n+1-\varepsilon}{(n+1)(n+2)} a_n, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Die Lösung ist also eindeutig bestimmt, wenn a_0 und a_1 gegeben sind. Wie zu erwarten, finden wir eine 2-parametrische Lösungsschar. Die Lösungen mit $a_0 = 0$ sind antisymmetrisch in u , die mit $a_1 = 0$ symmetrisch.

Wir wollen jetzt untersuchen, ob die gefundenen Lösungen normierbar sind. Dies kann getrennt für die symmetrischen und antisymmetrischen Lösungen geschehen. Zwei Fälle sind zu unterscheiden:

- (i) $a_{N+2} = 0$, $a_N \neq 0$ für ein N . Dies ist offenbar der Fall, wenn $\varepsilon = 2N + 1$. In diesem Fall ist H ein Polynom und $H(u)e^{-\frac{1}{2}u^2}$ ist normierbar.
- (ii) $a_n \neq 0$ für alle geraden, bzw. ungeraden n . Für große n gilt

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} \approx \frac{2}{n+2} \tag{82}$$

und damit für genügend große N (im geraden Fall)

$$\frac{a_{N+2m}}{a_N} \approx \frac{\frac{N!}{2!}}{\left(\frac{N}{2} + m\right)!}$$

Dies ist aber gerade das Verhalten der Taylorkoeffizienten von e^{u^2} . Die Funktion H unterscheidet sich von e^{u^2} im wesentlichen nur um den Beitrag der Terme kleiner Ordnung d.h. um ein Polynom. Wir schließen, dass die Funktion $H(u)e^{-\frac{1}{2}u^2}$ in diesem Fall nicht normierbar ist. (Das mathematisch strenge Argument ersetzt in (82) \approx durch $>$ und auf der rechten Seite die 2 im Zähler durch $k < 2$. Man schließt dann, dass es zu jedem $k < 2$ ein Polynom P gibt, sodass gilt

$$H(u) > P(u) + e^{\frac{k}{2}u^2} .)$$

Für die ungeraden Lösungen findet man ein entsprechendes Ergebnis.

Wir fassen das Resultat zusammen: Die zeitunabhängige Schrödingergleichung für den harmonischen Oszillator besitzt normierbare Lösungen für die Eigenwerte

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

Die zugehörigen Eigenfunktionen haben die Form

$$\varphi_n(x) = N_n H_n(\sqrt{\omega}x) e^{-\frac{\omega}{2}x^2}$$

mit den Polynomen n -ten Grades H_n , den sogenannten Hermite-Polynomen und $N_n \in \mathbb{C} \setminus \{0\}$.

Wir wollen das System der Eigenfunktionen genauer untersuchen. Wegen der Hermitizität des Hamiltonoperators gilt die Orthogonalitätsrelation

$$\int dx H_n(x) H_m(x) e^{-x^2} = 0, \quad n \neq m.$$

Insbesondere sind die Hermitepolynome also linear unabhängig, und die Polynome H_0, \dots, H_n bilden eine Basis des Vektorraums der Polynome vom Grad kleiner/gleich n . Die Hermitepolynome sind daher bis auf einen Faktor eindeutig bestimmt durch die Bedingung

$$\int dx x^k H_n(x) e^{-x^2} = 0, \quad k < n.$$

Diese Gleichung wird durch den folgenden Ansatz gelöst:

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}.$$

Denn die so definierte Funktion ist ein Polynom vom Grad n mit 2^n als Koeffizient von x^n ; Einsetzen ergibt

$$(-1)^n \int dx x^k \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} = \int dx \left(\frac{d^n}{dx^n} x^k \right) e^{-x^2} = 0$$

nach n -maliger partieller Integration. Wir wollen mit dieser Definition der Polynome H_n die Faktoren $N_n > 0$ so bestimmen, dass die Eigenfunktionen φ_n normiert sind. Es gilt

$$\begin{aligned} N_n^{-2} &= \int dx H_n(x)^2 e^{-x^2} = 2^n \int dx x^n H_n(x) e^{-x^2} \\ &= (-1)^n 2^n \int dx x^n \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} = 2^n \int dx \left(\frac{d^n}{dx^n} x^n \right) e^{-x^2} \\ &= 2^n n! \sqrt{\pi}, \end{aligned}$$

wir erhalten also als normierte Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators (für $\omega = 1$)

$$\varphi_n(x) = (-1)^n 2^{-\frac{n}{2}} \pi^{-\frac{1}{4}} (n!)^{-\frac{1}{2}} e^{\frac{1}{2}x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}.$$

Es gibt einfache Operatoren, die die Eigenfunktionen ineinander transformieren. Offenbar gilt

$$-\frac{1}{\sqrt{2}}e^{x^2/2}\frac{d}{dx}e^{-x^2/2}\varphi_n(x) = \sqrt{n+1}\varphi_{n+1}(x) .$$

Der Operator

$$a^* = -\frac{1}{\sqrt{2}}e^{x^2/2}\frac{d}{dx}e^{-x^2/2} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(x - \frac{d}{dx}\right)$$

wird Erzeugungsoperator genannt, da er die Zahl der Quanten n um 1 vermehrt. a^* ist nicht hermitesch. Es gilt stattdessen

$$\begin{aligned} (\varphi, a^*\psi) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \int dx \overline{\varphi(x)} \left(x - \frac{d}{dx}\right) \psi(x) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \int dx \overline{\left(x + \frac{d}{dx}\right) \varphi(x)} \psi(x) = (a\varphi, \psi) \end{aligned}$$

mit $a = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(x + \frac{d}{dx}\right)$. a nennt man den Vernichtungsoperator. Es gilt nämlich

$$\frac{d^{n+1}}{dx^{n+1}}e^{-x^2} = \frac{d^n}{dx^n}(-2x)e^{-x^2} = \begin{cases} -2n\frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}}e^{-x^2} - 2x\frac{d^n}{dx^n}e^{-x^2} & , \quad n > 0 \\ -2xe^{-x^2} & , \quad n = 0 \end{cases}$$

also

$$\begin{aligned} a\varphi_n &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(x + \frac{d}{dx}\right)N_n e^{x^2/2}\frac{d^n}{dx^n}e^{-x^2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}N_n \left(2xe^{x^2/2}\frac{d^n}{dx^n}e^{-x^2} + e^{x^2/2}\frac{d^{n+1}}{dx^{n+1}}e^{-x^2}\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}N_n \begin{cases} (-2n)e^{x^2/2}\frac{d^{n-1}}{dx^{n-1}}e^{-x^2} & , \quad n > 0 \\ 0 & , \quad n = 0 \end{cases} \\ &= \begin{cases} \sqrt{n}\varphi_{n-1} & , \quad n > 0 \\ 0 & , \quad n = 0 \end{cases} . \end{aligned}$$

Wir betrachten nun die Operatoren

$$aa^* = \frac{1}{2}\left(x + \frac{d}{dx}\right)\left(x - \frac{d}{dx}\right) = \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}$$

und

$$a^*a = \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{2}\frac{d^2}{dx^2} - \frac{1}{2} =: N .$$

Offenbar gilt die Vertauschungsrelation

$$[a, a^*] = 1 .$$

Der Operator N hat die Eigenschaft

$$N\varphi_n = n\varphi_n ,$$

zählt also die Zahl der Quanten (Teilchenzahloperator). Der Hamiltonoperator ist

$$H = \omega(N + \frac{1}{2})$$

wenn x durch $\sqrt{\omega}x$ ersetzt wird.

Bemerkenswerter Weise können die Eigenwerte von H direkt mit Hilfe der obigen Vertauschungsrelationen berechnet werden. Denn sei φ ein Eigenvektor von N zum Eigenwert λ . Wegen

$$\lambda(\varphi, \varphi) = (\varphi, N\varphi) = (\varphi, a^*a\varphi) = (a\varphi, a\varphi) \geq 0$$

ist $\lambda \geq 0$, und $\lambda = 0$ gilt genau dann, wenn $a\varphi = 0$. Mit der Vertauschungsrelation

$$[N, a] = [a^*, a]a = -a$$

folgt

$$Na\varphi = [N, a]\varphi + \lambda a\varphi = (\lambda - 1)a\varphi ,$$

d.h. für $\lambda \neq 0$ ist $a\varphi$ Eigenvektor von N zum Eigenwert $\lambda - 1$. Da nur nichtnegative Eigenwerte möglich sind, folgt, dass nur nichtnegative ganze Zahlen Eigenwerte sein können, und dass mit $n \in \mathbb{N}_0$ auch alle $k < n, k \in \mathbb{N}_0$ Eigenwerte sind.

Man kann die Eigenwerte auch erhöhen, nämlich indem man den Erzeugungsoperator a^* auf φ anwendet. Wegen $[N, a^*] = a^*$ und

$$(a^*\varphi, a^*\varphi) = (\varphi, \varphi) + (a\varphi, a\varphi)$$

ist $a^*\varphi$ ein Eigenvektor zum Eigenwert $\lambda + 1$, wenn φ ein Eigenvektor zum Eigenwert λ ist. Falls also N (und damit H) überhaupt einen Eigenvektor besitzt, treten als Eigenwerte die Zahlen $n = 0, 1, 2, \dots$ auf. Die Eigenvektoren erhält man durch

$$\varphi_n = (n!)^{-1/2}(a^*)^n\varphi_0 ,$$

wobei φ_0 durch die Gleichung $a\varphi_0 = 0$ charakterisiert wird.

Es bleibt die Existenz von φ_0 zu zeigen. Hierzu setzen wir die konkrete Form des Operators a ein und erhalten die Differentialgleichung

$$(x + \frac{d}{dx})\varphi_0(x) = 0$$

mit der Lösung

$$\varphi_0 = N_0 e^{-x^2/2} .$$

Die Konstante N_0 ergibt sich aus der Normierungsbedingung (bis auf eine Phase) zu $\pi^{-1/4}$.

KAPITEL IV

Der mathematische Rahmen der Quantenmechanik

Wir haben die Quantenmechanik bisher in der Schrödingerschen Version kennengelernt. Physikalische Zustände werden durch quadratintegrale Wellenfunktionen des Ortes beschrieben, und Observable werden durch Differentialoperatoren dargestellt. Neben dieser sogenannten Ortsdarstellung haben wir bereits die Impulsdarstellung kennengelernt, bei der Zustände durch quadratintegrale Wellenfunktionen des Impulses beschrieben werden und bei der die Observablen in eine Impulsraumversion übergehen, die man durch Fouriertransformation bestimmt. Mit den im vorigen Kapitel erzielten Ergebnissen findet man weitere Darstellungen. Sei z.B. $\{\varphi_n\}_{n \in \mathbb{N}_0}$ das System der normierten Eigenfunktionen des Hamiltonoperators für den harmonischen Oszillator. Dann kann jedem $\varphi \in L^2(\mathbb{R})$ umkehrbar eindeutig die Folge der Entwicklungskoeffizienten (c_n) , $c_n = (\varphi_n, \varphi)$ zugeordnet werden, und es gilt

$$\varphi = \sum c_n \varphi_n .$$

Observable O wirken auf die Folge (c_n) wie Matrizen auf Spaltenvektoren,

$$c'_n := (\varphi_n, O\varphi) = (\varphi_n, O \sum_m c_m \varphi_m) = \sum_m (\varphi_n, O\varphi_m) c_m .$$

Diese Beschreibung nennt man die Energiedarstellung; in dieser Form ist die Quantenmechanik ursprünglich von Heisenberg, Born und Jordan entwickelt worden („Matrizenmechanik“).

Es war Dirac, der zuerst eine abstrakte Beschreibung der Quantenmechanik entwickelte, in der die Zustände durch Elemente eines abstrakten Vektorraums beschrieben werden, der je nach Problemstellung durch Funktionen oder Folgen realisiert werden kann. Von Neumann gelang es dann, die Diracschen Ideen mathematisch zu präzisieren. Grundlegend ist hierfür der Begriff des Hilbertraums.

1. Hilberträume

Ein Hilbertraum \mathfrak{H} ist zunächst einmal ein komplexer Vektorraum mit einem positiv definiten Skalarprodukt, d.h. einer Abbildung

$$\begin{cases} \mathfrak{H} \times \mathfrak{H} & \rightarrow & \mathbb{C} \\ \varphi, \psi & \mapsto & (\varphi, \psi) \end{cases}$$

mit den Eigenschaften

$$\begin{aligned}(\varphi, c_1\psi_1 + c_2\psi_2) &= c_1(\varphi, \psi_1) + c_2(\varphi, \psi_2) \\ (\varphi, \psi) &= \overline{(\psi, \varphi)} \\ (\varphi, \varphi) &> 0 \quad \text{für } \varphi \neq 0.\end{aligned}$$

Mit Hilfe des Skalarprodukts definiert man eine Norm auf \mathfrak{H} ,

$$\|\varphi\| = (\varphi, \varphi)^{1/2},$$

die die üblichen Eigenschaften besitzt, d.h.

$$\begin{aligned}\|\varphi\| &> 0 \quad \text{für } \varphi \neq 0 \\ \|c\varphi\| &= |c|\|\varphi\|, \quad c \in \mathbb{C} \\ \|\varphi + \psi\| &\leq \|\varphi\| + \|\psi\|.\end{aligned}$$

Eine wichtige Konsequenz der positiven Definitheit ist die Cauchy-Schwarzsche Ungleichung

$$|(\varphi, \psi)| \leq \|\varphi\|\|\psi\|,$$

die wir bereits beim Beweis der Heisenbergschen Unschärferelationen ausgenutzt haben.

Mit Hilfe der Norm kann man Konvergenz von Folgen definieren. Wie üblich heißt eine Folge $\varphi_n \in \mathfrak{H}$ konvergent gegen $\varphi \in \mathfrak{H}$, wenn gilt

$$\lim\|\varphi_n - \varphi\| = 0.$$

Eine notwendige Bedingung für die Konvergenz einer Folge ist das Cauchy-Kriterium

$$\lim_{n,m \rightarrow \infty} \|\varphi_n - \varphi_m\| = 0.$$

Der Nutzen dieses Kriteriums liegt darin, dass man den Limes nicht kennen muss.

DEFINITION IV.1. *Ein Hilbertraum ist ein komplexer Vektorraum mit positiv definitem Skalarprodukt, in dem jede Folge, die das Cauchy-Kriterium erfüllt, konvergiert (solche Räume nennt man vollständig).*

BEISPIEL IV.1. (i) *Der Raum der quadratsummablen Folgen*

$$l^2 = \{(c_n)_{n \in \mathbb{N}_0}, \sum |c_n|^2 < \infty\}$$

ist ein Hilbertraum

(ii) *Der Raum $C[a, b]$ der stetigen Funktionen auf dem Intervall $[a, b]$ mit dem Skalarprodukt*

$$(f, g) = \int_a^b dx \overline{f(x)}g(x) \quad (83)$$

ist nicht vollständig, also kein Hilbertraum.

- (iii) Der Raum $L^2(a, b)$ der quadratintegrierbaren Funktionen auf dem Intervall $[a, b]$ (wobei 2 Funktionen als gleich angesehen werden, wenn sie sich nur auf einer Menge vom Maß Null unterscheiden (d.h. $f = g \Leftrightarrow \int |f - g|^2 = 0$)) mit dem Skalarprodukt (83) ist ein Hilbertraum. Man erhält ihn durch Vervollständigung des Raums $C[a, b]$ bezüglich der durch das Skalarprodukt definierten Norm (Konvergenz im quadratischen Mittel).

Sehr wichtig ist, dass man in Hilberträumen sogenannte Orthonormalbasen einführen kann.

DEFINITION IV.2. Eine Menge von Vektoren $\varphi_i \in \mathfrak{H}$, $i \in I$ (I beliebige Indexmenge) heißt Orthonormalbasis (oder vollständiges Orthonormalsystem), wenn gilt

- (i) $(\varphi_i, \varphi_k) = \delta_{ik}$
(ii) Jedes $\varphi \in \mathfrak{H}$ läßt sich als normkonvergente Linearkombination

$$\varphi = \sum_{i \in I} c_i \varphi_i, \quad c_i \in \mathbb{C}$$

darstellen

Die Entwicklungskoeffizienten sind hierbei eindeutig durch $c_i = (\varphi_i, \varphi)$ bestimmt. Weiter gilt

$$\|\varphi\|^2 = \sum_{i,j} \bar{c}_i c_j (\varphi_i, \varphi_j) = \sum_i |c_i|^2.$$

Die Mächtigkeit der Indexmenge I ist von der Wahl der Orthonormalbasis unabhängig und wird als Dimension des Hilbertraums bezeichnet. Ist I abzählbar, so nennt man den Hilbertraum separabel, anderenfalls nichtseparabel. Alle bisher aufgetretenen Hilberträume sind separabel.

BEISPIEL IV.2. (i) Die Eigenfunktionen des Hamiltonoperators für das Teilchen im Kasten $[0, 1]$ mit Neumannschen Randbedingungen bilden eine abzählbare Orthonormalbasis von $L^2(0, 1)$. Andere Randbedingungen führen zu anderen abzählbaren Orthonormalbasen.

- (ii) Die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators bilden eine abzählbare Orthonormalbasis von $L^2(\mathbb{R})$.

Mit Hilfe einer Orthonormalbasis $\{\varphi_n\}$ kann man jeden separablen Hilbertraum \mathfrak{H} umkehrbar eindeutig auf den Folgenraum l^2 abbilden,

$$\begin{cases} \mathfrak{H} & \rightarrow & l^2 \\ \varphi & \mapsto & ((\varphi_n, \varphi)) \end{cases}, \quad \begin{cases} l^2 & \rightarrow & \mathfrak{H} \\ (c_n) & \mapsto & \sum c_n \varphi_n \end{cases}.$$

Diese Abbildung erhält das Skalarprodukt. Es gibt daher bis auf Isomorphie nur einen separablen unendlichdimensionalen Hilbertraum, der allerdings sehr unterschiedliche Realisierungen besitzt.

Eine Orthonormalbasis kann man sich im separablen Fall in der folgenden Weise verschaffen. Man geht aus von einer Familie $(\psi_k)_{k \in \mathbb{N}}$ von Vektoren, deren endliche Linearkombinationen dicht in \mathfrak{H} liegen (eine solche Menge heißt total). Ein nützliches Kriterium dafür ist, dass das orthogonale Komplement dieser Menge nur den Nullvektor enthält,

$$(\psi_k, \varphi) = 0 \quad \forall k \Rightarrow \varphi = 0 .$$

BEISPIEL IV.3. Wir betrachten die Funktionen $\psi_k(x) = x^k e^{-x^2/2}$. Sei $\varphi \in L^2(\mathbb{R})$ mit $(\psi_k, \varphi) = 0 \quad \forall k \in \mathbb{N}_0$. Wir definieren die Funktion

$$g(z) = \int dx e^{-ixz} e^{-x^2/2} \varphi(x) .$$

Der Integrand ist für festes x analytisch in z und für $|z| < R$, $R > 0$ gleichmäßig beschränkt durch eine integrierbare Funktion

$$|e^{-ixz} e^{-x^2/2} \varphi(x)| \leq e^{Rx - x^2/2} |\varphi(x)| .$$

Also ist g analytisch in z . Nach Voraussetzung gilt

$$g^{(n)}(0) = (-i)^n \int dx x^n e^{-x^2/2} \varphi(x) = 0 \quad \forall n \in \mathbb{N}_0 ,$$

eine analytische Funktion, deren sämtliche Ableitungen an einem Punkt verschwinden, ist aber identisch Null. Für reelle z ist g proportional zur Fouriertransformierten von $e^{-x^2/2} \varphi(x)$. Nach dem Umkehrsatz der Fouriertransformation ergibt sich $e^{-x^2/2} \varphi(x) = 0$, also $\varphi = 0$ (im Sinne von $L^2(\mathbb{R}^2)$).

Bemerkung: Die Funktionen ψ_k im obigen Beispiel lassen sich durch Linearkombinationen der Oszillatoreigenfunktionen $N_n H_n(x) e^{-x^2/2}$ ausdrücken. Also bilden auch diese eine totale Menge.

Ausgehend von einer abzählbaren totalen Menge erhält man eine Orthonormalbasis durch das Schmidtsche Orthonormalisierungsverfahren. Hierbei wählt man

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= N_1 \psi_1 \\ \varphi_2 &= N_2 (\psi_2 - (\varphi_1, \psi_2) \varphi_1) \\ \dots &= \dots \\ \varphi_n &= N_n (\psi_n - (\varphi_1, \psi_n) \varphi_1 - \dots - (\varphi_{n-1}, \psi_n) \varphi_{n-1}) , \end{aligned}$$

wobei die Faktoren $N_k > 0$ so gewählt werden, dass $\|\varphi_k\| = 1$. Sind die Vektoren (ψ_k) linear abhängig, so verschwinden die Ausdrücke in den Klammern für einige n . Die entsprechenden Vektoren ψ_n werden dann ausgelassen.

BEISPIEL IV.4. Wendet man das beschriebene Verfahren auf die Familie der Funktionen $\psi_k = x^k e^{-x^2/2}$ an, so erhält man gerade die Oszillatoreigenfunktionen $\varphi_n = N_n H_n(x) e^{-x^2/2}$.

Die Analogie zwischen der Beschreibung einer Wellenfunktion durch ihre Entwicklungskoeffizienten bezüglich einer Orthonormalbasis von Eigenvektoren des Hamiltonoperators („Energiedarstellung“) zu den Wellenfunktionen in Ortsraum und Impulsraum legt es nahe, auch den Wert der Wellenfunktion an einem Punkt als Entwicklungskoeffizient des Zustands nach dem System der Eigenfunktionen des Orts- bzw. Impulsoperators aufzufassen,

$$\varphi(a) = \int dx \delta(x - a) \varphi(x) =: \langle a | \varphi \rangle$$

mit den uneigentlichen Eigenfunktionen $\delta(x - a)$ des Ortsoperators, und

$$\hat{\varphi}(p) = (2\pi)^{-1/2} \int dx e^{-ipx} \varphi(x) =: \langle p | \varphi \rangle$$

mit den uneigentlichen Eigenfunktionen $(2\pi)^{-1/2} e^{ipx}$ des Impulsoperators.

