

Quantenmechanik II

Sommersemester 2000

KLAUS FREDENHAGEN

II. Institut für Theoretische Physik
Universität Hamburg

Inhaltsverzeichnis

Kapitel I. Näherungsverfahren	5
1. Schrödingersche Störungstheorie	5
2. Rayleigh-Ritzsches Variationsverfahren	18
3. Zeitabhängige Störungstheorie	22
4. Plötzliche und adiabatische Änderungen	28
Kapitel II. Der klassische Limes	31
1. Klassische Mechanik als Grenzfall der Quantenmechanik	31
2. Die WKB-Methode	32
Kapitel III. Pfadintegrale	37
Kapitel IV. Symmetrien in der Quantenmechanik	45
1. Symmetrieoperatoren	45
2. Symmetriegruppen	46
3. Infinitesimale Symmetrien	50
4. Tensorprodukte	53
5. Tensor-Operatoren und Wigner-Eckart-Theorem	56
6. Ununterscheidbare Teilchen	58
Kapitel V. Relativistische Quantenmechanik	61
1. Die Klein-Gordon-Gleichung	61
2. Die Dirac-Gleichung	63
Kapitel VI. Streutheorie	67
1. Zeitabhängige Streutheorie	67
2. Zeitunabhängige Streutheorie	70
3. Vielkanalstreuung	74
Kapitel VII. Näherungsverfahren für Mehrteilchenprobleme	77
1. Hartree-Fock-Verfahren	77
2. Thomas-Fermi-Gleichung	79

KAPITEL I

Näherungsverfahren

Nur wenige quantenmechanische Probleme lassen sich geschlossen lösen. Man ist daher im allgemeinen auf Näherungsmethoden angewiesen. Es gibt eine ganze Reihe höchst unterschiedlicher Näherungsverfahren, deren Effektivität und Zuverlässigkeit oftmals schwer zu überblicken sind. Wir wollen uns zunächst mit den Näherungsverfahren für gebundene Zustände beschäftigen; hierbei gibt es die zeitunabhängigen Verfahren - Schrödingersche Störungstheorie und das Rayleigh-Ritzsche Variationsverfahren - mit denen man Informationen über die Eigenwerte und Eigenzustände erhält, und die zeitabhängigen Verfahren, mit deren Hilfe man die Übergänge zwischen stationären Zuständen untersucht.

1. Schrödingersche Störungstheorie

Ausgangspunkt der Schrödingerschen Störungstheorie ist eine Aufspaltung des Hamiltonoperators

$$H = H_0 + H_1 ,$$

sodass Eigenwerte und Eigenfunktionen des selbstadjungierten Operators H_0 bekannt sind und der hermitesche Operator H_1 in einem geeigneten Sinn als kleine Störung aufgefasst werden kann.

In einem ersten Schritt betrachtet man die Familie der Operatoren $H(\lambda) = H_0 + \lambda H_1$, $\lambda \in [0, 1]$, und nimmt an, dass es (unendlich oft) differenzierbare Funktionen $E(\lambda)$ und $\Psi(\lambda) \in \mathfrak{H} \setminus \{0\}$ gibt, sodass gilt

$$H(\lambda)\Psi(\lambda) = E(\lambda)\Psi(\lambda) .$$

Die Funktion $(\Psi(0), \Psi(\lambda))$ ist nach Annahme differenzierbar und ungleich Null. Wir können daher die Hilbertraumwertige Funktion $\Psi(\lambda)$ so wählen, dass die Normierungsbedingung

$$(\Psi(0), \Psi(\lambda)) = 1$$

erfüllt ist. Für die Taylorkoeffizienten der Funktionen $E(\lambda)$ und $\Psi(\lambda)$ folgen die Gleichungen

$$H_0\Psi_0 = E_0\Psi_0 \tag{I.1}$$

$$H_1\Psi_0 + H_0\Psi_1 = E_1\Psi_0 + E_0\Psi_1 \tag{I.2}$$

$$\dots \dots \dots \tag{I.3}$$

$$H_1\Psi_{n-1} + H_0\Psi_n = E_n\Psi_0 + \dots + E_0\Psi_n \tag{I.4}$$

aus der Eigenwertgleichung sowie

$$(\Psi_0, \Psi_n) = \delta_{n0} \quad (\text{I.5})$$

aus der Normierungsbedingung. Aus der Gleichung (I.1) folgt, dass Ψ_0 ein Eigenvektor von H_0 zum Eigenwert E_0 sein muss.

Sei P_0 der Projektor auf den Raum der Eigenvektoren von H_0 zum Eigenwert E_0 . Dann ergibt sich aus (I.2) wegen $P_0(H_0 - E_0)\Psi_0 = 0$

$$P_0 H_1 P_0 \Psi_0 = E_1 \Psi_0 ,$$

d.h. Ψ_0 ist ein Eigenvektor von $P_0 H_1 P_0$ zum Eigenwert E_1 . Ist E_0 nicht entartet, so ist

$$P_0 = |\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|$$

und daher

$$P_0 H_1 P_0 = (\Psi_0, H_1 \Psi_0) P_0 ,$$

also $E_1 = (\Psi_0, H_1 \Psi_0)$. Die erste Korrektur zum Eigenwert E_0 ergibt sich daher als der Erwartungswert des Störterms im ungestörten Zustand. Ist E_0 endlich entartet und ist $\{\Phi_1, \dots, \Phi_n\}$ eine Orthonormalbasis des Eigenraums, so ist

$$P_0 = \sum_{i=1}^n |\Phi_i\rangle\langle\Phi_i| .$$

E_1 ergibt sich dann als Eigenwert der $(n \times n)$ -Matrix

$$\left((\Phi_i, H_1 \Phi_k) \right)_{i,k=1,\dots,n} , \quad (\text{I.6})$$

und Ψ_0 ergibt sich zu $\Psi_0 = \sum c_i \Phi_i$, wobei der Spaltenvektor

$$c = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix}$$

der zugehörige Eigenvektor der Matrix in (I.6) ist.