Die uneigentlichen Eigenfunktionen $\chi_k(x)$ sind nicht Elemente des Hilbertraums $L^2(\mathbb{R})$. Sie erfüllen die folgenden kontinuierlichen Versionen der Orthonormalitäts- und Vollständigkeitsrelationen,

$$\begin{aligned} \int dx \overline{\chi_k(x)} \chi_{k'}(x) &= \delta(k - k') , \\ \int dk \chi_k(x) \overline{\chi_k(x')} &= \delta(x - x') . \end{aligned}$$

Die Entwicklungskoeffizienten bezüglich einer uneigentlichen Orthonormalbasis sind allerdings nicht für beliebige $\varphi \in L^2(\mathbb{R})$ wohldefiniert. Für die Ortseigenfunktionen muss man sich auf stetige φ beschränken, für die Impulseigenfunktionen auf φ mit stetiger Fouriertransformierten $\hat{\varphi}$ (gilt z.B. wenn $\int dx |\varphi(x)| < \infty$).

Allgemein wählt man einen dichten Teilraum $\mathfrak{D} \subset \mathfrak{H}$ und betrachtet Folgen $\varphi_n \in \mathfrak{D}$ mit der Eigenschaft, dass

$$(\chi, \varphi) := \lim_{n \rightarrow \infty} (\varphi_n, \varphi)$$

für alle $\varphi \in \mathfrak{D}$ existiert. χ ist ein lineares Funktional auf \mathfrak{D} ; den so erhaltenen Raum nennt man den Dualraum \mathfrak{D}' von \mathfrak{D} . Da es wegen der Dichtheit von \mathfrak{D} in \mathfrak{H} zu jedem $\psi \in \mathfrak{H}$ eine Folge $\varphi_n \in \mathfrak{D}$ gibt, die gegen ψ konvergiert, kann \mathfrak{H} mit einem Teilraum von \mathfrak{D}' identifiziert werden, und wir erhalten die Inklusionen

$$\mathfrak{D} \subset \mathfrak{H} \subset \mathfrak{D}'$$

(Gelfandsches Raumtripel). Ein kontinuierliches (mit \mathbb{R} indiziertes) Orthonormalsystem im Raumtripel $\mathfrak{D} \subset \mathfrak{H} \subset \mathfrak{D}'$ besteht aus einer Familie $\chi_k \in \mathfrak{D}'$, $k \in \mathbb{R}$, sodass für jedes $\varphi \in \mathfrak{D}$ die Entwicklungskoeffizienten

$$c(k) = (\chi_k, \varphi)$$

stetige Funktionen von k sind und sodass für alle $\psi \in \mathfrak{D}$ gilt

$$(\varphi, \psi) = \int dk c(k) (\chi_k, \psi) .$$

Insbesondere ist $c(k)$ also quadratintegrabel mit

$$\int dk |c(k)|^2 = \|\varphi\|^2 .$$

Umgekehrt gibt es zu jeder quadratintegrablen stetigen Funktion $c(k)$ ein $\varphi \in \mathfrak{D}$ mit $c(k) = (\chi_k, \varphi)$.

Man kann eigentliche und uneigentliche Orthonormalsysteme formal zusammenfassen, indem man bei der Integration dk mit einem nichtnegativen k -abhängigen Faktor multipliziert,

$$d\mu(k) = f(k)dk .$$

Ist f integrierbar und nirgends Null, so bedeutet dies lediglich eine Änderung der Normierung der Eigenfunktionen (bei unstetigem f auch eine Änderung von \mathfrak{D}). Ist aber z.B.

$$f(k) = \sum_{n \in \mathbb{N}} \delta(k - n) ,$$

so erhält man ein mit \mathbb{N} indiziertes eigentliches Orthonormalsystem. Als Indexmenge kann man auch allgemeinere Mengen zulassen, z.B. \mathbb{R}^n oder $\mathbb{N} \times \mathbb{R}$, allgemein abgeschlossene Teilmengen $\Omega \subset \mathbb{R}^n$. $d\mu(k) = f(k)dk$ ist dann ein Maß auf \mathbb{R}^n mit $\text{supp } \mu = \Omega$. Ein verallgemeinertes Orthonormalsystem besteht also aus einem Maß μ auf \mathbb{R}^n , einem dichten Teilraum $\mathfrak{D} \subset \mathfrak{H}$ und einer Familie von linearen Funktionalen $\chi_k \in \mathfrak{D}'$, $k \in \text{supp } \mu = \Omega$, sodass gilt

$$c(k) = (\chi_k, \varphi) \text{ ist stetig auf } \Omega \quad \forall \varphi \in \mathfrak{D}$$

$$(\varphi, \psi) = \int dk c(k) (\chi_k, \psi) \quad \forall \psi \in \mathfrak{D}$$

$$c : \Omega \rightarrow \mathbb{C} \text{ stetig, } \int d\mu |c|^2 < \infty \Rightarrow \exists \varphi \in \mathfrak{D} \text{ mit } c(k) = (\chi_k, \varphi)$$

2. Lineare Operatoren

Ein linearer Operator auf einem Hilbertraum \mathfrak{H} ist eine lineare Abbildung A von einem Teilraum $\mathfrak{D}(A)$ nach \mathfrak{H} . Wenn für 2 Operatoren A und B der Definitionsbereich von A in dem von B enthalten ist, $\mathfrak{D}(A) \subset \mathfrak{D}(B)$, und wenn B auf $\mathfrak{D}(A)$ mit A übereinstimmt, nennt man B eine Erweiterung von A .

Ein wichtiger Begriff ist der des adjungierten Operators (Bezeichnung A^* , in der Literatur oft auch A^\dagger). Er wird durch die beiden folgenden Bedingungen charakterisiert:

$$(i) \quad (\varphi, A\psi) = (A^*\varphi, \psi) \quad \forall \varphi \in \mathfrak{D}(A^*), \psi \in \mathfrak{D}(A) .$$

(ii) Es gibt keine Erweiterung von A^* , die (i) erfüllt.

Ist $(\varphi_n)_{n \in \mathbb{N}}$ eine Orthonormalbasis von \mathfrak{H} , so ergibt sich für die Matrixelemente von A^*

$$A_{nm}^* := (\varphi_n, A^* \varphi_m) = (A \varphi_n, \varphi_m) = \overline{(\varphi_m, A \varphi_n)} = \overline{A_{mn}}.$$

Die Matrix (A_{nm}^*) ist also die adjungierte Matrix zu (A_{nm}) .

Wir kommen jetzt zu dem fundamentalen Begriff der Selbstadjungiertheit:

DEFINITION IV.3. *Ein (dicht definierter) Operator A heißt selbstadjungiert, wenn $A = A^*$.*

Selbstadjungierte Operatoren sind immer hermitesch. Ein hermitescher Operator A (im Sinne unserer Definition) ist aber nicht automatisch selbstadjungiert, da der Definitionsbereich von A^* größer als der von A sein kann.

BEISPIEL IV.5. *Sei $p = \frac{1}{i} \frac{d}{dx}$ der Impulsoperator auf $L^2(0, 1)$ mit Definitionsbereich $\mathfrak{D}(p) = \{\varphi \in L^2(0, 1), \varphi' \in L^2(0, 1), \varphi(0) = \varphi(1) = 0\}$. Es gilt*

$$\begin{aligned} (\varphi, p\psi) &= \frac{1}{i} \int_0^1 dx \overline{\varphi(x)} \psi'(x) \\ &= \frac{1}{i} (\overline{\varphi(1)} \psi(1) - \overline{\varphi(0)} \psi(0)) + i \int_0^1 dx \overline{\varphi'(x)} \psi(x) \\ &= (p\varphi, \psi) \end{aligned}$$

d.h., p ist hermitesch. p^ aber ist definiert auf dem größeren Bereich $\mathfrak{D}(p^*) = \{\varphi \in L^2(0, 1), \varphi' \in L^2(0, 1)\}$, also ist p nicht selbstadjungiert. p besitzt aber selbstadjungierte Erweiterungen p_α mit Definitionsbereich $\mathfrak{D}(p_\alpha) = \{\varphi \in L^2(0, 1), \varphi' \in L^2(0, 1), \varphi(1) = e^{i\alpha} \varphi(0)\}$, $\alpha \in \mathbb{R}$. Eigenwerte und Eigenvektoren von p_α hängen von α ab. p_α läßt sich als Geschwindigkeit bei einer Bewegung eines geladenen Teilchens (mit Ladung 1 und Masse 1) auf dem Rand einer Kreisscheibe interpretieren, durch die ein magnetischer Fluss der Stärke α tritt.*

Spezielle selbstadjungierte Operatoren sind die (Orthogonal-)Projektoren. Dies sind hermitesche, auf ganz \mathfrak{H} definierte Operatoren P mit $P^2 = P$. Der Unterraum $P\mathfrak{H}$ ist unter P invariant. Beispiele von Projektoren erhält man durch Orthonormalsysteme. Sei (χ_k) ein Orthonormalsystem über $(\Omega, \mu, \mathfrak{D})$. Dann ist für jede messbare Menge $B \subset \Omega$

$$P_B = \int_B d\mu(k) \chi_k(\chi_k, \cdot)$$

ein Projektor. Für ein eigentliches Orthogonalsystem $(\chi_n)_{n \in \mathbb{N}}$ also z.B.

$$P_n = \sum_{m=1}^n \chi_m(\chi_m, \cdot).$$

Eine weitere wichtige Klasse von Operatoren sind die unitären Operatoren. Sie sind invertierbare isometrische Abbildungen $V : \mathfrak{H} \rightarrow \mathfrak{H}$ und können durch die *beiden* Bedingungen $V^*V = 1 = VV^*$ charakterisiert werden.

BEISPIEL IV.6. *Die Fouriertransformation ist eine unitäre Abbildung in $L^2(\mathbb{R}^n)$.*

Wir kommen nun zu den Begriffen von Eigenwerten und Eigenvektoren.

DEFINITION IV.4. *Ein Operator A besitzt den Eigenvektor φ zum Eigenwert $a \in \mathbb{C}$, wenn $\varphi \neq 0$, $\varphi \in \mathfrak{D}(A)$ und $A\varphi = a\varphi$ gilt. Gibt es n linear unabhängige Eigenvektoren zum Eigenwert a , so nennen wir a n -fach entartet.*

Der Hamiltonoperator des harmonischen Oszillators besitzt eine Orthonormalbasis von Eigenvektoren. Andere Operatoren, wie z.B. der Ortsoperator in $L^2(\mathbb{R})$ besitzen überhaupt keine (eigentlichen) Eigenvektoren. Man führt deshalb den Begriff des verallgemeinerten Eigenwerts ein:

DEFINITION IV.5. *$a \in \mathbb{C}$ heißt verallgemeinerter Eigenwert des Operators A , wenn es eine Folge $\varphi_n \in \mathfrak{D}(A)$ gibt mit $\|\varphi_n\| = 1$ und $\|(A - a)\varphi_n\| \rightarrow 0$.*

Mit dieser Definition ergibt sich, dass alle $a \in \mathbb{R}$ verallgemeinerte Eigenwerte des Ortsoperators x in $L^2(\mathbb{R})$ sind. Denn sei $\varphi \in L^2(\mathbb{R})$, $\varphi \in \mathfrak{D}(x)$ mit $\|\varphi\| = 1$. Wir setzen

$$\varphi_n(x) = \sqrt{n}\varphi(n(x - a)) .$$

Dann gilt $\|\varphi_n\|^2 = \int dx n |\varphi(n(x - a))|^2 = \|\varphi\|^2 = 1$ und

$$\|(x - a)\varphi_n\|^2 = \int dx n(x - a)^2 |\varphi(n(x - a))|^2 = \frac{1}{n^2} \int dx x^2 |\varphi(x)|^2 \rightarrow 0 .$$

Eine Folge von Vektoren mit der angegebenen Eigenschaft nennt man einen verallgemeinerten Eigenvektor. Etwas einfacher ist die folgende Definition:

DEFINITION IV.6. *Ein schwacher Eigenvektor χ eines Operators A zum schwachen Eigenwert $a \in \mathbb{C}$ ist eine Linearform $\chi \in \mathfrak{D}'$, $\chi \neq 0$ auf einem dichten Teilraum $\mathfrak{D} \subset \mathfrak{H}$ mit*

$$(\chi, A^*\varphi) = \bar{a}(\chi, \varphi) \quad \forall \varphi \in \mathfrak{D} \cap \mathfrak{D}(A^*), \quad A^*\varphi \in \mathfrak{D} .$$

Wir schreiben $A\chi = a\chi$.

In dieser Form ist der Begriff des schwachen Eigenwerts noch nicht sehr nützlich, insbesondere wegen des un spezifizierten Teilraums \mathfrak{D} . Gibt es jedoch eine verallgemeinerte Orthogonalbasis (χ_a) schwacher Eigenvektoren in \mathfrak{D}' mit einem Maß μ auf \mathbb{C} , so ist jedes $a \in \text{supp } \mu$ ein

verallgemeinerter Eigenwert von A . Um dies einzusehen, betrachten wir eine stetige Funktion c auf \mathbb{C} mit $c(0) = 1$ und $\text{supp } c \subset \{z \in \mathbb{C}, |z| < 1\}$. Wir setzen

$$\varphi_n = N_n \int d\mu(z) \chi_z c(n(z - a)) ,$$

wobei die Normierungsfaktoren $N_n > 0$ so gewählt werden, dass $\|\varphi_n\| = 1$ ist (wegen $a \in \text{supp } \mu$ ist dies immer möglich). Dann ist

$$\|(A - a)\varphi_n\|^2 = N_n^2 \int d\mu(z) |z - a|^2 |c(n(z - a))|^2 \leq \frac{1}{n^2} \rightarrow 0 ,$$

also ist a verallgemeinerter Eigenwert und (φ_n) verallgemeinerter Eigenvektor.

Bei hermiteschen Operatoren sind auch die verallgemeinerten Eigenwerte reell. Denn sei (φ_n) ein verallgemeinerter Eigenvektor zum verallgemeinerten Eigenwert a eines hermiteschen Operators A . Dann gilt $(A - a)\varphi_n \rightarrow 0$, also

$$a = (\varphi_n, a\varphi_n) = \lim(\varphi_n, A\varphi_n) \in \mathbb{R} ,$$

da die Erwartungswerte eines hermiteschen Operators reell sind.

Die Menge der verallgemeinerten Eigenwerte eines hermiteschen Operators nennt man sein Spektrum (die allgemeine Definition des Spektrums eines Operators ist etwas anders, im Fall hermitescher Operatoren aber fällt sie mit der oben gegebenen Definition zusammen). Die (eigentlichen) Eigenwerte bilden das diskrete Spektrum, die übrigen das kontinuierliche Spektrum.

Hermitesche Operatoren haben im allgemeinen nicht genügend viele Eigenvektoren. Für selbstadjungierte Operatoren aber gilt der folgende Satz, der die sinngemäße Verallgemeinerung des Satzes über die Existenz einer Basis von Eigenvektoren einer hermiteschen Matrix ist. Dieser Satz ist von fundamentaler Bedeutung für die Quantenmechanik.

THEOREM IV.1. (Spektralsatz). *Sei A selbstadjungiert. Dann gibt es eine verallgemeinerte Orthonormalbasis $(\chi_k)_{\Omega, \mu, \mathfrak{D}}$ von schwachen Eigenvektoren χ_k von A zu schwachen Eigenwerten $a(k)$ mit einer stetigen reellwertigen Funktion a auf Ω .*

Für $\varphi \in \mathfrak{D} \cap \mathfrak{D}(A)$ erhält man die Formel

$$(\chi_k, A\varphi) = a(k)(\chi_k, \varphi) .$$

Wir benutzen also das verallgemeinerte Orthonormalsystem, um Zustandsvektoren φ durch Funktionen $\varphi(k) := (\chi_k, \varphi)$ auf Ω darzustellen, mit dem Skalarprodukt

$$(\varphi, \psi) = \int_{\Omega} d\mu(k) \overline{\varphi(k)} \psi(k) .$$

Auf diesen Funktionen wirkt der Operator A als Multiplikationsoperator mit der Funktion $a(k)$. In Analogie zur Ortsdarstellung kann man dies die A -Darstellung des Zustandsvektors nennen.

Der Spektralsatz gestattet es, aus dem Zustandsvektor $\varphi \in \mathfrak{H}$, $\|\varphi\| = 1$, die Wahrscheinlichkeitsverteilungen für jeden selbstadjungierten Operator A zu berechnen. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Messwert von A im Intervall $[a, b]$ liegt, ist

$$W_A([a, b]) = \int_{k, a(k) \in [a, b]} d\mu(k) |(\chi_k, \varphi)|^2$$

(Ist $\varphi \notin \mathfrak{D}$, so approximiert man es mit $\varphi_n \in \mathfrak{D}$. Die Funktionen $\varphi_n(k) = (\chi_k, \varphi_n)$ konvergieren in $L^2(\Omega, \mu)$ gegen eine Funktion $\varphi(k)$. Wir setzen dann $(\chi_k, \varphi) = \varphi(k)$.)

Eine weitere wichtige Konsequenz des Spektralsatzes ist die Möglichkeit, Funktionen selbstadjungierter Operatoren einzuführen. Man setzt für eine stetige Funktion f auf \mathbb{R}

$$(\chi_k, f(A)\varphi) = f(a(k))(\chi_k, \varphi)$$

mit $\varphi \in \mathfrak{D}(f(A)) = \{\varphi \in \mathfrak{H}, \int d\mu(k) |f(a(k))|^2 |(\chi_k, \varphi)|^2\}$.

Diese Definition liefert eine direkte Lösung des Anfangswertproblems der Schrödingergleichung, falls der Hamiltonoperator selbstadjungiert ist. In diesem Fall gilt

$$\varphi_t = e^{-itH} \varphi_0 = \int d\mu(k) e^{-itE(k)} \chi_k (\chi_k, \varphi_0)$$

Man beachte, dass der Zustandsvektor φ_0 zur Zeit $t = 0$ ein beliebiger Vektor aus \mathfrak{H} sein kann. Insbesondere muss er nicht im Definitionsbereich des Hamiltonoperators liegen.

Der Operator $U(t) = e^{-itH}$ ist unitär und heißt Zeittranslationsoperator. Er erfüllt die Relationen $U(t)U(s) = U(t+s)$ und $U(0) = 1$. Er hängt stetig von t ab, in dem Sinne, dass gilt

$$\lim_{t \rightarrow 0} \|U(t)\varphi - \varphi\| = 0 \quad \forall \varphi \in \mathfrak{H}$$

(starke Operatorstetigkeit). Weiter gilt, dass $\mathfrak{D}(H)$ gerade aus allen Vektoren φ besteht, für die die vektorwertige Funktion $U(t)\varphi$ bei $t = 0$ differenzierbar ist. H ist auf diesen Vektoren dann durch

$$H\varphi = i \frac{d}{dt} U(t)\varphi|_{t=0}$$

erklärt. Nach dem Satz von Stone definiert jede Familie von unitären Operatoren mit den obigen Eigenschaften einen selbstadjungierten Operator H , die Selbstadjungiertheit von H ist also nicht nur hinreichend, sondern auch notwendig für die Lösbarkeit des Anfangswertproblems der Schrödingergleichung.

Wir wollen zum Abschluss noch die Frage diskutieren, für welche Operatoren gemeinsame Wahrscheinlichkeitsverteilungen existieren. Für die Komponenten des Ortsoperators ebenso wie für die Komponenten des Impulses hatten wir solche gemeinsamen Verteilungen gefunden. Sei (χ_k) ein verallgemeinertes Orthonormalsystem gemeinsamer (schwacher) Eigenvektoren von A und B mit Eigenwerten $a(k)$, bzw. $b(k)$. Dann gilt für $\varphi \in \mathfrak{D}$

$$(\chi_k, AB\varphi) = a(k)b(k)(\chi_k, \varphi) = (\chi_k, BA\varphi) ,$$

also $AB = BA$. Ebenso vertauschen alle Funktionen von A mit den Funktionen von B . Es gilt auch die Umkehrung

THEOREM IV.2. *Seien A_1, \dots, A_n selbstadjungierte Operatoren, die einschließlich aller ihrer Funktionen miteinander vertauschen. Dann existiert eine verallgemeinerte Orthonormalbasis (χ_k) gemeinsamer (schwacher) Eigenvektoren*

$$A_i \chi_k = a_i(k) \chi_k$$

mit stetigen Funktionen $a_i(k)$, $i = 1, \dots, n$

3. Postulate der Quantenmechanik

Wir können jetzt die Postulate der Quantenmechanik zusammenfassend formulieren.

- 1. Postulat:** Physikalische Systeme, deren Eigenschaften durch makroskopische Bedingungen (Blenden, elektromagnetische Felder, ...) so weit wie möglich fixiert sind, werden durch Vektoren Φ eines separablen Hilbertraums \mathfrak{H} mit $\|\Phi\| = 1$ beschrieben („reine Zustände“)

Bemerkung: Wir werden später auch noch allgemeinere Zustände betrachten („Gemische“).

- 2. Postulat:** Observable werden durch selbstadjungierte Operatoren A auf dem Hilbertraum \mathfrak{H} beschrieben. Die möglichen Messwerte sind die Punkte des Spektrums von A (Eigenwerte und verallgemeinerte Eigenwerte). Kompatiblen Observablen entsprechen kommutierende selbstadjungierte Operatoren. Die möglichen Messwerte sind die Eigenwerte bei gemeinsamen (eentlichen oder verallgemeinerten) Eigenvektoren.

Bemerkung: Manchmal ist es zweckmäßig, auch selbstadjungierte Operatoren A auf einem größeren Hilbertraum $\mathfrak{H}_A \supset \mathfrak{H}$ zu betrachten. Beispiele hierfür sind die in Abschnitt III.2 betrachteten Zeitoperatoren auf dem Raum der Streuzustände.

- 3. Postulat:** Sind A_1, \dots, A_n kompatible Observable, so ist die Wahrscheinlichkeit, in einem durch den Einheitsvektor $\Phi \in \mathfrak{H}$

beschriebenen Zustand die gemeinsamen Messwerte (a_1, \dots, a_n) im Gebiet $G \subset \mathbb{R}^n$ zu finden,

$$W_{A_1, \dots, A_n}^\Phi = \int_{(a_1(k), \dots, a_n(k)) \in G} d\mu(k) |(\chi_k, \Phi)|^2$$

4. Postulat (Schrödingerbild): Die zeitliche Entwicklung eines Zustands ist durch die Angabe eines selbstadjungierten Operators H (des Hamiltonoperators) bestimmt. Es gilt

$$\Phi(t) = e^{-itH} \Phi(0)$$

für einen beliebigen Vektor $\Phi(0) \in \mathfrak{H}$.

Diese Beschreibung der Zeitentwicklung, bei der die Observablen zeitunabhängig sind, nennt man das Schrödingerbild. Äquivalent dazu ist das Heisenbergbild, bei dem die Zustände zeitunabhängig und die Observablen zeitabhängig sind.

4. Postulat (Heisenbergbild): Die zeitliche Entwicklung der Observablen ist durch die Angabe eines selbstadjungierten Operators H (des Hamiltonoperators) bestimmt,

$$\frac{d}{dt} A(t) = i[H, A(t)]$$

(Heisenberggleichung). Die allgemeine Lösung ist

$$A(t) = e^{itH} A(0) e^{-itH} .$$

Die Äquivalenz beider Bilder ergibt sich daraus, dass $(e^{itH} \chi_k)$ eine verallgemeinerte Orthonormalbasis von Eigenvektoren von $A(t)$ ist, wenn (χ_k) eine Eigenbasis von $A(0)$ ist. Insbesondere sind die Spektren von $A(t)$ zeitunabhängig, und für die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Messwerte gilt

$$\begin{aligned} W_{A(t)}^\Phi(G) &= \int_{a(k) \in G} d\mu(k) |(e^{itH} \chi_k, \Phi)|^2 \\ &= \int_{a(k) \in G} d\mu(k) |(\chi_k, e^{-itH} \Phi)|^2 \\ &= W_A^{\Phi(t)}(G) . \end{aligned}$$

Bildet man den Erwartungswert auf beiden Seiten, so erhält man das allgemeine Ehrenfestsche Theorem.

KAPITEL V

Teilchen im Zentralkraftfeld

Wir wollen jetzt das Verhalten eines Teilchens in einem konservativen Zentralkraftfeld untersuchen. Der Hilbertraum der Zustandsvektoren ist $L^2(\mathbb{R}^3)$, der Hamiltonoperator

$$H = -\frac{1}{2m}\Delta + U(|\mathbf{x}|) .$$

Eine solche Situation tritt wie in der klassischen Mechanik immer dann auf, wenn auf ein Zweiteilchensystem keine äußeren Kräfte wirken und die inneren durch ein Potential gegeben sind, das nur vom Abstand der beiden Teilchen abhängt. \mathbf{x} ist in diesem Fall der Abstandsvektor der beiden Teilchen und m ist die reduzierte Masse.

Wir haben bereits gesehen (Aufgabe 7), dass H mit den Komponenten des Drehimpulsoperators vertauscht und dass daher die Erwartungswerte von \mathbf{L} zeitunabhängig sind. Nach den Überlegungen des vorangegangenen Abschnitts besitzen kommutierende Operatoren gemeinsame Eigenvektoren; wir wollen daher zunächst die Eigenvektoren und Eigenwerte der Drehimpulsoperatoren bestimmen.

1. Drehimpuls

Wir gehen aus von den in Aufgabe 7 gefundenen Vertauschungsrelationen

$$[L_j, L_k] = i\varepsilon_{jkn}L_n , \quad [|\mathbf{L}|^2, L_j] = 0 .$$

Zunächst werden wir alle Eigenwerte bestimmen, die mit den obigen Relationen verträglich sind. Danach werden wir untersuchen, welche dieser Eigenwerte für die Drehimpulsoperatoren in $L^2(\mathbb{R}^3)$ auftreten. Da die Komponenten von \mathbf{L} nicht miteinander kommutieren, können wir eine gemeinsame Basis von Eigenvektoren nur für $|\mathbf{L}|^2$ und eine Komponente von \mathbf{L} finden.

Sei $\lambda \geq 0$ ein Eigenwert von $|\mathbf{L}|^2$, und sei \mathfrak{H}_λ der Raum der zugehörigen Eigenvektoren. \mathfrak{H}_λ ist invariant unter Anwendung der Drehimpulsoperatoren. Weiter gilt auf \mathfrak{H}_λ die Abschätzung $\|L_j\varphi\|^2 \leq \lambda\|\varphi\|^2$, daher sind die Komponenten von \mathbf{L} auf ganz \mathfrak{H}_λ definierte hermitesche Operatoren und daher insbesondere selbstadjungiert. Sei $\chi_\mu \in \mathfrak{H}_\lambda$ ein normierter Eigenvektor von L_3 mit Eigenwert $\mu \in [-\sqrt{\lambda}, \sqrt{\lambda}]$. Ähnlich wie beim harmonischer Oszillator konstruieren wir Auf- und Absteigeoperatoren, die es uns ermöglichen, ausgehend von χ_μ neue Eigenvektoren zu konstruieren.

Wir setzen

$$L_{\pm} = L_1 \pm iL_2 .$$

Aus den Drehimpulsvertauschungsrelationen folgt

$$[L_3, L_{\pm}] = \pm L_{\pm} .$$

Weiter gilt $L_+ = L_-^*$ und

$$L_+L_- = |\mathbf{L}|^2 - L_3^2 + L_3 , \quad L_-L_+ = |\mathbf{L}|^2 - L_3^2 - L_3 .$$

Da die Erwartungswerte der Operatoren L_+L_- und L_-L_+ nichtnegativ sind,

$$\begin{aligned} (\varphi, L_+L_- \varphi) &= (L_- \varphi, L_- \varphi) \geq 0 \\ (\varphi, L_-L_+ \varphi) &= (L_+ \varphi, L_+ \varphi) \geq 0 , \end{aligned}$$

erhalten wir die beiden Ungleichungen

$$\lambda \geq \mu(\mu - 1) , \quad \lambda \geq \mu(\mu + 1)$$

sowie die Aussage, dass $L_{\pm}\chi_{\mu}$ genau dann verschwindet, wenn $\lambda = \mu(\mu \pm 1)$.

Wenn der Vektor $L_{\pm}\chi_{\mu}$ nicht verschwindet, dann ist er ein Eigenvektor von L_3 zum Eigenwert $\mu \pm 1$,

$$\begin{aligned} L_3L_{\pm}\chi_{\mu} &= [L_3, L_{\pm}]\chi_{\mu} + L_{\pm}L_3\chi_{\mu} \\ &= L_{\pm}(\pm 1 + L_3)\chi_{\mu} = (\mu \pm 1)L_{\pm}\chi_{\mu} . \end{aligned}$$

Also ist mit μ auch $\mu \pm 1$ Eigenwert, wenn $\lambda \neq \mu(\mu \pm 1)$, mit Eigenvektor

$$\chi_{\mu \pm 1} = (\lambda - \mu(\mu \pm 1))^{-1/2} L_{\pm}\chi_{\mu} .$$

Da die Eigenwerte μ von L_3 die Abschätzung $\mu^2 \leq \lambda$ erfüllen, gibt es einen höchsten und einen niedrigsten Eigenwert μ_{\max} und μ_{\min} . Für diese muss gelten

$$\lambda = \mu_{\max}(\mu_{\max} + 1) = \mu_{\min}(\mu_{\min} - 1) ,$$

also

$$\mu_{\max} = -\mu_{\min} = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \lambda} =: l$$

mit $2l \in \mathbb{N}_0$, da sich μ_{\max} und μ_{\min} nur um eine ganze Zahl unterscheiden können. Die möglichen Eigenwerte von L_3 sind also $\mu = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$, die von $|\mathbf{L}|^2$ sind $\lambda = l(l + 1)$, $l \in \frac{1}{2}\mathbb{N}_0$. Die wie oben beschrieben konstruierten Eigenvektoren von $|\mathbf{L}|^2$ spannen einen $(2l + 1)$ dimensionalen Unterraum auf, der unter der Anwendung der Drehimpulsoperatoren invariant ist.

Das einfachste Beispiel ist $l = 0$. In diesem Fall ist der Unterraum 1-dimensional, und die Drehimpulsoperatoren verschwinden identisch darauf. Dieser Fall liegt vor, wenn eine Wellenfunktion nur vom Abstand r abhängt (s-Welle).

Der erste nichttriviale Fall ist $l = \frac{1}{2}$. Dann ist $\lambda = \frac{3}{4}$, der Unterraum ist 2-dimensional und kann mit dem \mathbb{C}^2 identifiziert werden, und die Drehimpulsoperatoren wirken als (2×2) -Matrizen,

$$L_3 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, L_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, L_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Dieser Fall ist für den Eigendrehimpuls vieler Elementarteilchen (Elektronen, Protonen, Neutronen, ...) realisiert.

Der Fall $l = 1$ ist besonders anschaulich. Wir identifizieren den Unterraum mit dem komplexifizierten \mathbb{R}^3 und finden für die Wirkung der Drehimpulsoperatoren

$$(\mathbf{n} \cdot \mathbf{L})\mathbf{x} = i\mathbf{n} \times \mathbf{x}$$

mit dem Vektorprodukt des \mathbb{R}^3 . Die Eigenvektoren von L_3 sind $\frac{1}{2}\sqrt{2}(\mathbf{e}_1 \pm i\mathbf{e}_2)$ und \mathbf{e}_3 .

Wir wollen jetzt zur Realisierung der Drehimpulsoperatoren als Differentialoperatoren in $L^2(\mathbb{R}^3)$ zurückkehren und untersuchen, welche Werte l annimmt und wie die zugehörigen Eigenfunktionen aussehen. Für die Rechnung ist es zweckmäßig, Kugelkoordinaten einzuführen,

$$\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3) = r(\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$$

mit $r \geq 0$, $0 \leq \theta \leq \pi$ und $0 \leq \phi < 2\pi$. Der Gradient lautet in Kugelkoordinaten

$$\nabla = \mathbf{e}_r \partial_r + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \partial_\theta + \mathbf{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \partial_\phi$$

mit den Einheitsvektoren in den Koordinatenrichtungen

$$\mathbf{e}_r = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{pmatrix}, \mathbf{e}_\theta = \begin{pmatrix} \cos \theta \cos \phi \\ \cos \theta \sin \phi \\ -\sin \theta \end{pmatrix}, \mathbf{e}_\phi = \begin{pmatrix} -\sin \phi \\ \cos \phi \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Damit erhält man für \mathbf{L} den Ausdruck

$$\mathbf{L} = \frac{1}{i} \begin{pmatrix} -\sin \phi \\ \cos \phi \\ 0 \end{pmatrix} \partial_\theta + \frac{1}{i} \begin{pmatrix} -\cos \phi \cot \theta \\ -\sin \phi \cot \theta \\ 1 \end{pmatrix} \partial_\phi,$$

insbesondere also

$$L_3 = \frac{1}{i} \partial_\phi, L_\pm = e^{\pm i\phi} \left(-\cot \theta \frac{1}{i} \partial_\phi \pm \partial_\theta \right)$$

und

$$|\mathbf{L}|^2 = -\partial_\theta^2 - \cot \theta \partial_\theta - \frac{1}{\sin^2 \theta} \partial_\phi^2$$

Hierbei gilt für L_3 die Randbedingung $f(\phi = 0) = f(\phi = 2\pi)$. Daher besitzt L_3 die Eigenwerte $m \in \mathbb{Z}$ mit Eigenfunktionen

$$\chi_m(r, \theta, \phi) = e^{im\phi} f(r, \theta)$$

Halbzahlige Eigenwerte treten wegen der Randbedingung nicht auf. Entsprechend sind die Eigenwerte von $|\mathbf{L}|^2$ von der Form $\lambda = l(l+1)$ mit $l \in \mathbb{N}_0$.

Wir suchen zunächst gemeinsame Eigenfunktionen $\chi_{l,l}$ von $|\mathbf{L}|^2$ und L_3 zu den Eigenwerten $l(l+1)$, bzw. l . Dann ist

$$\chi_{l,l}(r, \theta, \phi) = e^{il\phi} f(r, \theta)$$

mit $L_+ \chi_{l,l} = 0$. Also erfüllt f die Differentialgleichung

$$\partial_\theta f = l \cot \theta f$$

mit der Lösung

$$f(r, \theta) = \text{const}(\sin \theta)^l g(r) .$$

Durch Benutzung des Absteigeoperators L_- erhält man daraus Eigenfunktionen mit Eigenwerten $m \in \mathbb{Z}$, $|m| \leq l$ von L_3 . Durch Normierung ergeben sich für den Winkelanteil gerade die aus der Multipolentwicklung der Elektrodynamik bekannten Kugelflächenfunktionen,

$$\chi_{l,m}(r, \theta, \phi) = Y_{l,m}(\theta, \phi) g(r) .$$

Diese bilden bekanntlich ein vollständiges Orthonormalsystem des Raumes $L^2(S^2, \sin \theta d\theta d\phi)$ der quadratintegriblen Funktionen auf der 2-Sphäre.

Die Wahrscheinlichkeit, in einem durch die normierte Wellenfunktion ψ beschriebenen Zustand den Drehimpulsbetrag $l(l+1)$ und die 3-Komponente m zu messen, ist also

$$W_{l,m} = \int dr r^2 \left| \int d\theta \sin \theta d\phi \overline{Y_{lm}(\theta, \phi)} \psi(r, \theta, \phi) \right|^2 .$$

2. Die radiale Schrödingergleichung

Da der Hamiltonoperator $H = -\frac{1}{2m} \Delta + U(|\mathbf{x}|)$ mit dem Drehimpulsoperator vertauscht, reicht es aus, das Eigenwertproblem für H , d.h. die zeitunabhängige Schrödingergleichung, auf den Unterräumen von $L^2(\mathbb{R}^3)$ zu lösen, die aus gemeinsamen Eigenvektoren von $|\mathbf{L}|^2$ und L_3 bestehen. Ein solcher Unterraum besteht aus Funktionen der Form

$$\Phi_{lm}(r, \theta, \phi) = \Phi(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

mit einer Funktion $\Phi \in L^2(\mathbb{R}_+, r^2 dr)$. Der Laplace-Operator hat in Kugelkoordinaten die Form

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \partial_r r^2 \partial_r - \frac{|\mathbf{L}|^2}{r^2} ,$$

wenn also Φ_{lm} eine Eigenfunktion von H ist mit Eigenwert E , dann erfüllt Φ die Gleichung

$$\left(-\frac{1}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + U(r) \right) \Phi(r) = E \Phi(r) \quad (84)$$

(radiale Schrödingergleichung). Diese Gleichung läßt sich etwas vereinfachen, indem man $\Phi(r) = \frac{\chi(r)}{r}$, $\chi \in L^2(\mathbb{R}^3)$ ansetzt. Dann gilt

$$\chi' = \Phi + r\Phi' , \quad \chi'' = 2\Phi' + r\Phi'' ,$$

und man findet als Gleichung für χ

$$-\frac{1}{2m}\chi'' + \left(\frac{l(l+1)}{2mr^2} + U(r) \right) \chi = E\chi . \quad (85)$$

Diese Gleichung hat dieselbe Form wie die Schrödingergleichung für ein Teilchen in einer Dimension in einem Potential

$$U_{\text{eff}}(r) = \frac{l(l+1)}{2mr^2} + U(r) ,$$

das sich nur auf der rechten Halbachse bewegen darf.

Aus unseren Untersuchungen eindimensionaler Probleme wissen wir, dass die Dynamik unseres Systems erst vollständig bestimmt ist, wenn geeignete Randbedingungen bei $r = 0$ gestellt werden. Denkbar sind die Bedingungen $\chi(0) = 0$ und $\chi'(0) = \lambda\chi(0)$, $\lambda \in \mathbb{R}$.

Betrachten wir zunächst den Fall $U = 0$. Dann ist $\Phi_{lm} \in \mathfrak{D}(|p|^2)$. Für die Fouriertransformierte $\widehat{\Phi}_{lm}$ gilt dann

$$\int d^3\mathbf{k} (|\mathbf{k}|^2 + 1)^2 |\widehat{\Phi}_{lm}(\mathbf{k})|^2 =: c < \infty .$$

Den Wert von Φ_{lm} bei $\mathbf{x} = 0$ erhält man durch die inverse Fouriertransformation

$$\begin{aligned} \Phi_{lm}(0) &= (2\pi)^{-3/2} \int d^3\mathbf{k} \widehat{\Phi}_{lm}(\mathbf{k}) \\ &= (2\pi)^{-3/2} \int d^3\mathbf{k} \widehat{\Phi}_{lm}(\mathbf{k}) (|\mathbf{k}|^2 + 1) (|\mathbf{k}|^2 + 1)^{-1} , \end{aligned}$$

und mit Hilfe der Cauchy-Schwarzschen Ungleichung ergibt sich die Abschätzung

$$|\Phi_{lm}(0)| \leq (2\pi)^{-3/2} c^{1/2} \left(\int d^3\mathbf{k} (|\mathbf{k}|^2 + 1)^{-2} \right) .$$

Also ist die radiale Wellenfunktion bei $r = 0$ nicht singular, d.h. $\chi(0) = 0$. Dieser Sachverhalt bleibt richtig, solange das Potential U bei $r = 0$ nicht zu singular wird.

Die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung ist durch die Angabe der Quantenzahlen E, l, m eindeutig (bis auf einen Faktor) bestimmt. Bindungszustände werden durch normierbare Lösungen beschrieben. Für kurzreichweitiges Potential ($|U(r)| < \frac{\text{const}}{r^{1+\varepsilon}}$, $\varepsilon > 0$) gibt es für $E > 0$ Streulösungen, die sich für große r wie Lösungen der freien eindimensionalen Gleichung verhalten,

$$\chi(r) \sim A \sin(kr + \delta) , \quad k = \sqrt{2mE}$$

Die Größe δ ist die sogenannte Streuphase. Sie ist durch die Bedingung $\chi(0) = 0$ festgelegt. Den Zusammenhang zwischen den Streuphasen und den Wirkungsquerschnitten werden wir später besprechen.

Auch für das Coulomb-Potential gibt es Lösungen für $E > 0$, die sich als Streuzustände interpretieren lassen. Ihre asymptotische Form ist aber nicht die einer Lösung der freien Gleichung, sondern es tritt zusätzlich zu δ noch ein Term proportional zu $\ln r$ auf („Coulomb-Phase“).

3. Bindungszustände im Coulomb-Potential

Wir betrachten effektive Potentiale der Form

$$U_{\text{eff}}(r) = -\frac{A}{r} + \frac{B}{r^2}$$

mit $A > 0, B \geq 0$. $B = \frac{l(l+1)}{2m}$, $l \in \mathbb{N}_0$ beschreibt den Beitrag der Zentrifugalenergie zum effektiven Potential; andere Werte von B approximieren das Potential z.B. für das äußere Elektron in Alkaliatomen. Der Bohrsche Radius a ist definiert als der Abstand r , bei dem die Zentrifugalkraft für $l(l+1) = 1$ die Coulombkraft kompensiert, $a = 1/mA$.

Die radiale Schrödingergleichung lautet

$$-\frac{1}{2m}\chi''(r) + U_{\text{eff}}(r)\chi(r) = E\chi(r)$$

mit $\chi(0) = 0$. Wir setzen $\varepsilon = -2mE$ und l gleich der positiven Lösung von $l(l+1) = 2mB$. Damit vereinfacht sich die Gleichung zu

$$-\chi''(r) + \frac{l(l+1)}{r^2}\chi(r) - \frac{2}{ar}\chi(r) = -\varepsilon\chi(r).$$

Für $r \rightarrow \infty$ kann das Potential vernachlässigt werden. Die Lösungen sind dann Linearkombinationen von

$$e^{\pm\sqrt{\varepsilon}r}.$$

Da wir normierte Lösungen suchen, berücksichtigen wir nur den exponentiell abfallenden Term.

Um das Verhalten bei $r = 0$ zu studieren, vernachlässigen wir alle Terme außer den ersten beiden und lösen die verbleibende Gleichung durch den Ansatz

$$\chi(r) = r^s.$$

Wir finden die Bedingung

$$s(s-1) = l(l+1)$$

mit den beiden Lösungen $s = l+1$ und $s = -l$. Nur die erste Lösung ist mit der Randbedingung $\chi(0) = 0$ verträglich. Wir machen daher für die volle Gleichung den Ansatz

$$\chi(r) = r^{l+1}H(r/a)e^{-\sqrt{\varepsilon}r}.$$

Durch Einsetzen erhalten wir die folgende Gleichung für H :

$$\frac{r}{a}H'' + 2(l+1 - \sqrt{\varepsilon}r)H' + (2 - 2(l+1)\sqrt{\varepsilon}a)H = 0 .$$

Diese Gleichung läßt sich durch einen Potenzreihenansatz lösen, $H = \sum a_n \left(\frac{r}{a}\right)^n$. Durch Vergleich der Koeffizienten ergibt sich die Rekursionsrelation

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} = \frac{2\sqrt{\varepsilon}a(n+l+1) - 2}{(n+1)(n+2l+2)} .$$

Für große Werte von n verhalten sich aufeinanderfolgende Koeffizienten also wie $\frac{2\sqrt{\varepsilon}a}{n+1}$, die Potenzreihe wächst daher an wie $e^{2\sqrt{\varepsilon}r}$, sodass die Normierbarkeitsbedingung verletzt ist. Wir müssen aber verlangen, dass die Potenzreihe abbricht, d.h. dass für ein $n \in \mathbb{N}_0$ gilt

$$\sqrt{\varepsilon}a(n+l+1) = 1 .$$

Wir erhalten daher als mögliche Energieeigenwerte

$$E_n = -\frac{1}{2ma^2(n+l+1)^2} .$$

Die zugehörigen Wellenfunktionen sind von der Form

$$\chi_n(r) = r^{l+1} H_n\left(\frac{r}{a}\right) e^{-\frac{r}{(n+l+1)a}}$$

mit Polynomen n -ter Ordnung H_n .