Wir wollen uns zunächst mit dem nichtentarteten Fall beschäftigen. In diesem Fall ist Ψ_1 durch (I.2) und (I.5) eindeutig bestimmt. Es gilt

$$\Psi_1 = -(H_0 - E_0)^{-1} (H_1 - E_1) \Psi_0 . \quad (\text{I.7})$$

Hierbei ist der Operator $(H_0 - E_0)^{-1}$ auf dem Unterraum $(1 - P_0)\mathfrak{H}$ das Inverse von $H_0 - E_0$; auf dem Unterraum $P_0\mathfrak{H}$ wird er gleich Null gesetzt. Wir wollen auch annehmen, dass E_0 im Spektrum von H_0 isoliert ist; dann ist $(H_0 - E_0)^{-1}$ auf ganz \mathfrak{H} definiert.

Die Koeffizienten E_n und Ψ_n findet man jetzt durch Rekursion. Es gilt für $n \geq 2$

$$E_n = (\Psi_0, (H_1 - E_1) \Psi_{n-1}) \quad (\text{I.8})$$

und

$$\Psi_n = (H_0 - E_0)^{-1} (-(H_1 - E_1)\Psi_{n-1} + E_2\Psi_{n-2} + \cdots + E_n\Psi_0) . \quad (\text{I.9})$$

Oft berechnet man die Korrektur zweiter Ordnung zur Energie. Sie ergibt sich zu

$$E_2 = -((H_1 - E_1)\Psi_0, (H_0 - E_0)^{-1}(H_1 - E_1)\Psi_0) . \quad (\text{I.10})$$

Ist E_0 die Grundzustandsenergie von H_0 , so ist $E_2 \leq 0$, d.h. die Grundzustandsenergie ist eine konkave Funktion von λ .

Als Beispiel für die Anwendung der Störungstheorie betrachten wir das Heliumatom, 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 $-54,4 \text{ eV}$.

Zur Bestimmung der ersten Korrektur zur Grundzustandsenergie 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.

Als nächstes berechnen wir die Korrektur 1. Ordnung zum ersten angeregten Zustand. Die Energie des ersten angeregten Zustands von H_0 ist

$$E_0 = -\frac{1}{2}\left(1 + \frac{1}{4}\right) = -\frac{5}{8} .$$

Dieser Eigenwert ist 8-fach entartet, mit Eigenfunktionen

$$\varphi_{100}(\mathbf{y}_1)\varphi_{200}(\mathbf{y}_2) , \varphi_{100}(\mathbf{y}_1)\varphi_{21m}(\mathbf{y}_2) , m = -1, 0, 1$$

und den daraus durch Vertauschung von \mathbf{y}_1 und \mathbf{y}_2 entstehenden Funktionen. Hierbei ist φ_{nlm} die normierte Eigenfunktion des Operators $-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{|\mathbf{y}|}$ mit Quantenzahlen $n = n_r + l + 1$, n_r radiale Quantenzahl, l Drehimpulsquantenzahl und m magnetische Quantenzahl.

Da der Gesamtdrehimpuls $\mathbf{L} = \mathbf{L}^{(1)} + \mathbf{L}^{(2)}$ mit H_0 und H_1 vertauscht, kann das Eigenwertproblem für jeden Eigenwert von $|\mathbf{L}|^2$ und L_3 getrennt gelöst werden. Der Eigenraum zu E_0 zerfällt daher in 4 zweidimensionale Unterräume, die Eigenräume von $|\mathbf{L}|^2$ und L_3 sind.

Auf diesen Unterräumen berechnet man die Matrixelemente von H_1 . Für $l = 0$ ergibt sich die 2×2 -Matrix

$$(H_1) = \begin{pmatrix} J & K \\ K & J \end{pmatrix}$$

mit dem sogenannten Coulombintegral

$$J = \int d^3\mathbf{y}_1 \int d^3\mathbf{y}_2 |\varphi_{100}(\mathbf{y}_1)|^2 \frac{1}{|\mathbf{y}_1 - \mathbf{y}_2|} |\varphi_{200}(\mathbf{y}_2)|^2$$

und dem sogenannten Austauschintegral

$$K = \int d^3\mathbf{y}_1 \int d^3\mathbf{y}_2 \overline{\varphi_{100}(\mathbf{y}_1)\varphi_{200}(\mathbf{y}_2)} \frac{1}{|\mathbf{y}_1 - \mathbf{y}_2|} \varphi_{100}(\mathbf{y}_2)\varphi_{200}(\mathbf{y}_1) .$$

J beschreibt die Wechselwirkungsenergie der mit den Wellenfunktionen verbundenen Ladungsdichten. K hat dagegen kein klassisches Analogon.

Die obige Matrix hat die Eigenwerte $J \pm K$ mit den Eigenvektoren $(1, \pm 1)$. Die normierten Eigenfunktionen in 0. Ordnung sind also

$$\phi_{\pm}(\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_{100}(\mathbf{y}_1)\varphi_{200}(\mathbf{y}_2) \pm \varphi_{100}(\mathbf{y}_2)\varphi_{200}(\mathbf{y}_1)) .$$

Sie sind Eigenvektoren des Transpositionsoperators τ ,

$$(\tau\Phi)(\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2) = \Phi(\mathbf{y}_2, \mathbf{y}_1) ,$$

der seinerseits mit H_0 , H_1 und \mathbf{L} vertauscht. Die gemeinsamen Eigenfunktionen von H_0 und $P_0 H_1 P_0$ können daher immer als Eigenvektoren von τ gewählt werden.

J und K lassen sich ähnlich wie bei der Berechnung der 1. Korrektur zur Grundzustandsenergie berechnen. Da $K > 0$ ist die antisymmetrische Wellenfunktion ϕ_- der Zustand mit der kleineren Energie. Dies leuchtet ein, da die beiden Elektronen in diesem Zustand im Mittel weiter voneinander entfernt sind.

Bei der obigen Überlegung haben wir den Spin und das Pauli-Prinzip nicht berücksichtigt. Die volle Wellenfunktion muss nach dem Pauli-Prinzip antisymmetrisch sein. Ist die Ortswellenfunktion symmetrisch, so muss die Spinwellenfunktion antisymmetrisch sein, und umgekehrt. Antisymmetrische Spinwellenfunktionen haben den Spin 0, symmetrische den Spin 1. Die Positivität des Austauschintegrals begünstigt also die Parallelstellung der Spins. Dies ist die von Heisenberg erkannte quantenmechanische Ursache des Ferromagnetismus. Magnetische Wechselwirkungen zwischen den Spins spielen meist nur eine untergeordnete Rolle.

Als ein weiteres Beispiel für Störungstheorie betrachten wir die Hyperfeinstruktur des Wasserstoffs. Diese wird verursacht durch das vom magnetischen Moment des Kerns erzeugte Magnetfeld. Das magnetische Moment des Protons ist

$$\vec{\mu}_p = g_p \frac{e}{2m_p} \mathbf{S}_p ,$$

wobei e die Ladung des Protons, \mathbf{S}_p der Operator des Protonspins und $g_p \approx 5,56$ der gyromagnetische Faktor des Protons ist.

Das von einem punktförmigen magnetischen Moment $\vec{\mu}$ am Ursprung erzeugte Vektorpotential in der Eichung $\text{div } \mathbf{A} = 0$ ist

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = -\frac{1}{4\pi} \vec{\mu} \times \text{grad} \frac{1}{|\mathbf{x}|} ,$$

das zugehörige Magnetfeld ist

$$\mathbf{B}(\mathbf{x}) = \text{rot } \mathbf{A}(\mathbf{x}) = -\frac{1}{4\pi} (\vec{\mu} \Delta - (\vec{\mu} \cdot \nabla) \nabla) \frac{1}{|\mathbf{x}|} .$$

In einem Zustand mit $l = 0$ ist der Wechselwirkungsterm allein durch den Spin des Elektrons bestimmt (Ladung $-e$)

$$H_1 = g \frac{e}{2m} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} .$$

Der Grundzustand ist bei Berücksichtigung von Elektron und Kernspin 4-fach entartet. Der Erwartungswert von $\partial_i \partial_j \frac{1}{|\mathbf{y}|}$ in einem Grundzustand ist unabhängig vom Spin und ergibt sich zu

$$\begin{aligned} b_{ij} &:= \int d^3 \mathbf{y} |\varphi_{100}(\mathbf{y})|^2 \partial_i \partial_j \frac{1}{|\mathbf{y}|} \\ &= N^2 \int d^3 \mathbf{y} e^{-2|\mathbf{y}|} \partial_i \partial_j \frac{1}{|\mathbf{y}|} \\ &= \frac{1}{3} \delta_{ij} N^2 \int d^3 \mathbf{y} e^{-2|\mathbf{y}|} \Delta \frac{1}{|\mathbf{y}|} \end{aligned}$$

wegen Rotationsinvarianz. Mit $\Delta \frac{1}{|\mathbf{y}|} = -4\pi \delta(\mathbf{y})$ und $N = \pi^{-1/2}$ folgt

$$b_{ij} = -\frac{4}{3} \delta_{ij} .$$

Mit $\mathbf{B}(a\mathbf{y}) = -\frac{1}{4\pi} a^{-3} (\vec{\mu} \Delta - (\vec{\mu} \cdot \nabla) \nabla) \frac{1}{|\mathbf{y}|}$ findet man für den Erwartungswert des vom Kernmoment erzeugten Magnetfeldes

$$\langle \mathbf{B} \rangle = \frac{1}{4\pi} a^{-3} \vec{\mu}_p \frac{8}{3} .$$

Also erhält man für $P_0 H_1 P_0$ die folgende 4×4 -Matrix, ausgedrückt durch die Spinoperatoren \mathbf{S} und \mathbf{S}_p

$$(H_1) = \frac{1}{4\pi} \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}_p g g_p \frac{e}{2m} \frac{e}{2m_p} \frac{8}{3} = \frac{2}{3} g g_p \frac{m^2}{m_p} \alpha^4 \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}_p .$$

Es bleibt, das Produkt der Spinoperatoren zu diagonalisieren. Eine analoge Rechnung wurde bei der Berechnung der Spin-Bahn-Wechselwirkung gemacht. Es gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}_p &= \frac{1}{2} (|\mathbf{S} + \mathbf{S}_p|^2 - |\mathbf{S}|^2 - |\mathbf{S}_p|^2) \\ &= j(j+1) - \frac{3}{4} \cdot 2 = \begin{cases} \frac{1}{4} & , j = 1 \\ -\frac{3}{4} & , j = 0 \end{cases} . \end{aligned}$$

Für die Energieaufspaltung zwischen Ortho- und Parawasserstoff ergibt sich also

$$\Delta E = \frac{2}{3} g g_p \frac{m}{m_p} \alpha^4 \cdot m .$$

Berechnung des Vorfaktors mit $m/m_p = 1/1840$ liefert

$$\Delta E = 1,14 \cdot 10^{-11} m .$$

Mit der Elektronenmasse $m = 0,511 \text{ MeV}$ ergibt sich ΔE zu $5,8 \mu\text{eV}$. Die Wellenlänge der zugehörigen elektromagnetischen Welle ergibt sich aus der Comptonwellenlänge des Elektrons $\frac{2\pi}{m} = 2,4 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ zu $\lambda = 21,4 \text{ cm}$.

Elektromagnetische Strahlung dieser Wellenlänge wird im Kosmos beobachtet. Aus der Intensität dieser Linie zieht man Rückschlüsse auf die Dichte und Temperatur des Wasserstoffs im interstellaren Raum

(Dichte 1cm^{-3} , Temperatur 100K im Bereich der Milchstraße, in dem unser Sonnensystem liegt).