4. Streuzustände

In Kapitel II wurden Streuzustände durch Wellenfunktionen der Form

$$\varphi(t, \mathbf{x}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int d^3\mathbf{p} h(\mathbf{p}) \chi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}) e^{-itE} , \quad E = |\mathbf{p}|^2/2m ,$$

beschrieben, wobei die Funktionen $\chi_{\mathbf{p}}$ Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung sind, die für $|x| \rightarrow \infty$ das asymptotische Verhalten

$$\chi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}} + f(\mathbf{p}, \frac{\mathbf{x}}{|\mathbf{x}|}) \frac{e^{i|\mathbf{p}||\mathbf{x}|}}{|\mathbf{x}|}$$

besitzen. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung hat die Form

$$(\Delta + k^2)\chi(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x}) , \quad k = \sqrt{2mE} , \quad E > 0 , \quad (86)$$

mit $\rho(\mathbf{x}) = 2mU(\mathbf{x})\chi(\mathbf{x})$. Wegen des angenommenen asymptotischen Verhaltens von χ fällt ρ für kurzreichweitige Potentiale im Unendlichen ab. Wir schreiben jetzt die Differentialgleichung (86) in eine Integralgleichung um,

$$\chi(\mathbf{x}) = \chi_0(\mathbf{x}) + \int d^3\mathbf{y} G(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \rho(\mathbf{y}) . \quad (87)$$

Hierbei ist G eine Greensche Funktion der Gleichung (86), d.h. eine Lösung der Gleichung

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

und χ_0 ist eine beliebige Lösung der homogenen ($\rho = 0$) Gleichung (86).

Wir wählen

$$G(\mathbf{x}) = -\frac{e^{ikr}}{4\pi r} .$$

Diese Wahl von G ist aus der Behandlung stationärer Strahlungsvorgänge in der Elektrodynamik bekannt. Unsere Integralgleichung für χ lautet dann

$$\chi(\mathbf{x}) = \chi_0(\mathbf{x}) - \frac{m}{2\pi} \int d^3\mathbf{y} \frac{e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} U(\mathbf{y})\chi(\mathbf{y}) .$$

Solange χ_0 nicht spezifiziert wird, ist diese Gleichung äquivalent zur ursprünglichen Differentialgleichung. Durch Festlegung von χ_0 können wir jetzt Lösungen auszeichnen, die ein vorgegebenes Verhalten bei großen Abständen haben.

Für den Fall, dass χ beschränkt ist und das Potential U schnell abfällt, beschreibt das Integral in der obigen Gleichung eine Superposition von Kugelwellen, die von Punkten \mathbf{y} ausgehen, die im wesentlichen in einem endlich ausgedehnten Gebiet liegen. Wegen

$$|\mathbf{x} - \mathbf{y}| = r(1 - \mathbf{n} \cdot \frac{\mathbf{y}}{r} + O(\frac{|\mathbf{y}|^2}{r^2}))$$

(mit $r = |\mathbf{x}|$ und $\mathbf{n} = \mathbf{x}/r$) gilt für große r

$$\int d^3\mathbf{y} \frac{e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} U(\mathbf{y})\chi(\mathbf{y}) \approx \frac{e^{ikr}}{r} \int d^3\mathbf{y} e^{-ik\mathbf{n}\cdot\mathbf{y}} U(\mathbf{y})\chi(\mathbf{y}) ,$$

dieser Term verhält sich also asymptotisch wie eine Kugelwelle um den Ursprung. Das aus heuristischen Überlegungen geforderte asymptotische Verhalten von Streulösungen erhalten wir daher, wenn wir

$$\chi_0(\mathbf{x}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$$

setzen, mit $|\mathbf{k}| = k$; der Koeffizient der auslaufenden Kugelwelle ergibt sich zu

$$f(\mathbf{n}, \mathbf{k}) = -\frac{m}{2\pi} \int d^3\mathbf{y} e^{-ik\mathbf{n}\cdot\mathbf{y}} U(\mathbf{y})\chi(\mathbf{y}) .$$

Es bleibt zu verifizieren, dass die Integralgleichung für unsere Wahl von χ_0 eine beschränkte Lösung χ hat. Dazu definieren wir den Integraloperator

$$(I\psi)(\mathbf{x}) = -\frac{m}{2\pi} \int d^3\mathbf{y} \frac{e^{ik|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} U(\mathbf{y})\psi(\mathbf{y}) .$$

Eine formale Lösung der Integralgleichung

$$\chi = \chi_0 + I\chi$$

ist die Bornsche Reihe

$$\chi = \chi_0 + I\chi_0 + I^2\chi_0 + \dots$$

Der Operator I erhöht das Supremum einer Funktion höchstens um den Faktor

$$\|I\| = \frac{m}{2\pi} \sup_{|\mathbf{x}|} \int d^3\mathbf{y} \frac{|U(\mathbf{y})|}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} .$$

Im Fall eines rotationssymmetrischen Potentials gilt

$$\|I\| = 2m \int_0^\infty dr r U(r) .$$

(Rechnung wie beim elektrostatischen Potential einer rotationssymmetrischen Ladungsverteilung.)

Ist $\|I\| < 1$, so konvergiert die Reihe absolut und liefert eine beschränkte Lösung χ . Ist $\|I\| \ll 1$, so liefern bereits die ersten Terme der Reihe eine gute Approximation. Es gilt in unterster Ordnung für den Koeffizienten der auslaufenden Kugelwelle

$$f(\mathbf{n}, \mathbf{k}) = -\frac{m}{2\pi} \int d^3\mathbf{y} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{n}\mathbf{k}) \cdot \mathbf{y}} U(\mathbf{y}) ,$$

d.h. $f(\mathbf{n}, \mathbf{k})$ ist in dieser Näherung bis auf einen Faktor die Fouriertransformierte des Potentials für den Impulsübertrag $\mathbf{n}\mathbf{k} - \mathbf{k}$.

BEISPIEL V.1. Sei $U(\mathbf{y}) = Va e^{-|\mathbf{y}|/a}/|\mathbf{y}|$ das Yukawapotential. Dann ist

$$\|I\| = 2mVa^2 .$$

Daher ist die 1. Bornsche Näherung für kleine Werte von mVa^2 gut. Man findet

$$f(\mathbf{n}, \mathbf{k}) = -\frac{2mVa^3}{1 + a^2|\mathbf{k} - \mathbf{n}\mathbf{k}|^2} = -\frac{2mVa^3}{1 + 4a^2k^2 \sin^2 \theta/2}$$

mit $k \cos \theta = \mathbf{k} \cdot \mathbf{n}$. Im Limes $a \rightarrow \infty$, $V \rightarrow 0$, $Va = A = \text{const}$ ergibt sich das Coulombpotential. Für die Streuamplitude erhält man in diesem Limes

$$f(\mathbf{n}, \mathbf{k}) = \frac{A}{4E \sin^2 \theta/2} , \quad E = k^2/2m .$$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\mathbf{n}, \mathbf{k})|^2$$

ist in dieser Näherung identisch mit dem klassischen (Rutherford'schen) Wirkungsquerschnitt. Dies bleibt interessanterweise auch für den exakten Wirkungsquerschnitt richtig.

Wir wollen jetzt den Zusammenhang zwischen Wirkungsquerschnitt und Streuamplitude genauer untersuchen. Eine heuristische, an der klassischen Wellenoptik orientierte Überlegung betrachtet den mit einer stationären Streulösung $\chi_{\mathbf{k}}$ verbundenen Strom \mathbf{j} . \mathbf{j} ist unabhängig von der Zeit, daher verschwindet seine Divergenz, und der Wahrscheinlichkeitsstrom durch jede Kugeloberfläche ist gleich Null. Für große Abstände vom Ursprung können wir $\chi_{\mathbf{k}}$ durch seine asymptotische Form ersetzen. Der Strom zerfällt dann in eine Summe von 3 Termen,

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_{\text{ein}} + \mathbf{j}_{\text{Streu}} + \mathbf{j}_{\text{Interferenz}} ,$$

wobei $\mathbf{j}_{\text{ein}} = \mathbf{k}/m$ der Strom der ebenen Welle,

$$\mathbf{j}_{\text{Streu}}(r\mathbf{n}) = |f|^2 \frac{k}{m} \frac{\mathbf{n}}{r^2} + O(r^{-3})$$

der Beitrag der auslaufenden Kugelwelle und $\mathbf{j}_{\text{Interferenz}}$ der gemischte Term ist. Der radiale Anteil des Interferenzstroms ist

$$j_{\text{Interferenz}} = \frac{k}{mr} \operatorname{Re} f(\cos \theta + 1) e^{ikr(1-\cos \theta)} + O(r^{-2}) .$$

Der durch eine Kugel bei großem r hindurchtretende Interferenzstrom ist

$$I_{\text{Interferenz}} = r \frac{k}{m} \int_{-1}^1 dw (w+1) \int d\phi \operatorname{Re} f e^{ikr(1-w)}$$

Mit Hilfe der Abschätzung

$$\int_{-1}^1 dw h(w) e^{-itw} = \frac{i}{t} h(w) e^{-itw} \Big|_{-1}^1 + O(t^{-2}) \quad (88)$$

(Beweis durch partielle Integration für glatte Funktionen h) erhält man im Limes $r \rightarrow \infty$

$$I_{\text{Interferenz}} = -4\pi \frac{1}{m} \operatorname{Im} f(\theta = 0) .$$

Aus der Stromerhaltung folgt jetzt das sogenannte optische Theorem

$$\int_{S^2} |f|^2 = \frac{4\pi}{k} \operatorname{Im} f(0) . \quad (89)$$

Zum Wahrscheinlichkeitsstrom in einen Raumwinkel Ω , der die Richtung $\theta = 0$ nicht enthält, trägt der Interferenzterm nicht bei. Dies gilt im Sinne von Distributionen: Sei h eine glatte Funktion auf S^2 mit $h(\theta = 0) = 0$. Dann gilt mit demselben Argument wie in Gleichung (88) im Limes $r \rightarrow \infty$

$$r^2 \int_{S^2} h j_{\text{Interferenz}} \rightarrow 0 .$$

In den Richtungen $\theta \neq 0$ ist der radiale Wahrscheinlichkeitsstrom daher eine Summe des einfallenden Strom $\frac{k}{m} \cos \theta$ und des gestreuten Stroms $\frac{k}{mr^2} |f|^2$. Definiert man den Wirkungsquerschnitt als das Verhältnis des

Stroms in einen Raumwinkel zu dem in Richtung $\theta = 0$ einfallenden Strom, so findet man gerade die schon benutzte Beziehung

$$\sigma(\Omega) = \int_{\Omega} |f|^2 .$$

Bei dieser Herleitung ist die Verwendung nicht normierter Wellenfunktionen unbefriedigend. Ein besseres Argument benutzt Wellenpakete und folgt dem in Abschnitt II.7.2 skizzierten Weg. Sei

$$\varphi(t, \mathbf{x}) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int d^3\mathbf{p} h(\mathbf{p}) \chi_{\mathbf{p}}(\mathbf{x}) e^{-itE}$$

eine normierte Lösung der Schrödingergleichung mit einer glatten Funktion h , deren Träger in einer kleinen Umgebung eines Punktes \mathbf{p}_0 liegt. Wir setzen für $\chi_{\mathbf{p}}$ die asymptotische Form ein und benutzen dabei, dass zu großen positiven und negativen Zeiten die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in jedem endlich ausgedehnten Gebiet verschwindet. Wir wissen auch bereits, dass die obige Wellenfunktion für sehr frühe Zeiten $t \ll 0$ eine Überlagerung ebener Wellen darstellt, die ein mit einer Geschwindigkeit \mathbf{p}_0/m einlaufendes Teilchen beschreibt, und dass zu späten Zeiten zusätzlich auslaufende Kugelwellen auftreten, die bedeuten, dass sich das Teilchen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit radial nach außen bewegt. Wir wählen jetzt einen Raumwinkelbereich Ω , der keine der im Träger von h auftretenden Richtungen enthält, und fragen nach der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $W(\Omega)$ im Kegelstumpf $C_R(\Omega) = \{r\mathbf{n}, r \geq R, \mathbf{n} \in \Omega\}$ im Limes später Zeiten. Man zeigt leicht, dass nur der Kugelwellenanteil berücksichtigt werden muss. Für diesen Anteil findet man mit dem Argument der stationären Phase

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Streu}}(t, r\mathbf{e}) &= (2\pi)^{-3/2} \int_0^\infty dp p^2 \int d\Omega(\mathbf{n}) h(p\mathbf{n}) f(p\mathbf{n}, \mathbf{e}) \frac{e^{i(pr-Et)}}{r} \\ &= (2\pi)^{-3/2} \frac{m^2 r}{t} \int d\Omega(\mathbf{n}) h\left(\frac{mr}{t}\mathbf{n}\right) f\left(\frac{mr}{t}\mathbf{n}, \mathbf{e}\right) \int dp e^{-itp^2/2m} e^{imr^2/2t} \\ &= (2\pi)^{-1} \frac{m^{\frac{5}{2}} r}{t^{\frac{5}{2}} \sqrt{i}} \int d\Omega(\mathbf{n}) h\left(\frac{mr}{t}\mathbf{n}\right) f\left(\frac{mr}{t}\mathbf{n}, \mathbf{e}\right) e^{imr^2/2t} . \end{aligned}$$

Damit folgt

$$\begin{aligned} W(\Omega) &\equiv \lim_{t \rightarrow \infty} \int_R^\infty dr r^2 \int_{\Omega} d\Omega(\mathbf{e}) |\varphi(t, r\mathbf{e})|^2 \\ &= (2\pi)^{-2} \int dp p^4 \int_{\Omega} d\Omega(\mathbf{e}) \left| \int_{S^2} d\Omega(\mathbf{n}) h(p\mathbf{n}) f(p\mathbf{n}, \mathbf{e}) \right|^2 \end{aligned}$$

(in der letzten Zeile wurde die Variable $p = mr/t$ eingeführt).

Wir betrachten jetzt wie im klassischen Fall die Situation, dass der Stoßparameter durch die experimentelle Anordnung nicht genau fixiert werden kann. Die transversal zu frühen Zeiten um $\mathbf{b} \perp \mathbf{p}_0$ verschobene

Wellenfunktion

$$\varphi_{\mathbf{b}}(t, \mathbf{x}) = \varphi(t, \mathbf{x} - \mathbf{b}) , \quad t \ll 0 ,$$

wird durch die Verschmierungsfunktion

$$h_{\mathbf{b}}(\mathbf{p}) = h(\mathbf{p})e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{b}}$$

beschrieben, mit der zugehörigen Wahrscheinlichkeit $W_{\mathbf{b}}(\Omega)$. Der Wirkungsquerschnitt ist jetzt erklärt als das Integral der Wahrscheinlichkeiten über alle Werte der Stoßparameter.

Wir legen die z -Achse in Richtung von \mathbf{p}_0 . Die Integration über $\mathbf{b} \perp \mathbf{p}_0$ ergibt

$$\begin{aligned} & \int_{\mathbf{b} \perp \mathbf{p}_0} d^2\mathbf{b} e^{ip(\mathbf{n}-\mathbf{n}')\cdot\mathbf{b}} \\ &= \int dx dy \exp(ip((\sin\theta \cos\phi - \sin\theta' \cos\phi')x + (\sin\theta \sin\phi - \sin\theta' \sin\phi')y)) \\ &= (2\pi)^2 \delta(p(\sin\theta \cos\phi - \sin\theta' \cos\phi')) \delta(p(\sin\theta \sin\phi - \sin\theta' \sin\phi')) \\ &= \frac{(2\pi)^2}{p^2 \sin\theta \cos\theta} \delta(\theta - \theta') \delta(\phi - \phi') \end{aligned}$$

(im letzten Schritt wurde die Transformationseigenschaft einer mehrdimensionalen δ -Funktion unter einer Koordinatentransformation ausgenutzt). Einsetzen in den Ausdruck für den Wirkungsquerschnitt ergibt

$$\sigma(\Omega) = \int dp p^2 \int d\theta d\phi \tan\theta |h(p, \theta, \phi)|^2 \int d\Omega(\mathbf{e}) |f(p, \theta, \phi, \mathbf{e})|^2$$

Im Grenzfall, in dem der Träger von h auf den Punkt \mathbf{p}_0 schrumpft, erhält man die gewünschte Formel

$$\sigma(\Omega) = \int_{\Omega} d\Omega(\mathbf{e}) |f(\mathbf{p}_0, \mathbf{e})|^2 .$$

Die vorangegangenen Überlegungen gelten für ein beliebiges kurzreichweitiges (nicht zu singuläres) Potential. Bei einem Zentralpotential bietet sich natürlich die Zerlegung nach Drehimpulseigenfunktionen an. Dies ist insbesondere deshalb sinnvoll, da große Drehimpulse mit großen Stoßparametern verbunden sind, bei denen der Effekt des Streupotentials klein ist. Es genügen daher oft einige wenige Terme in der Entwicklung nach der Drehimpulsquantenzahl l , um die Streuung gut beschreiben zu können. Ist a die Reichweite des Potentials und p der Betrag des einlaufenden Impulses, so erwartet man relevante Beiträge nur für $l \leq ap$.

Wir legen die z -Richtung des Koordinatensystems in die Richtung des einfallenden Impulses \mathbf{k} . Dann ist die Streulösung $\chi_{\mathbf{k}}$ invariant unter Drehungen um die z -Achse. In Kugelkoordinaten hängt sie also nicht

vom Azimutalwinkel ϕ ab. In der Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen treten daher nur magnetische Quantenzahlen $m = 0$ auf,

$$\chi_{\mathbf{k}}(r, \theta, \phi) = r^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} v_l(r) Y_{l0}(\theta, \phi) .$$

Hierbei sind die Funktionen v_l Lösungen der eindimensionalen Schrödingergleichung

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - U_{\text{eff}}(r) + k^2 \right) v_l(r) = 0 ,$$

mit der Randbedingung $v_l(0) = 0$. v_l ist durch diese Bedingungen bis auf einen konstanten Faktor eindeutig bestimmt.

Zur Berechnung der Streuamplitude f betrachten wir die asymptotische Form von v_l für große r . In diesem Bereich kann sowohl das Potential U (das als kurzreichweitig angenommen worden ist) als auch der Zentrifugalterm vernachlässigt werden. Die Differentialgleichung vereinfacht sich dann zu

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + k^2 \right) v_l = 0$$

mit der allgemeinen Lösung

$$v_l(r) = c_l \sin(kr + \alpha_l) .$$

Für den Fall $U = 0$ lassen sich die Phasen α_l berechnen, indem wir die ebene Welle $e^{ikr \cos \theta}$ nach Drehimpulseigenfunktionen entwickeln,

$$v_l(r) = r \int d\Omega(\theta, \phi) \overline{Y_{l0}(\theta, \phi)} e^{ikr \cos \theta} .$$

Es gilt $Y_{l0}(\theta, \phi) = N \frac{d^l}{dw^l} (w^2 - 1)^l$, $w = \cos \theta$ mit $N = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} (2^l l!)^{-1}$. Wir betrachten das Integral

$$u_l(\rho) = \int_{-1}^1 dw e^{i\rho w} \frac{d^l}{dw^l} (w^2 - 1)^l .$$

Für $l = 0$ ergibt sich

$$u_0(\rho) = \frac{2 \sin \rho}{\rho} .$$

Durch l -fache partielle Integration erhält man

$$u_l(\rho) = (-i\rho)^l \int_{-1}^1 dw e^{i\rho w} (w^2 - 1)^l .$$

Hieraus folgt

$$\begin{aligned} \rho^l \frac{d}{d\rho} \rho^{-l} u_l &= \int_{-1}^1 dw e^{i\rho w} \frac{d^l}{dw^l} (w^2 - 1)^l i w \\ &= \frac{i}{2l+2} u_{l+1} . \end{aligned}$$

Man definiert jetzt die sphärischen Besselfunktionen

$$j_l(\rho) = (-\rho)^l \left(\frac{d}{\rho d\rho} \right)^l \left(\frac{\sin \rho}{\rho} \right)$$

und findet

$$v_l(r) = r i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} j_l(kr) .$$

Für $r \rightarrow \infty$ gilt

$$v_l(r) \approx \frac{i^l}{k} \sqrt{4\pi(2l+1)} \sin(kr - l\pi/2) .$$

Also ist $\alpha_l = -l\pi/2$ im Fall $U = 0$. Man definiert daher im allgemeinen Fall $\delta_l = \alpha_l + l\pi/2$ als Streuphase.

Die Streuamplitude f besitzt eine Darstellung der Form

$$f(k, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} f_l(k) Y_{l0}(\theta, \phi) .$$

Bei großen Werten von r gilt

$$c_l \sin(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l) = \frac{i^l}{k} \sqrt{4\pi(2l+1)} \sin(kr - \frac{l\pi}{2}) + f_l e^{ikr} .$$

Zerlegt man beide Seiten nach ein- und auslaufenden Wellen, so findet man durch Koeffizientenvergleich

$$f_l = (e^{2i\delta_l} - 1) \frac{\sqrt{4\pi(2l+1)}}{2ik} .$$

Der totale Wirkungsquerschnitt ist also

$$\sigma = \sum_l |f_l|^2 = \sum_l \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l$$

Mit $Y_{l0}(0, 0) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}}$ folgt

$$|f_l|^2 = \frac{4\pi}{k} \text{Im} f_l Y_{l0}(0, 0)$$

im Einklang mit dem optischen Theorem.

Meist lassen sich die Streuphasen nur näherungsweise berechnen. Als ein Beispiel eines exakt behandelbaren Systems betrachten wir einen Grenzfall eines Potentialtopfs

$$U(r) = \begin{cases} -V & , r < R \\ 0 & , r \geq R \end{cases}$$

mit $V \rightarrow \infty$ und $R \rightarrow 0$. Aus Aufgabe 27 wissen wir, dass Bindungszustände mit $l = 0$ nur existieren können, wenn $V > \frac{\pi^2}{8mR^2}$. Wir setzen $V = \frac{\pi^2}{8mR^2} + V'$ mit $V'R^2 \rightarrow 0$ und $V' > 0$. Die Grundzustandsenergie $-E_0$ berechnet man als Lösung der beiden Gleichungen

$$\varepsilon = -x \cot x , \quad \varepsilon^2 = 2mVR^2 - x^2 ,$$

mit $\varepsilon = \sqrt{2mE_0}R$ und $x = \sqrt{2m(V + E_0)}R$. Im Limes kleiner ε ist $x \approx \frac{\pi}{2} + \frac{2\varepsilon}{\pi}$. Einsetzen in die zweite Gleichung und Vernachlässigung der Terme zweiter Ordnung in ε ergibt $\varepsilon = mV'R^2$ und damit die Grundzustandsenergie

$$-E_0 = -\frac{mV'^2 R^2}{2}.$$

Die zugehörige Wellenfunktion erfüllt bei $r = R$ die Bedingung $\chi'(R) = -mV'R\chi(R)$.

Wir betrachten jetzt den Grenzfall $R \rightarrow 0$ mit $mV'R = -\lambda = \text{const.}$ Dieser Fall kann beschrieben werden als der einer kräftefreien Bewegung mit der Randbedingung $\chi'(0) = \lambda\chi(0)$. Für diesen Fall haben wir bereits in Abschnitt II.2 die Streuphase berechnet. Der dort bestimmte Reflexionskoeffizient $R(k)$ hängt mit der Streuphase über $\exp 2i\delta_0(k) = -R(k)$ zusammen. Mit $R = \frac{ik+\lambda}{ik-\lambda}$ folgt

$$\delta_0(k) = \arctan \frac{k}{\lambda}.$$

Die in II.2 definierte Phase unterscheidet sich um $\pi/2$ von der Streuphase. Auf die Partialwellen mit $l \geq 1$ hat die Randbedingung keinen Einfluss, da diese Wellenfunktionen zusammen mit ihrer Ableitung bei Null verschwinden; das singuläre Potential bei Null wird also durch die Zentrifugalbarriere abgeschirmt, und die Streuphasen verschwinden.

Wir erhalten also die Streuamplitude

$$f(\theta) = \frac{1}{\lambda - ik}$$

und als Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{\lambda^2 + k^2}.$$

Im Limes $k \rightarrow 0$ ist der totale Wirkungsquerschnitt $\sigma = 4\pi/\lambda^2$. $2/\lambda$ kann als geometrischer Radius des Targets interpretiert werden. Für große Werte von k geht der Wirkungsquerschnitt gegen Null; man kann dies so interpretieren, dass bei kleinen Wellenlängen der einfallenden Teilchen die punktförmige Struktur des Targets sichtbar wird.

KAPITEL VI

Teilchen im elektromagnetischen Feld

1. Schrödingergleichung mit Magnetfeld

Bisher haben wir Teilchen untersucht, die sich unter dem Einfluss ortsabhängiger Kräfte bewegen. Um auch die in Magnetfeldern wirkenden geschwindigkeitsabhängigen Kräfte beschreiben zu können, betrachten wir zunächst die Hamiltonfunktion eines Teilchens mit Ladung e im elektromagnetischen Feld (\mathbf{E}, \mathbf{B}) . Man führt das elektromagnetische Viererpotential $(-\Phi, \mathbf{A})$ ein das mit dem elektromagnetischen Feld durch die Gleichungen

$$\mathbf{E} = -\text{grad } \Phi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$$

zusammenhängt. Die Hamiltonfunktion ist dann (vgl. Aufgabe 3)

$$H = \frac{1}{2m} |\mathbf{p} - e\mathbf{A}|^2 + e\Phi .$$

Zu beachten ist, dass Φ und \mathbf{A} durch die obigen Gleichungen nicht eindeutig bestimmt sind; die Mehrdeutigkeit wird durch die Eichtransformationen

$$\Phi \rightarrow \Phi + \frac{\partial \Lambda}{\partial t}, \quad \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A} - \text{grad } \Lambda$$

mit einer beliebigen (genügend glatten) Funktion $\Lambda(t, \mathbf{x})$ beschrieben.

Eichabhängige Größen haben keine direkte observable Bedeutung. Da die Geschwindigkeit

$$\dot{\mathbf{x}} = \frac{1}{m} (\mathbf{p} - e\mathbf{A})$$

observabel sein soll, muss sich \mathbf{p} unter Eichtransformationen wie

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - e\text{grad } \Lambda$$

verhalten.

Beim Übergang zur Quantenmechanik beschreiben wir Zustände wie gewohnt durch Wellenfunktionen ψ und den kanonischen Impuls \mathbf{p} durch den Differentialoperator $-i\text{grad}$. Damit \mathbf{p} sich richtig transformiert, muss sich auch die Wellenfunktion transformieren, nämlich wie

$$\psi(t, \mathbf{x}) \rightarrow \psi_{\Lambda}(t, \mathbf{x}) = e^{-ie\Lambda(t, \mathbf{x})} \psi(t, \mathbf{x}) .$$

Alle Erwartungswerte von Ort und Geschwindigkeit sind invariant. Nicht invariant ist aber der Hamiltonoperator und damit die Schrödingergleichung. Es gilt

$$H \rightarrow H + e \frac{\partial \Lambda}{\partial t} .$$

Wir wollen uns aber im folgenden auf zeitunabhängige Felder und Eichtransformationen beschränken.

Sei zunächst $\mathbf{B} = \text{const.}$ Eine günstige Wahl des Vektorpotentials ist

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{x} \times \mathbf{B} .$$

Damit folgt

$$\begin{aligned} |\mathbf{p} - e\mathbf{A}|^2 &= \left| \mathbf{p} + \frac{e}{2} \mathbf{x} \times \mathbf{B} \right|^2 \\ &= |\mathbf{p}|^2 + \frac{e}{2} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{x} \times \mathbf{B}) + \frac{e}{2} (\mathbf{x} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{4} |\mathbf{x} \times \mathbf{B}|^2 \\ &= |\mathbf{p}|^2 - e\mathbf{B} \cdot \mathbf{L} + \frac{e^2}{4} (|\mathbf{B}|^2 |\mathbf{x}|^2 - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{x})^2) . \end{aligned}$$

Legen wir die z-Achse in Richtung des Feldes $e\mathbf{B}$, so erhalten wir den Hamiltonoperator ($eB = |e\mathbf{B}|$)

$$H = \frac{1}{2m} |\mathbf{p}|^2 - \frac{eB}{2m} L_3 + \frac{e^2 B^2}{8m} (x^2 + y^2) .$$

Der in B quadratische Term kann für Elektronen in Atomen i.a. vernachlässigt werden. Denn dort sind die Energien von der Größenordnung $1/ma^2$ und die Erwartungswerte der Koordinatenquadrate $\sim a^2$ mit dem Bohrschen Radius a . Die 3 Terme in H unterscheiden sich jeweils um einen Faktor der Form eBa^2 . Setzt man hierfür die Elementarladung e , den Bohrschen Radius $a \sim 10^{-10}\text{m}$ und typische, in Laboren herstellbare Magnetfelder $B \sim 10\text{Tesla}$ ein, so findet man einen Wert in der Größenordnung von 10^{-5} . Der zweite Term ist also bereits eine kleine Korrektur, und der 3. ist kaum noch messbar. Unter extremen Bedingungen, wie sie z.B. an der Oberfläche von Neutronensternen herrschen ($B \sim 10^8\text{Tesla}$) verändert sich aber die Struktur der Atome wesentlich.

Es gibt noch einen anderen Fall, in dem der in B quadratische Term nicht vernachlässigt werden darf, nämlich bei ungebundenen geladenen Teilchen, da für diese die Erwartungswerte von $x^2 + y^2$ nicht mehr notwendig klein sind.

Im Fall, dass außer dem Magnetfeld keine weiteren Kräfte wirken, lassen sich die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Hamiltonoperators geschlossen berechnen. Die kinetischen Impulse

$$\pi_j = p_j - eA_j , \quad j = 1, 2, 3 ,$$

erfüllen die Vertauschungsrelationen

$$[\pi_j, \pi_k] = i\varepsilon_{jkl}B_l$$

Zeigt das Feld $e\mathbf{B}$ in 3-Richtung, so erfüllen also π_1 und π_2 kanonische Vertauschungsrelationen. Der Hamiltonoperator $H = \frac{1}{2m}|\vec{\pi}|^2$ ist dann die Summe eines harmonischen Oszillators in den ersten beiden Koordinaten und eines Terms p_3^2 . Nach Abseparation der freien Bewegung in der 3-Richtung behalten wir daher einen Hamiltonoperator mit den Eigenwerten $E_n = (n + \frac{1}{2})\omega$ mit der Zyklotronfrequenz $\omega = eB/m$. Die zugehörigen Eigenzustände nennt man die Landau-Niveaus. Die Grundzustände lassen sich als Lösungen der Gleichung $a\varphi = 0$ bestimmen, mit dem Vernichtungoperator $a = \pi_1 + i\pi_2$,

$$a = -i\partial_x + \partial_y - i(x + iy)\frac{eB}{2} .$$

Mit den komplexen Koordinaten $z = x + iy$ und $\bar{z} = x - iy$ gilt

$$a = -2i\partial_{\bar{z}} - iz\frac{eB}{2} .$$

Die Grundzustandswellenfunktionen φ erfüllen also die Differentialgleichung

$$\partial_{\bar{z}}\varphi = -z\frac{eB}{4}\varphi$$

mit der allgemeinen Lösung

$$\varphi(z) = H(z)e^{-\frac{eB}{4}|z|^2}$$

mit einer holomorphen Funktion H . Die Normierbarkeitsbedingung schränkt das Wachstum der Funktion H bei unendlich ein.

Wir wollen jetzt den Einfluss des Magnetfeldes auf die Eigenwerte und Eigenzustände eines Hamiltonoperators mit zentralsymmetrischem Potential untersuchen, unter der Voraussetzung, dass der in B quadratische Term ignoriert werden kann. Der Hamiltonoperator ist dann

$$H = -\frac{1}{2M}\Delta + U - \frac{eB}{2M}L_3 .$$

Sind $\varphi_{nlm} = \varphi_{nl}Y_{lm}$ die Eigenfunktionen im Fall $B = 0$ mit Eigenwerten E_{nl} und Drehimpulsquantenzahlen l und m , so besitzt H dieselben Eigenfunktionen mit Eigenwerten

$$E_{nlm} = E_{nl} - \frac{eB}{2M}m$$

Die $2l + 1$ fache Entartung der Energieniveaus E_{nl} wird also durch das Einschalten des Magnetfeldes aufgehoben. Dies erklärt die Bezeichnung von m als magnetische Quantenzahl. Die Aufspaltung der Niveaus im Magnetfeld nennt man den Zeeman-Effekt. $\frac{eB}{2M}$ wird Larmorfrequenz genannt.

2. Der Spin und die Pauligleichung

Im Stern-Gerlach-Versuch lässt man Teilchen (z.B. Elektronen) in einem inhomogenen Magnetfeld laufen und beobachtet eine Aufspaltung des Teilchenstrahls (beim Elektron in 2 Teilstrahlen). Die unterschiedliche Ablenkung im inhomogenen Magnetfeld erklärt man durch ein magnetisches Moment der Teilchen, das offenbar beim Elektron nur zwei verschiedene Werte annehmen kann.

Wenn ein klassischer homogener starrer Körper mit Masse M und Ladung e rotiert, mit Drehimpuls \mathbf{S} , so fließt ein Kreisstrom mit dem magnetischen Moment

$$\vec{\mu} = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} (\mathbf{x} \times \mathbf{j}) = \frac{e}{2M} \mathbf{S} ,$$

dieses liefert einen Beitrag von $-\vec{\mu} \cdot \mathbf{B}$ zur Energie. Wir wollen jetzt auch quantenmechanischen Teilchen einen Spin \mathbf{S} zuordnen. \mathbf{S} soll die physikalische Bedeutung eines Eigendrehimpulses haben. Insbesondere sollen die Komponenten von \mathbf{S} selbstadjungiert sein und die Drehimpulsvertauschungsrelationen

$$[S_j, S_k] = i \sum_l \varepsilon_{jkl} S_l$$

erfüllen. Anders als der Bahndrehimpuls \mathbf{L} soll \mathbf{S} aber mit \mathbf{x} und \mathbf{p} vertauschen. Ohne diese Eigenschaft würde sich der Spin auch in Experimenten ohne Magnetfeld bemerkbar machen.

Mit dem Spin verbunden ist ein magnetisches Moment

$$\vec{\mu} = g \frac{e}{2M} \mathbf{S} ,$$

das als Zusatzterm im Hamiltonoperator auftritt,

$$H' = -\vec{\mu} \cdot \mathbf{B} .$$

Der gyromagnetische Faktor g ist in der klassischen Physik gleich 1. Aus der Diracgleichung ergibt sich $g = 2$. Experimentell gilt für Elektronen

$$g = 2,0023192.. ,$$

dieser Wert kann mit großer Genauigkeit aus der Quantenelektrodynamik berechnet werden.

Aus der Analyse der Vertauschungsrelationen des Drehimpulses wissen wir, dass die möglichen Eigenwerte von $|\mathbf{S}|^2$ durch $s(s+1)$ gegeben sind, mit $s = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots$, und dass $-s, -s+1, \dots, s-1, s$ die möglichen Eigenwerte von S_3 bei gegebenem s sind. Die beobachtete Aufspaltung in 2 Teilstrahlen bedeutet daher, dass $s = \frac{1}{2}$ für Elektronen gilt.

Zur Beschreibung von Teilchen mit Spin s benutzen wir $(2s+1)$ -komponentige Wellenfunktionen. Die Spinoperatoren wirken als $(2s+1)$ -reihige Matrizen (vgl. Aufgabe 25) ortsunabhängig auf die

Komponenten der Wellenfunktion. Im Fall des Elektrons wählt man

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2}\vec{\sigma}, \quad \vec{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$$

mit den Paulimatrizen (vgl. Abschnitt V.1)

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

Diese Matrizen sind hermitesch und erfüllen die angegebenen Vertauschungsrelationen.

Der Hilbertraum der Zustandsvektoren ist für ein Teilchen mit Spin s

$$\mathfrak{H} = L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^{2s+1})$$

mit dem Skalarprodukt

$$(\Phi, \Psi) = \int d^3\mathbf{x} \sum_{m=-s}^s \overline{\Phi_m(\mathbf{x})} \Psi_m(\mathbf{x}).$$

Observable in \mathfrak{H} sind $(2s + 1)$ -reihige Matrizen von Operatoren in $L^2(\mathbb{R}^3)$

$$(A\Phi)_m(\mathbf{x}) = \sum_{m'} (A_{mm'}) \Phi_{m'}(\mathbf{x}).$$

Z. B. ist der oben angegebene Zusatzterm im Hamiltonoperator

$$H' = -\frac{ge}{4M} \begin{pmatrix} B_3 & B_1 - iB_2 \\ B_1 + iB_2 & -B_3 \end{pmatrix}.$$

Die Schrödingergleichung mit diesem Zusatzterm nennt man die Pauligleichung.

Wir wollen zunächst die Bewegung ansonsten kräftefreier Elektronen in einem konstanten Magnetfeld \mathbf{B} betrachten. Am bequemsten macht man dies im Heisenbergbild. Für den kinetischen Impuls gilt (siehe Abschnitt 1)

$$\dot{\vec{\pi}} = \pi \times \vec{\omega}, \quad \vec{\omega} = \frac{e\mathbf{B}}{M}.$$

Für den Spin findet man

$$\dot{\mathbf{S}} = \frac{g}{2} \mathbf{S} \times \vec{\omega}.$$

Der Spin rotiert also wie der kinetische Impuls um die Richtung des Magnetfelds; wegen $g \approx 2$ ist die Frequenz nahezu die Zyklotronfrequenz. Abweichungen von $g = 2$ bemerkt man z.B. in der Helizität $h = \mathbf{S} \cdot \vec{\pi} / |\vec{\pi}|$. Man findet

$$\ddot{h} = -|\vec{\omega}|^2 \left(\frac{g}{2} - 1\right)^2 (h - h_0)$$

mit $h_0 = (\vec{\omega} \cdot \vec{\pi})(\vec{\omega} \cdot \mathbf{S}) / |\vec{\omega}|^2 = \text{const.}$ Die Helizität oszilliert also mit der Frequenz $\frac{eB}{M} \left| \frac{g}{2} - 1 \right|$.

Wir kommen jetzt zur Feinstruktur der Atomspektren, die stark vom Spin beeinflusst wird. Die Feinstruktur war schon im Rahmen der Bohr-Sommerfeldschen Quantentheorie durch relativistische Korrekturen erklärt worden. Man darf daher in der nichtrelativistischen Quantenmechanik keine konsistente Beschreibung erwarten. Es gelingt jedoch, die damit verbundenen Korrekturen quantitativ richtig zu berechnen.

Betrachtet man das Elektron als ein klassisches geladenes Teilchen, das sich im elektrischen Feld \mathbf{E} mit der Geschwindigkeit \mathbf{v} bewegt, so spürt es in seinem Ruhesystem ein magnetisches Feld ($c = 1$)

$$\mathbf{B} = -\mathbf{v} \times \mathbf{E} .$$

Dieses magnetische Feld wirkt auf das magnetische Moment des Elektrons. In einem statischen Zentralfeld

$$\mathbf{E} = -\text{grad } \Phi = -\frac{\mathbf{x} \, d\Phi}{r \, dr}$$

ergibt sich

$$\mathbf{B} = \mathbf{v} \times \mathbf{x} \frac{1}{r} \frac{d\Phi}{dr} = -\frac{1}{M} \mathbf{L} \frac{1}{r} \frac{d\Phi}{dr} .$$

Tatsächlich findet man, dass ein Beitrag zur Feinstruktur durch den folgenden Zusatzterm im Hamiltonoperator beschrieben werden kann (mit $U = e\Phi$):

$$H_{\text{Spin-Bahn}} = \frac{1}{2M} \vec{\mu} \cdot \mathbf{L} \frac{1}{r} \frac{d\Phi}{dr} = \frac{g}{4M^2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} .$$

Dieser Zusatzterm ist nur halb so groß wie nach dem klassischen Argument erwartet. Er kann aus der Diracgleichung abgeleitet werden. Zur korrekten Berechnung müssen noch zwei weitere relativistische Effekte berücksichtigt werden. Der eine ergibt sich aus der relativistischen Formel für die kinetische Energie. Für $0 < p \ll M$ gilt

$$\frac{1}{M} \sqrt{p^2 + M^2} = \sqrt{1 + \left(\frac{p}{M}\right)^2} = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{p}{M}\right)^2 - \frac{1}{8} \left(\frac{p}{M}\right)^4 + O\left(\left(\frac{p}{M}\right)^6\right) .$$

Daher findet man den Zusatzterm

$$H_{\text{rel}} = -\frac{|\mathbf{p}|^4}{8M^3} .$$

Der andere Zusatzterm rührt von der sogenannten Zitterbewegung her. Ursache ist die Existenz von Lösungen negativer Energie der Diracgleichung. Sie führt dazu, dass der Ort eines Elektrons nur bis auf die Comptonwellenlänge $1/M$ wohl bestimmt ist. Daher wirkt auf das Elektron nur der Mittelwert des Coulombfeldes über eine Kugel mit Radius $\approx \frac{1}{M}$. Es gilt

$$\begin{aligned} \overline{U}(\mathbf{x}) &\approx U(\mathbf{x}) + \text{grad } U(\mathbf{x}) \cdot \overline{\delta \mathbf{x}} + \frac{1}{2} \frac{\partial_i \partial_j U}{\partial x_i \partial x_j}(\mathbf{x}) \overline{\delta x_i \delta x_j} \\ &= U(\mathbf{x}) + \frac{1}{6} \Delta U(\mathbf{x}) \overline{|\delta \mathbf{x}|^2} \approx U(\mathbf{x}) + \frac{1}{6M^2} \Delta U(\mathbf{x}) . \end{aligned}$$

Der richtige Zusatzterm (der sogenannte Darwinterm) unterscheidet sich von diesem Term um einen Faktor. Er ist

$$H_{\text{Darwin}} = \frac{1}{8M^2} \Delta U .$$

Man berücksichtigt diese Terme, indem man ihre Erwartungswerte in den Eigenzuständen des nichtrelativistischen Problems berechnet. Dies ist der erste Schritt einer systematischen Näherungsmethode, der zeitunabhängigen Störungstheorie, die wir im nächsten Semester genauer besprechen wollen. Leider sind die Voraussetzungen dieser Methode in unserem Beispiel nicht erfüllt, sodass die Berechnung höherer Ordnungen keinen Sinn macht. Die unterste Ordnung gibt allerdings bereits eine recht gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Bei der Berechnung des Spin-Bahn-Terms muss man berücksichtigen, dass die Energieeigenwerte im allgemeinen entartet sind. Daher studiert man zu einem Eigenwert E die Matrix

$$A_{ik} = (\Phi_i, H_{\text{Spin-Bahn}} \Phi_k)$$

mit einer Orthonormalbasis von Eigenfunktionen des ungestörten Hamiltonoperators zum Eigenwert E . Die Eigenwerte von A sind dann die gewünschten Korrekturen zu E .

Wir berechnen jetzt das Spektrum von $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ auf einem Raum mit Bahndrehimpuls l und Spin s . Da die Komponenten von S mit denen von L vertauschen, erfüllen auch die Komponenten des Gesamtdrehimpulses $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ die Drehimpulsvertauschungsrelationen. Ist j die Drehimpulsquantenzahl von \mathbf{J} , so gilt

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2}(|\mathbf{J}|^2 - |\mathbf{L}|^2 - |\mathbf{S}|^2) = \frac{1}{2}(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) .$$

Daher reicht es aus, die Werte zu bestimmen, die j bei vorgegebenem l und s annehmen kann.