Als ein drittes 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

$$H_1 = e\mathbf{x} \cdot \mathbf{E} .$$

In einem Zustand, dessen Wellenfunktion ein Eigenzustand der Parität P ,

$$(P\varphi)(\mathbf{x}) = \varphi(-\mathbf{x}) ,$$

ist, 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

$$\begin{aligned} (\varphi_{200}, z\varphi_{210}) &= (16\pi)^{-1} \int dr r^2 r \left(1 - \frac{r}{2}\right) a r e^{-r} \\ &\quad \times 2\pi \int d\theta \sin \theta \cos^2 \theta \\ &= a \int dr \left(r^4 - \frac{r^5}{2}\right) e^{-r} \cdot \frac{2}{16} \cdot \frac{2}{3} \\ &= a \cdot \left(4! - \frac{1}{2}5!\right) \cdot \frac{1}{12} = -3a . \end{aligned}$$

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 $N(\varphi_{200} \pm \varphi_{210})$.

Eigenräume des Hamiltonoperators, die keine Eigenräume des Paritätsoperators sind, können also Zustände mit permanentem Dipolmoment enthalten und zeigen daher den linearen Stark-Effekt, d.h. eine lineare Abhängigkeit der Energieeigenwerte vom elektrischen Feld.

Eigenzustände des Paritätsoperators können aber ein induziertes Dipolmoment haben, das proportional zum angelegten Feld ist. Die Verschiebung der Energieeigenwerte ist dann für kleine Feldstärken proportional zum Quadrat der angelegten Feldstärke. Dieser sogenannte quadratische Stark-Effekt wird durch die Korrektur 2. Ordnung der Störungstheorie beschrieben.

Für den Grundzustand von Wasserstoff gilt

$$E_1 = e\mathbf{E} \cdot \langle \mathbf{x} \rangle = 0 .$$

Da der Grundzustand nicht entartet ist (der Spin kann bei dieser Überlegung außer Betracht bleiben), ist die erste Korrektur zur Grundzustandswellenfunktion

$$\psi_1 = -(H_0 - E_0)^{-1} H_1 \varphi_{100} ,$$

und die Korrektur zweiter Ordnung zur Grundzustandsenergie ist

$$E_2 = -e^2 |\mathbf{E}|^2 (z\varphi_{100}, (H_0 - E_0)^{-1} z\varphi_{100}) .$$

Eine explizite Berechnung von E_2 ist etwas mühsam; wir beschränken uns daher auf eine grobe Abschätzung. Ist (χ_k) eine verallgemeinerte Orthonormalbasis schwacher Eigenvektoren von H_0 mit Eigenwerten $E(k)$, so ist für $E(k) \neq E_0$

$$(H_0 - E_0)^{-1} \chi_k = (E(k) - E_0)^{-1} \chi_k .$$

Auf φ_{100} verschwindet der Operator definitionsgemäß. Da der niedrigste Eigenwert nach E_0 den Wert $\frac{1}{4}E_0$ hat, gilt im Sinne von Erwartungswerten

$$(H_0 - E_0)^{-1} \leq \left(\left(\frac{1}{4} - 1\right)E_0\right)^{-1} = \frac{4}{3}|E_0|^{-1} .$$

Der Betrag von E_2 wird daher abgeschätzt durch

$$|E_2| \leq \frac{4 e^2 |\mathbf{E}|^2 \langle z^2 \rangle}{3 |E_0|} .$$

Wir berechnen

$$\begin{aligned} \langle r^2 \cos^2 \theta \rangle &= \frac{\int dr r^4 e^{-2r} \int d\omega w^2}{\int dr r^2 e^{-2r} \int d\omega} \\ &= \frac{2^{-5} \cdot 4! \cdot \frac{2}{3}}{2^{-3} 2! \cdot 2} = 1 , \end{aligned}$$

also gilt

$$|E_2| \leq \frac{4 e^2 |\mathbf{E}|^2 a^2}{3 |E_0|} .$$

Man erwartet nicht, dass die Störungstheorie gute Ergebnisse liefert, wenn die 1. Korrektur zum Eigenwert größer ist als der Abstand zum nächsten Punkt im Spektrum. Ist aber eine Menge von Eigenwerten M dicht konzentriert und weit entfernt vom übrigen Spektrum, so kann man die Störung in der folgenden Weise behandeln: Sei P_0 der zu

den Eigenwerten gehörige Spektralprojektor, und sei E_0 der Mittelwert der betrachteten Eigenwerte. Dann definiert man die Operatoren

$$H(\lambda) = H_0(1 - P_0) + E_0P_0 + \lambda((H_0 - E_0)P_0 + H_1)$$

Die Eigenwerte von $H_0 + H_1$, die den betrachteten Eigenwerten von H_0 entsprechen, werden in erster Ordnung in λ durch die Eigenwerte von $P_0(H_0 + H_1)P_0$ auf dem Unterraum $P_0\mathfrak{H}$ gegeben.

Als Beispiel untersuchen wir den Stark-Effekt beim Ammoniakmolekül NH_3 . In einer halbklassischen Betrachtung hat das Molekül die Form einer dreiseitigen Pyramide, wobei die 3 Wasserstoffatome ein gleichseitiges Dreieck bilden und das Stickstoffatom sich entweder ober- oder unterhalb der dadurch gebildeten Ebene befindet. Quantenmechanisch kann man die Position des Stickstoffatoms auf der Mittelsenkrechten näherungsweise durch die 1-dimensionale Schrödigergleichung und ein Doppelwall-Potential beschreiben, bei dem die Minima einen Abstand $2h$ haben. Die Wellenfunktion des Grundzustands ist symmetrisch, die des ersten angeregten Zustands antisymmetrisch. Ihre Energiedifferenz ist sehr klein (ca. 10^{-4}eV). Sind φ_0 und φ_1 die normierten Eigenvektoren mit Eigenwerten $E_0 \mp \Delta$, so müssen wir die Matrix

$$\begin{pmatrix} E_0 - \Delta & p \\ p & E_0 + \Delta \end{pmatrix}$$

diagonalisieren, mit $p = Q|\mathbf{E}|(\varphi_0, x\varphi_1) \approx Q|\mathbf{E}|h$. Hierbei ist Q die mittlere elektrische Ladung des Stickstoffatoms. Die Eigenwerte sind

$$E_0 \pm \sqrt{\Delta^2 + p^2} \approx E_0 \pm p\left(1 + \frac{\Delta^2}{2p^2}\right)$$

für $p \gg \Delta$. In diesem Fall ergibt sich also ein effektives Dipolmoment für das Ammoniakmolekül.

Nach diesen Beispielen, aus denen man entnehmen kann, wie reichhaltig und vielfältig die Anwendungen der Störungstheorie sind, wollen wir uns kritisch mit der Rechtfertigung der Störungstheorie und mit ihren Grenzen beschäftigen.

Betrachten wir zunächst das endlichdimensionale Problem. Seien H_0 und H_1 hermitesche $n \times n$ -Matrizen. Die Eigenwerte von $H_0 + \lambda H_1$ sind dann Nullstellen des charakteristischen Polynoms

$$p_\lambda(z) = \det(H_0 + \lambda H_1 - z\mathbf{1}) .$$

Nach Sätzen der Funktionentheorie sind die Nullstellen $z_i(\lambda)$ algebraische Funktionen in λ . Sie lassen sich in einer Umgebung von $\lambda = 0$ in eine Potenzreihe von $\lambda^{1/p}$ entwickeln, wobei $p \leq n$ die Multiplizität der Nullstelle bei $\lambda = 0$ ist. Hierbei darf λ auch komplexe Werte annehmen.

Wir nutzen jetzt aus, dass $H_0 + \lambda H_1$ für reelle λ hermitesch ist. Daher muss $z_i(\lambda)$ für reelle λ selbst reell sein. Dies ist aber nur möglich, wenn in der Potenzreihenentwicklung ausschließlich Vielfache von p als Exponenten auftauchen. Das heißt aber, dass die Eigenwerte in einer

Umgebung des Nullpunkts sogar analytische Funktionen von λ sind (Theorem von Rellich). So hatten wir bei der Diskussion des Stark-Effekts beim Ammoniak die Eigenwerte als algebraische Funktionen der elektrischen Feldstärke erhalten, die für reelle Feldstärken analytisch sind und im Komplexen Verzweigungspunkte besitzen.

Im unendlichdimensionalen Fall erweist sich der Begriff der Resolvente als günstig. Ist H selbstadjungiert und z nicht im Spektrum von H , dann besitzt der Operator $H - z\mathbf{1}$ ein Inverses $R(z) = (H - z\mathbf{1})^{-1}$. $R(z)$ ist auf ganz \mathfrak{H} erklärt und ist ein beschränkter Operator, d.h.

$$\|R(z)\| := \sup_{\|\Phi\|=1} \|R(z)\Phi\| < \infty$$

(es gilt $\|R(z)\| = \text{dist}(z, \text{sp}H)^{-1}$, wie aus der Spektraldarstellung von H leicht zu entnehmen ist).

Man nennt die auf dem Komplement des Spektrums definierte operatorwertige Funktion $R(z)$ die Resolvente von H . $R(z)$ erfüllt die folgende Gleichung (1.Resolventengleichung)

$$R(z_1) - R(z_2) = (z_1 - z_2)R(z_1)R(z_2) . \quad (\text{I.11})$$

Beweis: Es gilt

$$R(z_1)(z_1 - z_2)R(z_2) = R(z_1)((z_1 - H) - (z_2 - H))R(z_2) = R(z_1) - R(z_2) .$$

□

Ist ein Teil des Spektrums von H isoliert, so kann man den zugehörigen Spektralprojektor P durch die Resolvente ausdrücken. Man wählt dazu einen Weg γ , der den gewünschten Teil des Spektrums positiv umrandet. Dann gilt

$$P = -\frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} dz R(z) . \quad (\text{I.12})$$

Zum Beweis geht man in die Spektraldarstellung von H . Sei Φ ein Eigenvektor von H zum Eigenwert E . Dann gilt

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} dz R(z)\Phi &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma} dz \frac{1}{z - E}\Phi \\ &= \begin{cases} \Phi & , \quad E \text{ wird von } \gamma \text{ eingeschlossen,} \\ 0 & , \quad \text{sonst .} \end{cases} \end{aligned}$$

Für die Resolvente gibt es eine sehr einfache Störungstheorie. Diese beruht auf der 2. Resolventengleichung. Seien H_1 und H_2 selbstadjungierte Operatoren mit demselben Definitionsbereich und mit Resolventen R_1 bzw. R_2 . Dann gilt:

$$R_1 - R_2 = R_1(H_2 - H_1)R_2 . \quad (\text{I.13})$$

Beweis: Es gilt

$$\begin{aligned} R_1(z)(H_2 - H_1)R_2(z) &= R_1(z)(H_2 - z\mathbf{1})R_2(z) - R_1(z)(H_1 - z\mathbf{1})R_2(z) \\ &= R_1(z) - R_2(z) . \end{aligned}$$

□

Sei nun $H(\lambda) = H_0 + \lambda H_1$ mit Resolvente R_λ . Dann gilt

$$R_\lambda = R_0 - \lambda R_0 H_1 R_\lambda .$$

Durch Iteration erhält man die Lösung

$$R_\lambda = \sum_{n=0}^{\infty} (-\lambda)^n R_0 (H_1 R_0)^n .$$

Diese Reihe konvergiert für alle z , für die $\|H_1 R_0(z)\| |\lambda| \leq c < 1$ ist. Ist diese Bedingung auf der ganzen Kurve γ erfüllt, so erhält man eine Reihenentwicklung für den Projektor P_λ zu dem von γ eingeschlossenen Teil des Spektrums von $H(\lambda)$. Insbesondere ist dann auch die Dimension des zugehörigen Eigenraums

$$\dim P_\lambda \mathfrak{H} = \text{tr } P_\lambda$$

analytisch, also konstant.