Die möglichen Eigenwerte von $J_3 = L_3 + S_3$ sind

$$j_3 = l_3 + s_3 , \quad l_3 = -l, -l+1, \dots, l , \quad s_3 = -s, -s+1, \dots, s ,$$

also kann j_3 die Werte $-(l+s), -(l+s)+1, \dots, l+s$ annehmen. Ordnet man die Eigenwerte von L_3 und S_3 in einem Rechteck an

$$\begin{array}{cccc} (-l, -s) & (-l, -s+1) & (-l, -s+2) & \dots \\ (-l+1, -s) & (-l+1, -s+1) & \dots & \dots \\ (-l+2, -s) & (-l+2, -s+1) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{array}$$

so erkennt man, dass der Entartungsgrad von j_3 von 1 bei $l+s$ um jeweils 1 bis zum Maximalwert $\min(2l+1, 2s+1)$ bei $j_3 = |l-s|$ ansteigt, danach konstant bleibt bis $j_3 = -|l-s|$ und anschließend um jeweils 1 sinkt bis zum Wert 1 bei $j_3 = -(l+s)$. Daraus entnehmen wir, dass j die Werte $l+s, l+s-1, \dots, |l-s|$ annehmen kann.

Für $s = 1/2$ besitzt daher $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ die Eigenwerte $l/2$ und (nur für $l \neq 0$) $-(l+1)/2$. Beim anziehenden Coulombpotential ist $U' > 0$, daher werden die Niveaus mit dem größeren Wert von j angehoben. Z.B. spaltet das Niveau mit der Hauptquantenzahl $n+l+1=2$ des Wasserstoffatoms in 3 Niveaus auf mit

$$E(^2p_{1/2}) < E(^2s_{1/2}) = E_2 < E(^2p_{3/2}) .$$

Hierbei wurde die spektroskopische Notation $^{n+l+1}l_j$ verwendet, wobei l statt mit $0, 1, 2, \dots$ mit s, p, d, \dots bezeichnet wird.

Durch Hinzunahme der anderen Korrekturen wird die Aufspaltung zwischen den Zuständen $^2p_{1/2}$ und $^2s_{1/2}$ wieder aufgehoben. Dies ist auch bei der exakten Lösung der Diracgleichung der Fall. Experimentell sieht man aber eine sehr kleine Aufspaltung (Lamb-Shift), die sich in der Quantenelektrodynamik berechnen läßt.

Die Größenordnung der relativistischen Korrekturen ist bestimmt durch das Verhältnis zwischen Bindungsenergie und relativistischer Ruheenergie,

$$E_0/M = 1/2M^2a^2 = A^2/2$$

mit $|A| = e^2/4\pi(\varepsilon_0\hbar c) \equiv \alpha \approx 1/137$ für das Elektron. Man nennt α die Feinstrukturkonstante. Die relativistischen Korrekturen $\Delta E/E_0$ sind von der Größenordnung α^2 .

Der Spin führt auch zu einem etwas komplizierteren Verhalten der Atomspektren bei Einschaltung eines konstanten Magnetfelds. Wie vorher ersetzen wir die Zusatzterme durch Operatoren auf dem Raum der Eigenvektoren des ungestörten Hamiltonoperators zu einem bestimmten Energieeigenwert. Der durch das Magnetfeld verursachte Zusatzterm

$$H_{\text{magn}} = -\frac{eB}{2M}(\mathbf{L} + g\mathbf{S})$$

vertauscht nicht mit dem Spin-Bahn-Term. Beide vertauschen aber mit $|\mathbf{L}|^2$ und J_3 . Es gilt

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2}(L_-S_+ + L_+S_-) + J_3S_3 - \frac{1}{4} .$$

Ist Φ_{lms_3} ein gemeinsamer Eigenvektor dieser beiden Operatoren und von S_3 zu Eigenwerten $l(l+1)$, m bzw. s_3 , so ist er im Fall $|m| = l + \frac{1}{2}$ auch ein Eigenvektor von $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ mit Eigenwert $l/2$. Für $|m| \neq l + \frac{1}{2}$ ist

$$(L_-S_+ + L_+S_-)\Phi_{lms_3}$$

ein Eigenvektor von S_3 mit Eigenwert $-s_3$ und Norm

$$\frac{1}{2}\sqrt{l(l+1) - m^2 + \frac{1}{4}} .$$

Auf dem von den beiden Vektoren aufgespannten Raum hat der Störterm daher die Form einer 2×2 -Matrix

$$H' = \alpha \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \beta (J_3 + (g - 1)S_3)$$

$$= -\frac{\alpha}{4} + \beta m + \frac{\alpha}{4} \sqrt{l(l+1) - m^2} + \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + (\alpha m + \beta(g-1))S_3 .$$

Die Eigenwerte lassen sich leicht als Funktionen von α und β bestimmen. Interessant sind die beiden Grenzfälle $\beta \ll \alpha$ und $\beta \gg \alpha$. Im ersten Fall (kleine Magnetfelder) überwiegt die Spin-Bahn-Kopplung. Niveaus mit $j = l \pm \frac{1}{2}$ spalten in $2j + 1$ Niveaus auf mit Abstand $\Delta E = \frac{eB}{2M} (1 \pm \frac{g-1}{2l+1})$, im Unterschied zum (normalen) Zeemaneffekt ist die Aufspaltung also abhängig von l (anomaler Zeemaneffekt). Im zweiten Fall (große Magnetfelder) findet man die Korrekturen $\Delta E = \frac{eB}{2M} (m \pm \frac{g-1}{2})$; wegen $g \approx 2$ ergibt sich der normale Zeemaneffekt.

KAPITEL VII

Der Zustandsraum der Quantenmechanik

1. Zum Dirac-Formalismus

Wir haben bisher Operatoren betrachtet, die einen Hilbertraum in sich abbilden. Eine natürliche Verallgemeinerung sind Operatoren, die einen Hilbertraum auf einen anderen abbilden. Das einfachste Beispiel sind Operatoren $A : \mathbb{C} \rightarrow \mathfrak{H}$. Diese sind durch ihre Wirkung auf 1 festgelegt,

$$Aa = a\Phi$$

mit $\Phi = A1$. Man kann diese Operatoren daher mit den Vektoren des Hilbertraums identifizieren. Nach Dirac ordnet man jedem Vektor $\Phi \in \mathfrak{H}$ die Abbildung

$$|\Phi\rangle : \begin{cases} \mathbb{C} & \rightarrow & \mathfrak{H} \\ a & \mapsto & a\Phi \end{cases}$$

zu. $|\Phi\rangle$ nennt man einen ket-Vektor. Mit Hilfe des Skalarprodukts kann man auch Abbildungen

$$\langle\Phi| : \begin{cases} \mathfrak{H} & \rightarrow & \mathbb{C} \\ \Psi & \mapsto & (\Phi, \Psi) \end{cases}$$

eingeführen. Diese Abbildungen nennt man bra-Vektoren. Sie liegen offenbar im Dualraum des Hilbertraums; die Zuordnung $\Phi \mapsto \langle\Phi|$ ist eine (antilineare) Identifikation von \mathfrak{H} mit seinem Dualraum. Hintereinanderausführung von ket- und bra-Vektoren

$$\langle\Phi|\Psi\rangle a = (\Phi, \Psi)a$$

liefert das „bracket“ $\langle\Phi|\Psi\rangle = (\Phi, \Psi)$ (aufgefasst als Operator in \mathbb{C}). In diesem Formalismus lassen sich also Skalarprodukte als Produkte von Operatoren verstehen. Insbesondere können wir Matrixelemente eines Operators in \mathfrak{H} als Produkt dreier Operatoren auffassen,

$$(\Phi, A\Psi) = \langle\Phi|A|\Psi\rangle .$$

Multipliziert man bra- und ket-Vektoren in umgekehrter Reihenfolge, so erhält man Operatoren in \mathfrak{H} . Man kann beliebige Operatoren als Summen dieser elementaren Operatoren darstellen. Sei $(\Phi_i)_{i \in \mathbb{N}}$ eine Orthonormalbasis von \mathfrak{H} . Dann gilt

$$A = \sum_{i \in \mathbb{N}} |A\Phi_i\rangle \langle\Phi_i| .$$

Insbesondere gilt für den 1-Operator

$$\mathbf{1} = \sum_{i \in \mathbb{N}} |\Phi_i\rangle \langle \Phi_i|$$

für eine beliebige Orthonormalbasis von \mathfrak{H} . Die Formel für die Beziehung zwischen dem Skalarprodukt zweier Vektoren und ihren Entwicklungskoeffizienten bezüglich einer Orthonormalbasis wird im Dirac-Formalismus zu einer offensichtlichen Identität,

$$(\Phi, \Psi) = \langle \Phi | \mathbf{1} | \Psi \rangle = \sum \langle \Phi | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | \Psi \rangle = \sum \overline{(\Phi_i, \Phi)} (\Phi_i, \Psi) .$$

Oft ist auch die Bezeichnung $|a_1, \dots, a_n\rangle$ für einen gemeinsamen Eigenvektor der Observablen A_1, \dots, A_n bequem. Eine Verallgemeinerung auf schwache Eigenvektoren kann wie in Kapitel IV erfolgen. Etwas Vorsicht ist bei diesen Manipulationen geboten, wenn unendliche Summen oder Integrale auftreten. Keinesfalls macht der Dirac-Formalismus Konvergenzfragen überflüssig.

2. Zustandsgemische

Betrachten wir als Beispiel eine Wellenfunktion $\varphi \in L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^2)$, die ein Teilchen mit Spin 1/2 beschreibt. Wenn wir auf Messungen des Spins verzichten, so sind alle Observablen von der Form

$$\begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & A \end{pmatrix}$$

mit Operatoren A in $L^2(\mathbb{R}^3)$. Der Erwartungswert in dem durch φ beschriebenen Zustand ist

$$\langle A \rangle = (\varphi_1, A\varphi_1) + (\varphi_2, A\varphi_2)$$

mit $\varphi = \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$ und $\|\varphi\|^2 = \|\varphi_1\|^2 + \|\varphi_2\|^2 = 1$. Es gibt i.a. kein $\psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$, das für alle Observablen A dieselben Erwartungswerte liefert. Denn sei $\psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$ mit

$$(\psi, A\psi) = \langle A \rangle$$

für alle A . Dann ist $\|\psi\|^2 = (\psi, \mathbf{1}\psi) = \langle \mathbf{1} \rangle = 1$. Mit $A = |\psi\rangle \langle \psi|$ gilt

$$1 = (\psi, |\psi\rangle \langle \psi| \psi) = \langle \psi | \psi \rangle = |(\varphi_1, \psi)|^2 + |(\varphi_2, \psi)|^2 .$$

Wegen $|(\varphi_i, \psi)|^2 \leq \|\varphi_i\|^2$ und $\|\varphi_1\|^2 + \|\varphi_2\|^2 = 1$ folgt

$$|(\varphi_i, \psi)|^2 = \|\varphi_i\|^2, \quad i = 1, 2 .$$

Dies ist aber nur möglich, wenn $\psi = \lambda_i \varphi_i$ ist mit $\lambda_i \in \mathbb{C}$, d.h. wenn φ_1 und φ_2 linear abhängig sind.

Zustände, die sich nicht durch eine einzige Wellenfunktion beschreiben lassen, nennt man Gemische. Gemische treten typischer Weise immer auf, wenn Freiheitsgrade unbeobachtet bleiben oder durch die

Präparationsbedingungen nicht fixiert sind, siehe die Formulierung „so weit wie möglich“ in Postulat 1, Abschnitt IV.3.

Sind die Observablen eines Quantensystems die selbstadjungierten Operatoren eines Hilbertraums \mathfrak{H} , so sind die allgemeinsten Zustände (charakterisiert durch die Erwartungswerte von Observablen)

$$\langle A \rangle = \sum_i (\varphi_i, A\varphi_i)$$

mit abzählbar vielen Vektoren $\varphi_i \in \mathfrak{H}$, die die Normierungsbedingung $\sum_i \|\varphi_i\|^2 = 1$ erfüllen. Die Vektoren φ_i müssen keineswegs paarweise orthogonal sein.

Die Zustände bilden eine konvexe Menge; sind $\langle \cdot \rangle_1$ und $\langle \cdot \rangle_2$ Zustände, so kann man ihre Mischungen

$$\langle A \rangle = \lambda \langle A \rangle_1 + (1 - \lambda) \langle A \rangle_2, \quad \lambda \in (0, 1)$$

betrachten. Experimentell kann man eine Mischung durch die inkohärente Überlagerung zweier Teilchenstrahlen realisieren, wobei der Parameter λ den relativen Anteil des 1. Strahls bezeichnet.

Mathematisch bequem ist die Beschreibung von Zuständen durch sogenannte Dichtematrizen. Sei (φ_i) ein System von Vektoren, das einen Zustand beschreibt. Dann definieren wir die zugehörige Dichtematrix als den Operator

$$\rho = \sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|. \quad (90)$$

ρ ist ein positiver Operator

$$(\psi, \rho\psi) \geq 0 \quad \forall \psi \in \mathfrak{H}$$

und erfüllt die folgende Normierungsbedingung

$$\text{Tr}(\rho) = 1.$$

Hierbei ist die Spur eines positiven Hilbertraumoperators durch

$$\text{Tr}(A) = \sum_i (\chi_i, A\chi_i)$$

definiert, mit einer (beliebigen) Orthonormalbasis (χ_i) . Es gilt

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_i (\varphi_i, A\varphi_i) = \sum_i \sum_j \langle\varphi_i|A|\chi_j\rangle\langle\chi_j|\varphi_i\rangle \\ &= \sum_j \langle\chi_j, \sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|A\chi_j\rangle = \text{Tr}(\rho A). \end{aligned}$$

Jede Dichtematrix, d.h. jeder positive Operator mit Spur 1, lässt sich in der Form (90) darstellen, z.B. als

$$\rho = \sum_i \lambda_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i|$$

mit den normierten Eigenvektoren ψ_i und zugehörigen Eigenwerten $\lambda_i \geq 0$. Aus der Bedingung an die Spur von ρ folgt $\sum_i \lambda_i = 1$.

Ein Zustand, der nicht als Gemisch verschiedener Zustände darstellbar ist, heißt rein. Die zugehörigen Dichtematrizen sind von der Form $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ mit einem Einheitsvektor ψ . Es sind also Projektoren auf einen eindimensionalen Teilraum.

Wesentlich für die Struktur der Quantenmechanik ist die Tatsache, dass die Zerlegung eines Zustands in reine Komponenten nicht eindeutig ist. Wir wollen uns dies am Beispiel eines Spin- $\frac{1}{2}$ -Freiheitsgrades klarmachen.

Die positiven 2×2 -Matrizen mit Spur 1 sind

$$\rho = \frac{1}{2}(1 + \mathbf{n} \cdot \vec{\sigma}) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + n_3 & n_1 - in_2 \\ n_1 + in_2 & 1 - n_3 \end{pmatrix}$$

mit $\mathbf{n} \in \mathbb{R}^3$, $|\mathbf{n}| \leq 1$. Die möglichen Zustände werden also durch Punkte der Einheitskugel $B^3 \subset \mathbb{R}^3$ parametrisiert. Zustandsmischungen entsprechen konvexen Kombinationen in der Kugel. Eine besondere Rolle spielen die Randpunkte \mathbf{n} mit $|\mathbf{n}| = 1$. Diese lassen sich offenbar nicht in eine konvexe Kombination anderer Punkte der Kugel zerlegen, sind also rein. Die Determinante der zugehörigen Dichtematrix verschwindet, daher hat ρ die Eigenwerte 1 und 0, ist also ein Projektor, d.h. die Dichtematrix ist von der Form $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ mit $\psi \in \mathbb{C}^2$, $\|\psi\|^2 = 1$. Punkte im Innern der Kugel aber lassen sich in vielfältiger Weise als konvexe Kombination von Randpunkten darstellen. Unter diesen Darstellungen gibt es für $\mathbf{n} \neq 0$ eine ausgezeichnete,

$$\mathbf{n} = \frac{1 + |\mathbf{n}|}{2} \frac{\mathbf{n}}{|\mathbf{n}|} + \frac{1 - |\mathbf{n}|}{2} \frac{-\mathbf{n}}{|\mathbf{n}|}.$$

Diese entspricht der Spektralzerlegung der Dichtematrix.

3. EPR-Paradoxon und Bellsche Ungleichungen

Bei der Interpretation der Quantenmechanik sind wir davon ausgegangen, dass ein quantenmechanisches System keine Eigenschaften wie Ort, Impuls etc. besitzt, sondern dass die Observablen erst bei Eingriff durch ein Messgerät bestimmte Werte annehmen. Diese heute weithin akzeptierte Auffassung ist oft kritisiert worden. Man hat den Standpunkt vertreten, dass ein einzelnes System sehr wohl objektive Eigenschaften hat, die aber (grundsätzlich oder wegen unvollkommener Messtechnik) nicht gemessen werden können. Die tatsächlichen Messergebnisse hängen dann noch von diesen „verborgenen Variablen“ ab; solange wir diese nicht kennen, bleiben uns nur statistische Aussagen als Mittelwerte über die verborgenen Parameter. In einer berühmten Arbeit haben Einstein, Podolsky und Rosen (EPR) (1935) diesen Standpunkt vertreten. Ihr Argument beruht auf einer Analyse des folgenden Gedankenexperiments.

Wir betrachten den Zerfall eines Spin-0-Teilchens in zwei Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen, z.B. $\pi_0 \rightarrow e_+e_-$. Bei den entstehenden Teilchen wird anschließend die Komponente des Spins in Richtung \mathbf{e} bzw. \mathbf{f} bestimmt. Für $\mathbf{e} = \mathbf{f}$ erwarten wir wegen der Erhaltung des Drehimpulses, dass immer dann, wenn wir den Spin des 1. Teilchens in Richtung \mathbf{e} finden, der Spin des 2. Teilchens entgegengesetzt ist. Dieses Ergebnis ist unabhängig davon, wie wir die Richtung \mathbf{e} wählen.

EPR betrachten dieses Experiment als Beweis dafür, dass der Wert der Komponente des Spins in \mathbf{e} -Richtung nicht erst durch die Messung festgelegt wird; schließt man aus, dass die Messung des 1. Teilchens das 2. beeinflusst (bei geeigneter Anordnung ist dies eine Konsequenz der Einstein-Kausalität), so hat diese Komponente unabhängig von der Messung am 2. Teilchen einen wohldefinierten Wert; die Messung dient lediglich dazu (wie in der klassischen Physik), diesen Wert festzustellen. Nach dieser Argumentation sind die Werte der Komponenten des Spins in allen Richtungen die verborgenen Parameter.

Wir wollen dieses Experiment zunächst im Rahmen der Quantenmechanik diskutieren. Seien \mathbf{S}_1 und \mathbf{S}_2 die Spinoperatoren der beiden Teilchen. Diese Operatoren sollen miteinander vertauschen. $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ ist der Gesamtspin des Systems. Der Operator, der die \mathbf{e} -Komponente von \mathbf{S}_i misst, ist $\mathbf{e} \cdot \mathbf{S}_i$. Für Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen gilt

$$(\mathbf{a} \cdot \mathbf{S}_i)^2 = \frac{1}{4} |\mathbf{a}|^2$$

und damit aus der Polarisationsidentität

$$(\mathbf{a} \cdot \mathbf{S}_i)(\mathbf{b} \cdot \mathbf{S}_i) + (\mathbf{b} \cdot \mathbf{S}_i)(\mathbf{a} \cdot \mathbf{S}_i) = \frac{1}{2}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) .$$

Sei nun χ ein normierter Eigenvektor von $|\mathbf{S}|^2$ mit Eigenwert 0. Dann gilt

$$(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)\chi = 0 . \quad (91)$$

Wir berechnen jetzt in diesem Zustand die Korrelationen zwischen der \mathbf{e} -Komponente des 1. und der \mathbf{f} -Komponente des 2. Spins. Sei

$$E(\mathbf{e}, \mathbf{f}) = 4(\mathbf{e} \cdot \mathbf{S}_1)(\mathbf{f} \cdot \mathbf{S}_2)$$

Es gilt mit (91)

$$\begin{aligned} \langle E(\mathbf{e}, \mathbf{f}) \rangle &= 4(\chi, (\mathbf{e} \cdot \mathbf{S}_1)(\mathbf{f} \cdot \mathbf{S}_2)\chi) \\ &= 2((\mathbf{e} \cdot \mathbf{S}_1)\chi, (\mathbf{f} \cdot \mathbf{S}_2)\chi) + 2((\mathbf{f} \cdot \mathbf{S}_2)\chi, (\mathbf{e} \cdot \mathbf{S}_1)\chi) \\ &= -2(\chi, ((\mathbf{e} \cdot \mathbf{S}_1)(\mathbf{f} \cdot \mathbf{S}_1) + (\mathbf{f} \cdot \mathbf{S}_1)(\mathbf{e} \cdot \mathbf{S}_1))\chi) \\ &= -\mathbf{e} \cdot \mathbf{f} . \end{aligned}$$

Wählen wir insbesondere $\mathbf{e} = \mathbf{f}$, so erhalten wir das erwartete Resultat, dass die Spinrichtungen immer entgegengesetzt sind.

Wir wollen jetzt die Hypothese testen, dass jedes Teilchen, unabhängig davon, ob man misst oder nicht, bezüglich jeder Richtung

\mathbf{e} einen bestimmten Wert $v(\mathbf{e}) = \pm 1$ der mit 2 multiplizierten Komponente des Spins besitzt. Messen können wir $v(\mathbf{e})$ allerdings immer nur für einen Wert von \mathbf{e} . Die Werte von v für die anderen Richtungen sind die verborgenen Variablen.

Der Mittelwert von $E(\mathbf{e}, \mathbf{f})$ bei N Versuchen ergibt sich dann zu

$$E(\mathbf{e}, \mathbf{f}) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N v_n^{(1)}(\mathbf{e}) v_n^{(2)}(\mathbf{f}) ,$$

wenn $v_n^{(i)}(\mathbf{e})$ der Wert von $2\mathbf{e} \cdot \mathbf{S}_i$ beim n -ten Versuch ist.

Bell hat nun entdeckt, dass aus dieser Hypothese die folgende Ungleichung folgt (Bellsche Ungleichung):

$$|\langle E(\mathbf{e}, \mathbf{f}) + E(\mathbf{e}, \mathbf{g}) + E(\mathbf{h}, \mathbf{f}) - E(\mathbf{h}, \mathbf{g}) \rangle| \leq 2 \quad (92)$$

für alle Einheitsvektoren $\mathbf{e}, \mathbf{f}, \mathbf{g}, \mathbf{h}$. Denn für jedes n gilt

$$v_n^{(1)}(\mathbf{e})(v_n^{(2)}(\mathbf{f}) + v_n^{(2)}(\mathbf{g})) + v_n^{(1)}(\mathbf{h})(v_n^{(2)}(\mathbf{f}) - v_n^{(2)}(\mathbf{g})) = \pm 2 ,$$

da immer eine Klammer verschwindet und die andere den Wert ± 2 hat. Mittelung über n ergibt dann die Bellsche Ungleichung.

In der Quantenmechanik ist diese Ungleichung verletzt. Man findet

$$\begin{aligned} & |\langle E(\mathbf{e}, \mathbf{f}) + E(\mathbf{e}, \mathbf{g}) + E(\mathbf{h}, \mathbf{f}) - E(\mathbf{h}, \mathbf{g}) \rangle| \\ &= |\mathbf{e} \cdot (\mathbf{f} + \mathbf{g}) + \mathbf{h} \cdot (\mathbf{f} - \mathbf{g})| \leq |\mathbf{f} + \mathbf{g}| + |\mathbf{f} - \mathbf{g}| \\ &= 2(\cos \frac{\varphi}{2} + \sin \frac{\varphi}{2}) = 2\sqrt{2} \sin(\frac{\varphi}{2} + \frac{\pi}{4}) \leq 2\sqrt{2} \end{aligned}$$

mit $\cos \varphi = |\mathbf{f} \cdot \mathbf{g}|$, $\varphi \in [0, \pi)$. Für eine geeignete Wahl der Einheitsvektoren ($\mathbf{f} \perp \mathbf{g}$, $\mathbf{e} \parallel \mathbf{f} + \mathbf{g}$, $\mathbf{h} \parallel \mathbf{f} - \mathbf{g}$) gilt in dieser Ungleichung sogar das Gleichheitszeichen.

Experimentell konnte nachgewiesen werden, dass die Bellschen Ungleichungen verletzt sind und dass die quantenmechanischen Vorhersagen gelten. Die Hypothese, dass die Observablen quantenmechanischer Systeme sich auf objektive Eigenschaften der Systeme beziehen, muss daher aufgegeben werden (ein wenig überzeugender Ausweg ist die Postulierung nichtlokaler Wechselwirkungen zwischen den räumlich getrennten Teilchen). Es bleibt das Problem, in wie weit physikalische Systeme unabhängig vom Beobachter sind. Dieses Problem wird auch 75 Jahre nach der Entdeckung der Quantenmechanik noch heiß diskutiert.

KAPITEL VIII

Störungstheorie

1. Zeitunabhängige Störungstheorie

Die Eigenwertgleichung

$$H\psi = E\psi$$

lässt sich nur in wenigen, zum Glück physikalisch relevanten Fällen explizit lösen. Wir untersuchen jetzt den Fall, dass sich der hermitesche Operator H nur wenig (in einem zu präzisierenden Sinn) von einem selbstadjungierten Operator H_0 unterscheidet, für den eine Lösung

$$H_0\psi_0 = E_0\psi_0$$

der Eigenwertgleichung bekannt ist. Eine approximative Lösung versucht man dann in der folgenden Weise zu erhalten.

Man wählt zunächst eine interpolierende 1-parametrische Familie $H(\lambda)$ von hermiteschen Operatoren mit $H(1) = H$ und $H(0) = H_0$, z. B.

$$H(\lambda) = \lambda H + (1 - \lambda)H_0 . \quad (93)$$

Man betrachtet dann die Eigenwertgleichungen

$$H(\lambda)\psi(\lambda) = E(\lambda)\psi(\lambda) \quad (94)$$

mit $\psi(0) = \psi_0$ und $E(0) = E_0$. Wir suchen jetzt (unendlich oft) differenzierbare Funktionen $\psi(\lambda)$ und $E(\lambda)$, die die Gleichung (94) erfüllen. Dabei setzen wir voraus, dass $H(\lambda)$ in einem geeigneten Sinne unendlich oft differenzierbar ist.

Bei der Wahl der Eigenvektoren ist ein Faktor unbestimmt. Wir wählen ihn so, dass die Normierungsbedingung

$$(\psi_0, \psi(\lambda)) = 1 \quad (95)$$

für alle λ gilt. Dies ist sicher möglich für $\lambda = 0$ und dann wegen der Stetigkeit von $\psi(\lambda)$ auf jeden Fall für genügend kleine λ . Aus (95) folgt, dass alle Ableitungen $\psi^{(n)}(0)$ von $\psi(\lambda)$ bei $\lambda = 0$, $n \in \mathbb{N}$, orthogonal zu ψ_0 sind.

Wir bilden zunächst das Skalarprodukt beider Seiten der Eigenwertgleichung (94) mit ψ_0 und erhalten mit Hilfe der Normierungsbedingung (95)

$$(\psi_0, H(\lambda)\psi(\lambda)) = E(\lambda) . \quad (96)$$

Die Ableitung bei $\lambda = 0$ ergibt für die linke Seite

$$(\psi_0, H'(0)\psi_0 + H_0\psi'(0)) = (\psi_0, H'(0)\psi_0) = \langle H'(0) \rangle_{\psi_0} \quad (97)$$

und wir erhalten in 1. Ordnung in λ für den gestörten Eigenwert die Formel

$$E(\lambda) \approx E_0 + \lambda \langle H'(0) \rangle . \quad (98)$$

Wir wählen jetzt einen Vektor φ im orthogonalen Komplement von ψ_0 und bilden das Skalarprodukt beider Seiten der Eigenwertgleichung (94) mit φ . Wir bestimmen wieder die Ableitung nach λ bei $\lambda = 0$ und erhalten

$$(\varphi, (H'(0) - E'(0))\psi_0) + (\varphi, (H_0 - E_0)\psi'(0)) = 0 . \quad (99)$$

Wir nehmen jetzt zusätzlich an, dass der Eigenwert E_0 nicht entartet ist und vom übrigen Spektrum von H_0 durch eine Lücke getrennt ist. Dann besitzt $H_0 - E_0$ auf dem orthogonalen Komplement von ψ_0 ein beschränktes Inverses, und wir finden

$$\psi'(0) = -(H_0 - E_0)^{-1}(H'(0) - E'(0))\psi_0 . \quad (100)$$

Hierbei nutzen wir aus, dass $(H'(0) - E'(0))\psi_0$ nach der Formel für $E'(0)$ orthogonal zu ψ_0 ist.

In derselben Weise können wir jetzt auch die höheren Ordnungen bestimmen. n -fache Differentiation der Gleichung (96) ergibt

$$E^{(n)} = \sum_{k=1}^n \frac{n!}{k!(n-k)!} (\psi_0, H^{(k)}\psi^{(n-k)}) . \quad (101)$$

Die n -te Ableitung des Eigenwerts lässt sich also aus den ersten $n - 1$ Ableitungen des Eigenvektors berechnen.

Differenziert man die Eigenwertgleichung (94) n mal, so findet man

$$(H_0 - E_0)\psi^{(n)} = - \sum_{k=1}^n \frac{n!}{k!(n-k)!} (H^{(k)} - E^{(k)})\psi^{(n-k)} . \quad (102)$$

Der Vektor auf der rechten Seite ist orthogonal zu ψ_0 , daher kann die Gleichung nach ψ_n aufgelöst werden, und wir erhalten

$$\psi_n = -(H_0 - E_0)^{-1} \sum_{k=1}^n \frac{n!}{k!(n-k)!} (H^{(k)} - E^{(k)})\psi^{(n-k)} . \quad (103)$$

Als eine einfache Anwendung betrachten wir den harmonischen Oszillator mit einer äußeren Kraft. Der Hamiltonoperator sei

$$H(\lambda) = a^*a + \lambda(a + a^*) . \quad (104)$$

ψ_0 sei der Grundzustandsvektor von $H(0) = H_0$, $E_0 = 0$, $\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}}(a^*)^n\psi_0$ der n -te angeregte Zustand mit Eigenwert n . Wir berechnen:

$$\begin{aligned} E'(0) &= (\psi_0, (a + a^*)\psi_0) = 0 \\ \psi'(0) &= -H_0^{-1}a^*\psi_0 = -\psi_1 \\ E^{(2)} &= 2(\psi_0, (a + a^*)\psi') = -2\|\psi_1\|^2 = -2 \\ \psi^{(2)} &= -H_0^{-1}(2(a + a^*)\psi' - E^{(2)}\psi_0) = \sqrt{2}\psi_2 \end{aligned}$$

und erhalten als Taylorentwicklung bis zur 2.Ordnung in λ

$$E(\lambda) = -\lambda^2$$

$$\psi(\lambda) = \psi_0 - \lambda\psi_1 + \frac{\lambda^2}{\sqrt{2}}\psi_2 .$$

In diesem Fall können wir die Ergebnisse der Störungstheorie mit den exakten Ergebnissen vergleichen. Denn sei $b = a + \lambda$. Dann gilt

$$[b, b^*] = 1 \text{ und } H(\lambda) = b^*b - \lambda^2$$

Also besitzt b^*b dieselben Eigenwerte wie a^*a , und der unterste Eigenwert von $H(\lambda)$ ist $E(\lambda) = -\lambda^2$, stimmt also mit dem Ausdruck 2.Ordnung der Störungstheorie überein. Der zugehörige Eigenvektor erfüllt die Gleichung

$$0 = b\psi(\lambda) = (a + \lambda)\psi(\lambda)$$

ist also ein kohärenter Zustand. Wir finden mit der Normierungsbedingung (95)

$$\psi(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\lambda)^n}{\sqrt{n!}} \psi_n .$$

Wir betrachten jetzt den Fall, dass der Eigenwert E_0 entartet ist. Typischer Weise wird die Entartung durch die Störung aufgehoben. Ist E_0 n -fach entartet, so erwarten wir n Eigenwertgleichungen

$$H(\lambda)\psi_k(\lambda) = E_k(\lambda)\psi_k(\lambda) , \quad k = 1, \dots, n \quad (105)$$

mit $E_k(0) = E_0$ und einer geeigneten Orthonormalbasis von Eigenvektoren $\{\psi_k, k = 1, \dots, n\}$ von H_0 . Das Problem bei diesem Ansatz ist, dass wir diese Orthonormalbasis nicht aus der Kenntnis von H_0 bestimmen können. Wählen wir aber irgendeine Orthonormalbasis $\{\varphi_k, k = 1, \dots, n\}$, so erhalten wir eine Gleichung der Form

$$H(\lambda)\varphi_k(\lambda) = \sum_{l=1}^n \varphi_l E_{lk}(\lambda) \quad (106)$$

mit komplexen Koeffizienten $E_{lk}(\lambda)$, $l, k = 1, \dots, n$.

Wir definieren lineare Abbildungen $V(\lambda) : \mathbb{C}^n \rightarrow \mathfrak{H}$ durch

$$V(\lambda)c = \sum_{k=1}^n \varphi_k c_k .$$

Die adjungierte Abbildung $V(\lambda)^* : \mathfrak{H} \rightarrow \mathbb{C}^n$ ist definiert durch

$$(V(\lambda)^* \chi)_k = (\varphi_k, \chi) , \quad k = 1, \dots, n .$$

Die Koeffizienten $E_{lk}(\lambda)$ fassen wir zu einer $n \times n$ -Matrix zusammen. Die Gleichung (106) schreibt sich dann als

$$H(\lambda)V(\lambda) = V(\lambda)E(\lambda) . \quad (107)$$

Als Normierungsbedingung fordern wir

$$(\varphi_k(0), \varphi_l(\lambda)) = \delta_{kl} . \quad (108)$$

Ausgedrückt durch die Operatoren $V(\lambda)$ bedeutet das

$$V(0)^*V(\lambda) = \mathbf{1} . \quad (109)$$

Die Bestimmung der Ableitungen der Operatoren $V(\lambda)$ und der Matrizen $E(\lambda)$ folgt jetzt demselben Schema wie die Bestimmung der entsprechenden Größen im nichtentarteten Fall. Wir finden (mit $V_0 = V(0)$)

$$E^{(n)} = \sum_{k=1}^n \frac{n!}{k!(n-k)!} V_0^* H^{(k)} V^{(n-k)} \quad (110)$$

sowie

$$V^{(n)} = -(H_0 - E_0)^{-1} \sum_{k=1}^n \frac{n!}{k!(n-k)!} (H^{(k)} V^{(n-k)} - V^{(n-k)} E^{(k)}) . \quad (111)$$

Im letzten Schritt bringen wir $E(\lambda)$ durch eine Ähnlichkeitstransformation $S(\lambda)$ auf Diagonalgestalt,

$$S(\lambda)^{-1} E(\lambda) S(\lambda) = \text{diagonal}(E_1(\lambda), \dots, E_n(\lambda)) .$$

Die gesuchten Eigenfunktionen sind dann

$$\psi_k(\lambda) = V(\lambda) S(\lambda) e_k \quad (112)$$

mit dem k -ten Einheitsvektor e_k in \mathbb{C}^n .

Als ein Beispiel betrachten wir den Stark-Effekt. Damit bezeichnet man die Veränderung der Spektrallinien eines Atoms infolge eines von außen angelegten homogenen elektrischen Feldes \mathbf{E} . Für das Wasserstoffatom ergibt sich als Störterm

$$H - H_0 \equiv H_1 = e\mathbf{x} \cdot \mathbf{E} .$$

In einem Zustand, dessen Wellenfunktion ein Eigenzustand der Parität P ist,

$$(P\varphi)(\mathbf{x}) = \varphi(-\mathbf{x}) ,$$

verschwindet der Erwartungswert von H_1 . Ein solcher Zustand hat kein permanentes elektrisches Dipolmoment ($= \langle -e\mathbf{x} \rangle$). Alle Drehimpulseigenzustände sind Eigenzustände der Parität (mit Parität $(-1)^l$). Da beim Wasserstoffatom aber die Energieniveaus zusätzlich entartet sind, gibt es auch Energieeigenzustände, die keine Eigenzustände der Parität sind

Wir legen die z -Achse in Richtung des elektrischen Feldes und berechnen für die Hauptquantenzahl $n = 2$ die Matrixelemente

$$(\varphi_{200}, z\varphi_{21m}) , \quad m = -1, 0, 1 .$$

Da z und L_z vertauschen, kann nur das Matrixelement mit $m = 0$ von Null verschieden sein. Es gilt (mit $\mathbf{x} = a\mathbf{y}$, a Bohrscher Radius) in Polarkoordinaten für \mathbf{y}

$$\varphi_{200}(r, \theta, \phi) = (8\pi)^{-\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{r}{2}\right) e^{-\frac{r}{2}},$$

$$\varphi_{210}(r, \theta, \phi) = (32\pi)^{-\frac{1}{2}} r e^{-\frac{r}{2}} \cos \theta.$$

Mit $z = ar \cos \theta$ folgt

$$\begin{aligned} (\varphi_{200}, z\varphi_{210}) &= (16\pi)^{-1} \int dr r^2 r \left(1 - \frac{r}{2}\right) a r e^{-r} \\ &\quad \times 2\pi \int d\theta \sin \theta \cos^2 \theta \\ &= a \int dr \left(r^4 - \frac{r^5}{2}\right) e^{-r} \cdot \frac{2}{16} \cdot \frac{2}{3} \\ &= a \cdot (4! - \frac{1}{2}5!) \cdot \frac{1}{12} = -3a. \end{aligned}$$

Die Eigenwerte des Störterms H_1 auf dem Unterraum zur Hauptquantenzahl $n = 2$ und zur magnetischen Quantenzahl $m = 0$ sind also $\pm 3aeE$ mit Eigenvektoren $N(\varphi_{200} \pm \varphi_{210})$.

2. Rayleigh-Ritzsches Variationsverfahren

Ein einfaches, aber sehr effektives Verfahren zur Abschätzung der Grundzustandsenergie E_0 beruht darauf, dass der Erwartungswert eines selbstadjungierten Operators H immer mindestens so groß ist wie der kleinste Spektralwert,

$$(\Phi, H\Phi) \geq E_0 \|\Phi\|^2.$$

Man kann durch Variation von Φ versuchen, diese Schranke zu verbessern. Tatsächlich gilt

THEOREM VIII.1.

$$\inf_{\Phi \in \mathfrak{D}(H), \|\Phi\|=1} (\Phi, H\Phi) = E_0$$

Beweis: Da E_0 ein verallgemeinerter Eigenwert von H ist, gibt es eine Folge $\Phi_n \in \mathfrak{D}(H)$ mit $\|\Phi_n\| = 1$ und $(H - E_0)\Phi_n \rightarrow 0$. Daher gilt

$$(\Phi_n, H\Phi_n) = E_0 + (\Phi_n, (H - E_0)\Phi_n) \rightarrow 0.$$

□

Wir wollen dieses Verfahren zur Abschätzung der Grundzustandsenergie des Heliums anwenden. Der Einfachheit halber wird der Kern als unendlich schwer angenommen. Der Hilbertraum der Zustandsvektoren ist (bei Vernachlässigung des Spins)

$$\mathfrak{H} = L^2(\mathbb{R}^6) = \left\{ \Phi : \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}, \int d^2\mathbf{x}_1 d^3\mathbf{x}_2 |\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)|^2 < \infty \right\}.$$

Der Hamiltonoperator ist

$$H = -\frac{1}{2m}(\Delta_{\mathbf{x}_1} + \Delta_{\mathbf{x}_2}) + \alpha\left(-\frac{Z}{|\mathbf{x}_1|} - \frac{Z}{|\mathbf{x}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|}\right)$$

mit der Elektronenmasse m , der Kernladungszahl Z ($= 2$ für Helium) und der Feinstrukturkonstanten $\alpha \approx \frac{1}{137}$. Es ist zweckmäßig, dimensionslose Koordinaten

$$\mathbf{y}_i = \frac{Z}{a}\mathbf{x}_i$$

einzuführen, mit dem Bohrschen Radius $a = (m\alpha)^{-1}$. Man findet

$$H = 2RZ^2(H_0 + \lambda H_1)$$

mit der Rydbergkonstanten $R = \frac{1}{2}m\alpha^2 = 13,6 \text{ eV}$ und $\lambda = \frac{1}{Z}$,

$$H_0 = -\frac{1}{2}(\Delta_{\mathbf{y}_1} + \Delta_{\mathbf{y}_2}) - \frac{1}{|\mathbf{y}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{y}_2|}$$

und

$$H_1 = \frac{1}{|\mathbf{y}_1 - \mathbf{y}_2|}.$$

Die physikalisch realisierbaren Werte von λ sind $\frac{1}{Z}$, $Z \in \mathbb{N}$ (H^- , He , Li^+ , Be^{++} , ...).

Die Grundzustandswellenfunktion des ungestörten Hamiltonoperators H_0 ist das Produkt der Wellenfunktionen φ_{100} des Grundzustands der Einteilchen-Hamiltonoperatoren $-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{|\mathbf{y}|}$,

$$\varphi_{100}(\mathbf{y}) = Ne^{-r}, r = |\mathbf{y}|, N > 0 \text{ Normierungsfaktor}$$

mit der Grundzustandsenergie $-\frac{1}{2}$, daher ist die Grundzustandsenergie von H_0

$$E_0 = -1.$$

Das kontinuierliche Spektrum beginnt, wenn ein Teilchen im Grundzustand ist und das andere im Kontinuum, also bei $-\frac{1}{2}$. Für Helium z.B. ist die Grundzustandsenergie $-2 \cdot R \cdot 2^2 = -108,8 \text{ eV}$ und die Ionisationsenergie $-54,4 \text{ eV}$.

Wir bestimmen zunächst die erste störungstheoretische Korrektur zur Grundzustandsenergie. Dazu berechnen wir den Erwartungswert von H_1 im Grundzustand

$$\langle H_1 \rangle = (\Psi_0, H_1 \Psi_0) = \int d^3\mathbf{y}_1 d^3\mathbf{y}_2 |\varphi_{100}(\mathbf{y}_1)|^2 |\varphi_{100}(\mathbf{y}_2)|^2 \frac{1}{|\mathbf{y}_1 - \mathbf{y}_2|}.$$

Dieses Integral ist symmetrisch unter Vertauschung der beiden Ortsvektoren. Wir können es daher durch das Zweifache des Integrals über den Bereich $|\mathbf{y}_2| > |\mathbf{y}_1|$ ersetzen. Für die \mathbf{y}_2 -Integration führen wir Kugelkoordinaten mit der z -Achse in Richtung von \mathbf{y}_1 ein und setzen

wie üblich $w = \cos \theta$. Das Ergebnis hängt nur noch von $|\mathbf{y}_1|$ ab. Wir erhalten

$$\langle H_1 \rangle = N^4 16\pi^2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2(r_1+r_2)} \int_{-1}^{+1} dw (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 w)^{-1/2} .$$

Die Integration über w ergibt

$$\int_{-1}^{+1} dw (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 w)^{-1/2} = \frac{2}{r_2}$$

Damit folgt

$$\langle H_1 \rangle = N^4 32\pi^2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2r_1} \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-2r_2} .$$

Es gilt

$$\int_s^\infty dr r e^{-2r} = \left(\frac{s}{2} + \frac{1}{4}\right) e^{-2s} .$$

Einsetzen ergibt

$$\langle H_1 \rangle = N^4 32\pi^2 \int_0^\infty dr \left(\frac{r^3}{2} + \frac{r^2}{4}\right) e^{-4r}$$

Mit

$$\int_0^\infty dr r^k e^{-\lambda r} = \lambda^{-(k+1)} k!$$

für $k \in \mathbb{N}_0$ und $\lambda > 0$ findet man den Normierungsfaktor $N = \pi^{-1/2}$ und damit

$$\langle H_1 \rangle = 3! \cdot 2^{-4} + 2! \cdot 2^{-3} = \frac{5}{8} .$$

Also beträgt die Korrektur erster Ordnung zur Grundzustandsenergie

$$E_1 = -\frac{5}{8Z} E_0 .$$

Für das Wasserstoff-Ion H^- liegt die berechnete Energie dann bereits im Kontinuum; tatsächlich besitzt das Wasserstoff-Ion aber einen stabilen Grundzustand mit einer Energie unterhalb der Ionisationsenergie. Beim Helium findet man

$$E_0 + E_1 = \left(1 - \frac{5}{16}\right) (-108,8 \text{ eV}) = -74,8 \text{ eV}$$

verglichen mit dem experimentellen Wert

$$E_{\text{exp}} = -78,975 \text{ eV} .$$

Für Li^+ ($Z = 3$) und Be^{++} ($Z = 4$) wird die Übereinstimmung besser.