Im Fall, dass γ einen einzigen nichtentarteten Eigenwert E_0 von H_0 umrandet, ist $\dim P_\lambda \mathfrak{H} = 1$. Sei Φ ein Eigenvektor von H_0 zum Eigenwert E_0 . Die Abbildung $\lambda \rightarrow (\Phi, P_\lambda \Phi)$ ist stetig und verschwindet nicht bei Null

$$(\Phi, P_0 \Phi) = \|\Phi\|^2 \neq 0 .$$

Also ist $P_\lambda \Phi \neq 0$ für kleine λ und damit ein Eigenvektor von $H(\lambda)$. Der zugehörige Eigenwert ergibt sich aus

$$E(\lambda) = \frac{(\Phi, H(\lambda) P_\lambda \Phi)}{(\Phi, P_\lambda \Phi)} .$$

Falls $\dim P_\lambda \mathfrak{H} = n$, konstruiert man unitäre Operatoren U_λ mit $U_\lambda P_0 = P_\lambda U_\lambda$. Differentiation liefert

$$U'_\lambda P_0 = P'_\lambda U_\lambda + P_\lambda U'_\lambda .$$

Auflösen nach P'_λ ergibt, unter Benutzung von $P_0 U_\lambda^{-1} = U_\lambda^{-1} P_\lambda$

$$P'_\lambda = [U'_\lambda U_\lambda^{-1}, P_\lambda] .$$

Um eine Lösung dieser Gleichung zu finden, differenzieren wir zunächst die Projektorgleichung $P_\lambda^2 = P_\lambda$,

$$P'_\lambda P_\lambda + P_\lambda P'_\lambda = P'_\lambda .$$

Hieraus folgt insbesondere durch Multiplikation mit P_λ

$$P_\lambda P'_\lambda P_\lambda = 0 .$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich

$$P'_\lambda = [[P'_\lambda, P_\lambda], P_\lambda] .$$

Wir setzen $Q_\lambda = [P'_\lambda, P_\lambda]$. Eine Lösung für U_λ ergibt sich also als Lösung der Gleichung

$$U'_\lambda = Q_\lambda U_\lambda \tag{I.14}$$

mit der Anfangsbedingung $U_0 = \mathbf{1}$. Die Lösung kann durch einen Potenzreihenansatz gefunden werden:

$$\begin{aligned} Q_\lambda &= Q_0 + \lambda Q_1 + \dots \\ U_\lambda &= U_0 + \lambda U_1 + \dots \end{aligned}$$

mit $U_0 = \mathbf{1}$ und

$$U_k = k^{-1}(Q_0 U_{k-1} + Q_1 U_{k-2} + \dots + Q_{k-1}) .$$

Per Konstruktion besitzt jetzt der Operator

$$\tilde{H}_\lambda = U_\lambda^{-1} H_\lambda U_\lambda$$

den invarianten Unterraum $P_0 \mathfrak{H}$. Seien $E_{\lambda,i}$ die Eigenwerte und $\tilde{\Phi}_{\lambda,i}$ die zugehörigen Eigenvektoren von \tilde{H}_λ auf diesem Unterraum. Dann sind $\Phi_{\lambda,i} = U_\lambda \tilde{\Phi}_{\lambda,i}$ die Eigenvektoren von H_λ auf $P_\lambda \mathfrak{H}$ mit Eigenwerten $E_{\lambda,i}$.

In erster Ordnung gilt

$$P_\lambda = P_0 + \lambda P_1 , \quad P_1 = \frac{1}{2\pi i} \int_\gamma dz R_0(z) H_1 R_0(z) ,$$

$$U_\lambda = 1 + \lambda Q_0 , \quad Q_0 = [P_0, P_1] ,$$

und damit

$$\tilde{H}_\lambda = H_0 + \lambda(H_1 + [H_0, [P_1, P_0]]) .$$

Mit $[H_0, P_0] = 0$ und $P_0 P_1 P_0 = 0$ folgt

$$P_0 \tilde{H}_\lambda P_0 = P_0 (H_0 + \lambda H_1) P_0 .$$

Es ergibt sich also genau derjenige Operator, den wir bereits bei der formalen Störungstheorie erster Ordnung betrachtet haben.

Die höheren Ordnungen der Störungstheorie führen in derselben Weise auf endlich dimensionale Eigenwertprobleme.

Aus den obigen Überlegungen entnimmt man, dass die Anwendung der Störungstheorie gerechtfertigt ist, wenn die folgenden Voraussetzungen erfüllt sind:

- (i) $\|H_1 R_0(z)\| < \infty$ für alle $z \notin \text{sp } H_0$.
- (ii) Die untersuchte Menge von Eigenwerten von H_0 ist isoliert vom übrigen Spektrum.
- (iii) Der Störparameter λ ist genügend klein (in Abhängigkeit von $\|H_1 R_0(z)\|$ und dem Abstand der zu untersuchenden Eigenwerte vom restlichen Spektrum).

Bei vielen erfolgreichen Anwendungen der Störungstheorie sind diese Voraussetzungen nicht erfüllt. Ein besonders merkwürdiges Beispiel bildet der Stark-Effekt. Man kann nämlich zeigen, dass der Operator

$$H_\lambda = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{|\mathbf{y}|} + \lambda y_3$$

für $\lambda \neq 0$ überhaupt keine normierbaren stationären Zustände besitzt. Dies liegt daran, dass das Potential im Unendlichen nach unten unbeschränkt ist und dass es für jeden Zustand eine endliche Wahrscheinlichkeit gibt, in das Gebiet unendlich tiefen Potentials zu gelangen. Es stellt sich daher die Frage, „wieso so viele Physiker erfolgreiche Karrieren durch Messung und Berechnung der Eigenwerte von H_λ gemacht haben“ (Thirring, Bd. 3).

Die Antwort ist, dass dieser Operator langlebige Resonanzen besitzt, deren Energien man mit Hilfe der Störungstheorie approximativ berechnen kann. Allerdings ist der Begriff der Resonanz mathematisch schwer zu fassen. Ein einfaches Argument, warum die Störungstheorie oft bessere Antworten liefert, als nach der obigen Analyse zu erwarten ist, kann wie folgt gegeben werden.

Sei P_0 ein Spektralprojektor von H_0 zum Eigenwert E_0 und sei $\Psi_0 \in P_0\mathfrak{H}$ ein Eigenvektor von $P_0H_1P_0$ zum Eigenwert E_1 . Der Vektor

$$\Psi_\lambda = \Psi_0 - \lambda(H_0 - E_0)^{-1}(H_1 - E_1)\Psi_0$$

erfüllt die Eigenwertgleichung bis auf Terme der Ordnung λ^2 ,

$$(H(\lambda) - E(\lambda))\Psi_\lambda = -\lambda^2(H_1 - E_1)(H_0 - E_0)^{-1}(H_1 - E_1)\Psi_0 .$$

Damit folgt

$$\begin{aligned} & \| (e^{itH(\lambda)} - e^{itE(\lambda)})\Psi_\lambda \|^2 = \\ & 4(\Psi_\lambda, \sin^2 \frac{t}{2}(H(\lambda) - E(\lambda))\Psi_\lambda) \\ & \leq t^2(\Psi_\lambda, (H(\lambda) - E(\lambda))^2\Psi_\lambda) \\ & = t^2\lambda^4\|(H_1 - E_1)(H_0 - E_0)^{-1}(H_1 - E_1)\Psi_0\|^2 , \end{aligned}$$

für Zeiten, die klein sind verglichen mit

$$T = \lambda^{-2}\|(H_1 - E_1)(H_0 - E_0)^{-1}(H_1 - E_1)\Psi_0\|^{-1} ,$$

verhält sich Ψ_λ also wie ein stationärer Zustand der Energie $E(\lambda)$.

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 I.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. Sei wie im vorigen Abschnitt

$$H = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{y}_1} - \frac{1}{|\mathbf{y}_1|} - \frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{y}_2} - \frac{1}{|\mathbf{y}_2|} + \frac{1}{Z} \frac{1}{|\mathbf{y}_1 - \mathbf{y}_2|} .$$

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

$$(\psi_\lambda, H\psi_\lambda) = 2(\varphi_\lambda, h_\lambda\varphi_\lambda) + 2(\varphi_\lambda, \frac{\lambda-1}{|\mathbf{y}|}\varphi_\lambda) + \frac{1}{Z}(\psi_\lambda, \frac{1}{|\mathbf{y}_1 - \mathbf{y}_2|}\psi_\lambda) .$$

Es gilt

$$(\varphi_\lambda, \frac{1}{|\mathbf{y}|}\varphi_\lambda) = \lambda^3 \pi^{-1} \int dr 4\pi r^2 \frac{1}{r} e^{-2\lambda r} = \lambda ,$$

sowie

$$(\psi_\lambda, \frac{1}{|\mathbf{y}_1 - \mathbf{y}_2|}\psi_\lambda) = \lambda(\psi_1, \frac{1}{|\mathbf{y}_1 - \mathbf{y}_2|}\psi_1) .$$

Im vorigen Abschnitt haben wir das Skalarprodukt auf der rechten Seite zu $\frac{5}{8}$ berechnet. Damit folgt

$$(\psi_\lambda, H\psi_\lambda) = -\lambda^2 + 2(\lambda-1)\lambda + \frac{1}{Z}\lambda\frac{5}{8} = \lambda^2 - (2 - \frac{5}{8Z})\lambda .$$

Das Minimum wird angenommen für $\lambda = 1 - \frac{5}{16Z}$ und beträgt

$$\inf_{\lambda} (\psi_\lambda, H\psi_\lambda) = -(1 - \frac{5}{16Z})^2 .$$

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.

Im Rahmen der Störungstheorie hatten wir gefunden, dass die Grundzustandsenergie $E_0(\lambda)$ der Hamiltonoperatoren $H_0 + \lambda H_1$ eine konkave Funktion von λ ist (wegen $\frac{d^2}{d\lambda^2} E_0(\lambda) \leq 0$). Mit Hilfe des Variationsverfahrens können wir diesen Sachverhalt sehr allgemein beweisen:

THEOREM I.2. Sei $H(\lambda) = H_0 + \lambda H_1$, $\lambda \in \mathbb{R}$ selbstadjungiert mit $\mathfrak{D}(H(\lambda)) = \mathfrak{D}(H_0)$. Dann ist die Grundzustandsenergie $E_0(\lambda)$ eine konkave Funktion von λ .

Beweis: Für alle $\Psi \in \mathfrak{D}(H_0)$ mit $\|\Psi\| = 1$ ist die Funktion

$$E_\Psi(\lambda) = (\Psi, H(\lambda)\Psi) = (\Psi, H_0\Psi) + \lambda(\Psi, H_1\Psi)$$

linear inhomogen, also konkav. Daher ist $E_0(\lambda)$ als Infimum konkaver Funktionen selbst konkav. \square

Die Variationsmethode liefert exakte obere Schranken für die Grundzustandsenergie. Sie gibt aber keine Information über die Güte dieser Schranken.

Eine untere Schranke für die Grundzustandsenergie erhält man aus der Templeschen Ungleichung:

THEOREM I.3. Sei H selbstadjungiert, sei E_0 die Grundzustandsenergie und δ der Abstand vom übrigen Spektrum von H . Sei $\Psi \in \mathfrak{D}(H)$ mit $\|\Psi\| = 1$ und

$$\langle H \rangle := (\Psi, H\Psi) < \hat{E} < E_0 + \delta .$$

Dann gilt

$$E_0 \geq \langle H \rangle - \frac{(\Delta H)^2}{\hat{E} - \langle H \rangle}$$

mit der quadratischen Unschärfe $(\Delta H)^2 = (\Psi, (H - \langle H \rangle)^2 \Psi)$.