Wir wollen jetzt das Variationsverfahren anwenden. Als Versuchsfunktion wählen wir ein Produkt von Einteilchenwellenfunktionen, die Grundzustände des Einteilchenhamiltonoperators h_λ mit teilweise abgeschirmtem Coulombpotential sind,

$$h_\lambda = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{\lambda}{|\mathbf{y}|} , \quad \lambda \in (0, 1) .$$

Die Grundzustandswellenfunktion von h_λ ist

$$\varphi_\lambda(\mathbf{y}) = \lambda^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-\lambda|\mathbf{y}|}$$

mit Eigenwert $-\frac{1}{2}\lambda^2$. Die Versuchsfunktion ist daher

$$\psi_\lambda(\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2) = \varphi_\lambda(\mathbf{y}_1) \varphi_\lambda(\mathbf{y}_2) .$$

Der Erwartungswert von H in diesem Zustand ist

$$(\psi_\lambda, H\psi_\lambda) = 2(\varphi_\lambda, h_\lambda \varphi_\lambda) + 2\left(\varphi_\lambda, \frac{\lambda - 1}{|\mathbf{y}|} \varphi_\lambda\right) + \frac{1}{Z} \left(\psi_\lambda, \frac{1}{|\mathbf{y}_1 - \mathbf{y}_2|} \psi_\lambda\right) .$$

Es gilt

$$\left(\varphi_\lambda, \frac{1}{|\mathbf{y}|} \varphi_\lambda\right) = \lambda^3 \pi^{-1} \int dr 4\pi r^2 \frac{1}{r} e^{-2\lambda r} = \lambda ,$$

sowie

$$\left(\psi_\lambda, \frac{1}{|\mathbf{y}_1 - \mathbf{y}_2|} \psi_\lambda\right) = \lambda \left(\psi_1, \frac{1}{|\mathbf{y}_1 - \mathbf{y}_2|} \psi_1\right) .$$

Im vorigen Abschnitt haben wir das Skalarprodukt auf der rechten Seite zu $\frac{5}{8}$ berechnet. Damit folgt

$$(\psi_\lambda, H\psi_\lambda) = -\lambda^2 + 2(\lambda - 1)\lambda + \frac{1}{Z} \lambda \frac{5}{8} = \lambda^2 - \left(2 - \frac{5}{8Z}\right)\lambda .$$

Das Minimum wird angenommen für $\lambda = 1 - \frac{5}{16Z}$ und beträgt

$$\inf_\lambda (\psi_\lambda, H\psi_\lambda) = -\left(1 - \frac{5}{16Z}\right)^2 = -1 + \frac{5}{8Z} - \frac{25}{64Z^2} .$$

Für Helium ergibt sich

$$E_0 \leq -4m\alpha^2 \left(\frac{27}{32}\right)^2 = -77,46 \text{ eV} .$$

Die Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert (-78.975 eV) ist also wesentlich besser als bei der Störungstheorie 1. Ordnung (-74,8 eV) bei vergleichbarem rechnerischen Aufwand. Beim H^- -Ion findet man $E_0 \leq -R \frac{121}{128}$. Dies liegt immer noch knapp oberhalb der Ionisierungsenergie $-R$.

3. Zeitabhängige Störungstheorie

Wir wollen in diesem Abschnitt die zeitliche Entwicklung von Zuständen approximativ berechnen. Hierbei sind wir vor allem an zeitabhängigen Hamiltonoperatoren interessiert.

Sei $H(t)$ eine durch die Zeit t parametrisierte Familie selbstadjungierter Operatoren. Zur Lösung der Schrödingergleichung

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

suchen wir eine Familie unitärer Operatoren $U(t_1, t_2)$ mit den Eigenschaften

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) &= H(t)U(t, t_0) , \\ U(t_1, t_2)U(t_2, t_3) &= U(t_1, t_3) , \\ U(t, t) &= \mathbf{1} . \end{aligned}$$

Dann ist

$$\psi(t) = U(t, t_0)\psi_0$$

eine Lösung der Schrödingergleichung mit der Anfangsbedingung

$$\psi(t_0) = \psi_0 .$$

Um U zu finden, formt man die Differentialgleichung für U in eine Integralgleichung um ($t > t_0$),

$$U(t, t_0) = \mathbf{1} - i \int_{t_0}^t dt_1 H(t_1)U(t_1, t_0) ,$$

und löst diese durch Iteration:

$$\begin{aligned} U(t, t_0) &= \mathbf{1} - i \int_{t_0}^t dt_1 H(t_1) + (-i)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 H(t_1)H(t_2) \\ &+ \cdots + (-i)^n \int_{t_0}^t dt_1 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n H(t_1) \cdots H(t_n) + \cdots \end{aligned}$$

Die obige Reihe nennt man die Dyson-Reihe; sie spielt in der Quantenfeldtheorie eine große Rolle. Mit dem Begriff des zeitgeordneten Produkts lässt sie sich in eine übersichtliche Form bringen:

DEFINITION VIII.1. Sei $A(t)$ eine operatorwertige Funktion von t . Dann definiert man das zeitgeordnete Produkt

$$TA(t_1) \cdots A(t_n)$$

als die operatorwertige symmetrische Funktion der n reellen Variablen t_1, \dots, t_n mit der Eigenschaft

$$TA(t_1) \cdots A(t_n) = A(t_1) \cdots A(t_n) ,$$

falls die Argumente zeitgeordnet sind, $t_1 \geq t_2 \geq \cdots \geq t_n$.

Damit erhält die Dyson-Reihe die Form

$$\begin{aligned} U(t, t_0) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{[t_0, t]^n} d^n \mathbf{t} TH(t_1) \cdots H(t_n) \\ &=: Te^{-i \int_{t_0}^t dt' H(t')} , \end{aligned}$$

wobei der Ausdruck in der letzten Zeile, das „zeitgeordnete Exponential“, durch die angegebene Reihe definiert wird.

Die Dyson-Reihe ist besonders dann nützlich, wenn man die zeitliche Entwicklung für verschiedene Hamiltonoperatoren vergleicht. Sei

$U_0(t, t_0)$ die Familie der Zeitentwicklungsoperatoren zu den Hamiltonoperatoren $H_0(t)$ und sei

$$H_1(t) = U_0(t, t_0)^{-1}(H(t) - H_0(t))U_0(t, t_0) .$$

Wir betrachten die unitären Operatoren

$$U_1(t, t_0) = T e^{-i \int_{t_0}^t dt' H_1(t')} .$$

Dann gilt

$$U(t, t_0) = U_0(t, t_0)U_1(t, t_0)$$

Als Anwendung berechnen wir die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen stationären Zuständen eines zeitunabhängigen Hamiltonoperators H_0 unter dem Einfluss eines zeitabhängigen Störterms $H(t) - H_0$. Seien Φ_i und Φ_f normierte Eigenvektoren von H_0 mit Energieeigenwerten $E_i \neq E_f$. Zur Zeit t_0 sei das System im Anfangszustand Φ_i . Dann ist die Wahrscheinlichkeit, das System zur Zeit $t > t_0$ im Zustand Φ_f zu finden, gegeben durch

$$\begin{aligned} W_{i \rightarrow f}(t, t_0) &= |(\Phi_f, U(t, t_0)\Phi_i)|^2 \\ &= |(\Phi_f, U_1(t, t_0)\Phi_i)|^2 . \end{aligned}$$

In unterster Ordnung in der Störung findet man

$$W_{i \rightarrow f}(t, t_0) = \left| \int_{t_0}^t dt' (\Phi_f, H(t')\Phi_i) e^{i(t'-t_0)(E_f - E_i)} \right|^2$$

Weicht $H(t)$ nur in einem endlichen Zeitintervall von H_0 ab, und ist

$$W_{i \rightarrow f} = \lim_{t_0 \rightarrow -\infty, t \rightarrow \infty} W_{i \rightarrow f}(t, t_0) ,$$

so gilt

$$W_{i \rightarrow f} = 2\pi |\widehat{h_{i \rightarrow f}}(\omega_{if})|^2 , h_{i \rightarrow f}(t) = (\Phi_f, H(t)\Phi_i) , \omega_{if} = E_i - E_f .$$

Sei z.B. $H(t) = H_0 + Af(t) + A^*\overline{f(t)}$ mit $\text{supp } f$ kompakt. Dann ist

$$W_{i \rightarrow f} = 2\pi |\hat{f}(\omega_{if})(\Phi_f, A\Phi_f) + \overline{\hat{f}(-\omega_{if})(\Phi_f, A^*\Phi_f)}|^2 .$$

Ist $f(t) = e^{i\omega t}$ für $t \in [-T/2, T/2]$ und Null außerhalb, so ist $\hat{f}(\omega_{if}) = (2\pi)^{-1} \frac{2 \sin(\omega - \omega_{if})T/2}{\omega - \omega_{if}}$. Die Übergangswahrscheinlichkeit zeigt bei $\omega \approx \omega_{if}$ ein Resonanzverhalten,

$$W_{i \rightarrow f} \approx |(\Phi_f, A\Phi_i)|^2 \frac{4 \sin^2(\omega - \omega_{if})T/2}{(\omega - \omega_{if})^2} \approx T^2 |(\Phi_f, A\Phi_i)|^2 .$$

In vielen Fällen, z.B. bei der Bestrahlung eines Atoms mit inkohärentem Licht, kann f als eine Zufallsvariable angesehen werden, mit dem statistischen Mittelwert der 2-Punktkorrelationen

$$\langle \overline{f(t)} f(t') \rangle = \int d\omega I(\omega) e^{i\omega(t-t')}$$

$$\langle f(t) f(t') \rangle = 0 = \langle \overline{f(t)} \overline{f(t')} \rangle .$$

Ist die Quelle eine Zeit T lang eingeschaltet, so gilt für die Übergangswahrscheinlichkeit im statistischen Mittel

$$W_{i \rightarrow f} = \int d\omega I(\omega) \left(|(\Phi_f, A\Phi_i)|^2 \frac{4 \sin^2(\omega - \omega_{if})T/2}{(\omega - \omega_{if})^2} + |(\Phi_f, A^*\Phi_i)|^2 \frac{4 \sin^2(\omega + \omega_{if})T/2}{(\omega + \omega_{if})^2} \right).$$

Ist die Frequenzverteilung I konzentriert bei ω_{if} , so kann der zweite Term vernachlässigt werden. Setzen wir $\omega' = (\omega - \omega_{if})T$, so ergibt sich

$$W_{i \rightarrow f} \approx T \int d\omega' I(\omega_{if} + \frac{\omega'}{T}) \frac{4 \sin^2 \omega'/2}{\omega'^2}$$

Ist I stetig, so wächst die Übergangswahrscheinlichkeit linear an, und man erhält für die Übergangsrates $w_{i \rightarrow f}$ (Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit) den Ausdruck

$$w_{i \rightarrow f} = 2\pi I(\omega_{if}) |(\Phi_f, A\Phi_i)|^2$$

Hierbei haben wir die Formel

$$\int d\omega \frac{4 \sin^2 \omega/2}{\omega^2} = 2\pi$$

ausgenutzt.

Als eine Anwendung betrachten wir das Wasserstoffatom im elektromagnetischen Feld. Wir beschreiben die Welle durch ein Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$, das die Wellengleichung

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta \right) \mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = 0$$

erfüllt und der Coulombbeichbedingung

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$$

genügt. Der Hamiltonoperator ist

$$H(t) = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - e\mathbf{A})^2 - \frac{e^2}{4\pi|\mathbf{x}|} - \frac{ge}{2m} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}$$

mit dem Magnetfeld $\mathbf{B} = \operatorname{rot} \mathbf{A}$. Wir setzen

$$H_0 = \frac{1}{2m} |\mathbf{p}|^2 - \frac{e^2}{4\pi|\mathbf{x}|}$$

und wie vorher

$$H_1(t) = e^{iH_0 t} \left(-\frac{e}{2m} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} - \frac{ge}{2m} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{2m} |\mathbf{A}|^2 \right) e^{-iH_0 t}.$$

Wir wollen voraussetzen, dass das magnetische Feld so klein ist, dass der quadratische Term in \mathbf{A} vernachlässigt werden kann. Nach der vorangegangenen Diskussion kommt der Hauptbeitrag für die Übergangswahrscheinlichkeit von den Frequenzen, die nahe bei $\pm\omega_{if}$ liegen. Die

zugehörigen Wellenlängen sind groß verglichen mit dem Bohrschen Radius

$$\lambda = \frac{2\pi}{\omega_{if}} \sim \frac{2\pi}{m\alpha^2} = a \frac{2\pi}{\alpha}$$

mit der Feinstrukturkonstante $\alpha = \frac{e^2}{4\pi} \approx 1/137$. Wir können daher die Ortsabhängigkeit von \mathbf{A} (und damit \mathbf{B}) vernachlässigen. Wir erhalten für die Übergangswahrscheinlichkeit in 1. Ordnung

$$W_{i \rightarrow f} = 2\pi \frac{e^2}{m^2} |\hat{\mathbf{A}}(\omega_{if}) \cdot (\Phi_f, \mathbf{p}\Phi_i)|^2 .$$

Nutzt man noch aus, dass wegen

$$(\Phi_f, \mathbf{x}(t)\Phi_i) = e^{-i\omega_{if}t} (\Phi_f, \mathbf{x}(0)\Phi_i)$$

gilt

$$(\Phi_f, \mathbf{p}\Phi_i) = -i\omega_{if}m(\Phi_f, \mathbf{x}\Phi_i) ,$$

sowie dass das elektrische Feld \mathbf{E} durch $\mathbf{E} = -\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}$ gegeben ist (für die Fouriertransformierten gilt also $\hat{\mathbf{E}}(\omega) = i\omega\hat{\mathbf{A}}(\omega)$), so findet man die Formel

$$W_{i \rightarrow f} = 2\pi e^2 |\hat{\mathbf{E}}(\omega_{if}) \cdot (\Phi_f, \mathbf{x}\Phi_i)|^2 .$$

Übergänge, bei denen dieser Term dominiert, nennt man elektrische Dipolübergänge. Übergänge, bei denen das Matrixelement $(\Phi_f, \mathbf{x}\Phi_i)$ verschwindet, nennt man verboten. Tatsächlich können auch die verbotenen Übergänge auftreten, aber ihre Intensität ist geringer. Man findet als Auswahlregel für erlaubte Übergänge (falls das elektrische Feld in z -Richtung zeigt) $\Delta m = 0, \Delta l = \pm 1$, wie sich leicht aus den Eigenschaften der Kugelfunktionen ergibt,

$$(Y_{lm}, \cos\theta Y_{l'm'}) = 0 \text{ für } m \neq m' \text{ oder } |l - l'| \neq 1 .$$

Übergänge mit $E_f > E_i$ nennt man Absorption; das Atom absorbiert ein Quant der Größe $\omega = E_f - E_i$ aus dem Strahlungsfeld; Übergänge mit $E_f < E_i$ nennt man induzierte Emission; das Atom emittiert ein Quant der Größe $E_i - E_f$. Dieser Prozess ist die Grundlage für den Laser.

Bei inkohärenter linear polarisierter Strahlung mit Polarisationsrichtung \mathbf{n} findet man als Übergangsrate

$$w_{i \rightarrow f} = \pi e^2 I(\omega_{if}) |(\Phi_i, \mathbf{n} \cdot \mathbf{x}\Phi_i)|^2$$

wobei $I(\omega)d\omega$ die Intensität der elektromagnetischen Welle im Frequenzbereich $[|\omega|, |\omega| + d\omega]$ ist.

Als nächstes betrachten wir die Übergangswahrscheinlichkeit bei einer konstanten Störung. Dieser Fall ist besonders dann interessant, wenn ein Eigenwert des ungestörten Hamiltonoperators nicht isoliert liegt und daher bereits durch kleine Störungen instabil wird.

Sei E_0 ein Eigenwert des ungestörten Hamiltonoperators H_0 mit (normierter) Eigenfunktion Ψ , und seien χ_k , $k \in \Omega \subset \mathbb{R}^n$ schwache

Eigenvektoren von H_0 mit Eigenwerten $E(k)$, die eine verallgemeinerte Orthonormalbasis des orthogonalen Komplements von Ψ bilden, d.h. es gibt ein Maß μ auf Ω , sodass gilt

$$(\Phi, \Phi') = \int d\mu(k) (\Phi, \chi_k) (\chi_k, \Phi') + (\Phi, \Psi) (\Psi, \Phi')$$

(Vollständigkeit) und sodass für alle $\phi \in L^2(\Omega, \mu)$ ein $\Phi \in \mathfrak{H}$, $\Phi \perp \Psi$ existiert mit

$$(\chi_k, \Phi) = \phi(k) .$$

Für die Zerfallswahrscheinlichkeit des Zustands Ψ zur Zeit t nach Einschalten einer zeitlich konstanten Störung H_1 gilt in 1. Ordnung

$$W(t) = \int d\mu(k) |(\chi_k, H_1 \Psi)|^2 \frac{4 \sin^2(E(k) - E_0)t/2}{(E(k) - E_0)^2} .$$

Für große t kommt der Hauptbeitrag von den schwachen Eigenvektoren mit Energie $E(k) \approx E_0$. Wir nehmen an, dass

$$g(E) = \int d\mu(k) |(\chi_k, H_1 \Psi)|^2 \delta(E(k) - E)$$

in der Nähe von E_0 eine stetige Funktion ist ($g(E)dE$ ist auf jeden Fall ein wohldefiniertes Maß). Dann folgt wie vorher, dass die Wahrscheinlichkeit proportional zur Zeit anwächst, und man findet für die Zerfallsrate

$$w = 2\pi \int d\mu(k) |(\chi_k, H_1 \Psi)|^2 \delta(E(k) - E_0) =: \Gamma$$

(Fermis „Goldene Regel“).

Als eine Anwendung betrachten wir die spontane Emission. Diese ist im Rahmen der Quantenmechanik nicht ableitbar. Sie beruht darauf, dass ein quantisiertes elektromagnetisches Feld nicht identisch verschwinden kann, weil die Operatoren der elektrischen und magnetischen Feldstärke kanonische Vertauschungsrelationen besitzen und daher Unschärferelationen erfüllen.

Wir betrachten einen Hilbertraum, der ein Tensorprodukt des Hilbertraums des untersuchten atomaren System mit dem Hilbertraum der Photonen ist. Anfangs ist das System im Zustand $\Phi_i \otimes |0\rangle$, wobei $|0\rangle$ den Vakuumzustand des elektromagnetischen Feldes bezeichnet. Das gekoppelte System besitzt aber, wenn Φ_i nicht der Grundzustand ist, kontinuierliches Spektrum nahe bei E_i , nämlich die schwachen Eigenvektoren $\Phi_f \otimes |\mathbf{k}, \lambda\rangle$ mit $|\mathbf{k}| \approx E_i - E_f$. Hierbei bezeichnet $|\mathbf{k}, \lambda\rangle$ den 1-Photonzustand mit Impuls \mathbf{k} und Polarisation λ . Wir normieren die uneigentlichen 1-Photonzustände mit scharfem Impuls durch

$$\langle \mathbf{k}, \lambda | \mathbf{k}', \lambda' \rangle = 2|\mathbf{k}| \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{\lambda\lambda'}$$

(Diese Normierung hat den Vorteil, dass sie lorentzinvariant ist.) Um Fermis goldene Regel anwenden zu können, berechnen wir die Matrixelemente des Wechselwirkungsterms $-e\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}/m$. Hierbei ist $\mathbf{A}(\mathbf{x})$ ein

Operator im Fockraum der Photonen, der aus dem Vakuum einen 1-Photonzustand erzeugt. Es gilt

$$\langle \mathbf{k}, \lambda | \mathbf{A}(\mathbf{x}) | 0 \rangle = (2\pi)^{-3/2} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \mathbf{e}_\lambda$$

Die Polarisationsvektoren \mathbf{e}_λ , $\lambda = 1, 2$ sind dabei eine orthonormale Basis des Orthogonalraums von \mathbf{k} . Die Wellenlänge, die den atomaren Übergängen entspricht, ist sehr viel größer als der Radius der Atome, daher kann $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$ bei der Berechnung der Matrixelemente zwischen Φ_f und Φ_i gleich 1 gesetzt werden. Wir finden für die Zerfallsrate nach der goldenen Regel

$$\begin{aligned} w &= 2\pi \frac{e^2}{m^2} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{2|\mathbf{k}|} \sum_\lambda \delta(|k| - \omega_{if}) |(\Phi_f, \langle \mathbf{k}, \lambda | \mathbf{A}(\mathbf{x}) | 0 \rangle \cdot \mathbf{p} \Phi_i)|^2 \\ &= 2\pi e^2 \omega_{if}^2 |(\Phi_f, \mathbf{x} \Phi_i)|^2 (2\pi)^{-3} \int dk \frac{k}{2} \delta(k - \omega_{if}) 2\pi \int d\theta \sin \theta (1 - \cos^2 \theta) \\ &= \frac{4}{3} \alpha \omega_{if}^3 |(\Phi_f, \mathbf{x} \Phi_i)|^2 . \end{aligned}$$