Beweis: Für alle $E \in \text{sp } H$ gilt

$$(E - E_0)(E - \hat{E}) \geq 0 .$$

Also erfüllt der Vektor Ψ im Theorem die Ungleichung

$$(\Psi, (H - \hat{E})H\Psi) \geq E_0(\Psi, (H - \hat{E})\Psi) .$$

Nach Annahme gilt für Ψ

$$(\Psi, (H - \hat{E})\Psi) < 0 .$$

Daher folgt

$$E_0 \geq \frac{(\Psi, (H - \hat{E})H\Psi)}{(\Psi, (H - \hat{E})\Psi)} = \frac{\hat{E}\langle H \rangle - \langle H^2 \rangle}{\hat{E} - \langle H \rangle} = \langle H \rangle - \frac{(\Delta H)^2}{\hat{E} - \langle H \rangle} .$$

\square

Um diese Ungleichung anwenden zu können, benötigt man Informationen über die Energie des ersten angeregten Zustands. Wenn der

Eigenvektor Ψ_0 zur Grundzustandsenergie E_0 bekannt ist, so gilt nach dem Variationsprinzip

$$E_1 = \inf_{\Phi \perp \Psi_0, \|\Phi\|=1} (\Phi, H\Phi) .$$

Ist Ψ_0 nicht bekannt, so betrachtet man für jedes $\Psi \in \mathfrak{H}$ die Größe

$$E_1(\Psi) = \inf_{\Phi \perp \Psi, \|\Phi\|=1} (\Phi, H\Phi)$$

Offenbar gilt $E_1(\Psi) \leq E_1$. Daraus folgt das sogenannte Minimax-Prinzip

$$E_1 = \sup_{\Psi} \inf_{\Phi \perp \Psi, \|\Phi\|=1} (\Phi, H\Phi) .$$

Allgemein gilt für den n -ten Eigenwert E_n , von unten an mit Multiplizität gezählt,

$$E_n = \sup_{\Psi_1, \dots, \Psi_n \in \mathfrak{H}} \inf_{\substack{\Phi \perp \Psi_1, \dots, \Psi_n, \\ \|\Phi\| = 1}} (\Phi, H\Phi) .$$

Aus dem Minimax-Prinzip ergibt sich sofort die plausible Aussage, dass positive Störungen die Eigenwerte erhöhen: seien H_1, H_2 selbstadjungiert mit demselben Definitionsbereich, und sei

$$(\Phi, H_1\Phi) \geq (\Phi, H_2\Phi)$$

für alle $\Phi \in \mathfrak{D}(H_1) = \mathfrak{D}(H_2)$. Dann ist der n -te Eigenwert von H_1 größer oder gleich dem n -ten Eigenwert von H_2 .

Zur praktischen Anwendung des Minimax-Prinzips dient das folgende Corollar:

COROLLAR 1. Sei V ein n -dimensionaler Teilraum von $\mathfrak{D}(H)$, und sei P der Orthogonalprojektor auf V . Seien $\hat{E}_1 \leq \dots \leq \hat{E}_n$ die Eigenwerte von PHP , eingeschränkt auf V . Dann gilt

$$E_k \leq \hat{E}_k, \quad k = 1, \dots, n .$$

Beweis:

$$\begin{aligned} \hat{E}_k &= \sup_{\Psi_1, \dots, \Psi_{k-1} \in V} \inf_{\substack{\Phi \perp \Psi_1, \dots, \Psi_{k-1}, \\ \Phi \in V, \|\Phi\| = 1}} (\Phi, H\Phi) \\ &= \sup_{\Psi_1, \dots, \Psi_{k-1} \in \mathfrak{H}} \inf_{\substack{\Phi \perp \Psi_1, \dots, \Psi_{k-1}, \\ \Phi \in V, \|\Phi\| = 1}} (\Phi, H\Phi) \\ &\geq \sup_{\Psi_1, \dots, \Psi_{k-1} \in \mathfrak{H}} \inf_{\substack{\Phi \perp \Psi_1, \dots, \Psi_{k-1}, \\ \Phi \in \mathfrak{D}(H), \|\Phi\| = 1}} (\Phi, H\Phi) \\ &= E_k . \end{aligned}$$

□

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 I.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

$$\begin{aligned} U(t, t_0) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{[t_0, t]^n} d^n \mathbf{t} T H(t_1) \cdots H(t_n) \\ &=: T e^{-i \int_{t_0}^t dt' H(t')} , \end{aligned}$$

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

$$\langle \overline{f(t)} f(t') \rangle = \int d\omega I(\omega) e^{i\omega(t-t')}$$

$$\langle f(t) f(t') \rangle = 0 = \overline{\langle f(t) f(t') \rangle} .$$

Ist die Quelle eine Zeit T lang eingeschaltet, so gilt für die Übergangswahrscheinlichkeit im statistischen Mittel

$$W_{i \rightarrow f} = \int d\omega I(\omega) (|(\Phi_f, A\Phi_i)|^2 \frac{4 \sin^2(\omega - \omega_{if})T/2}{(\omega - \omega_{if})^2} + |(\Phi_f, A^*\Phi_i)|^2 \frac{4 \sin^2(\omega + \omega_{if})T/2}{(\omega + \omega_{if})^2}) .$$

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 Übergangsrate $w_{i \rightarrow f}$ (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

$$(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta)\mathbf{A}(\mathbf{x}, t) = 0$$

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 $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$. 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 Übergangsrates

$$w_{i \rightarrow f} = \pi e^2 I(\omega_{if}) |(\Phi_i, \mathbf{n} \cdot \mathbf{x} \Phi_i)|^2$$

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“).

$-\Gamma/2$ lässt sich im folgenden Sinn als Imaginärteil der Energie in zweiter Ordnung Störungstheorie interpretieren. Im Fall isolierter nichtentarteter Eigenwerte hatten wir für die Korrektur zweiter Ordnung gefunden

$$E_2 = -(PH_1\Psi, (H_0 - E_0)^{-1}PH_1\Psi) ,$$

wobei P der Projektor auf das orthogonale Komplement von Ψ ist. Wenn E_0 nicht isoliert ist, dann ist $(H_0 - E_0)^{-1}$ auf $P\mathfrak{H}$ nicht beschränkt. Man betrachtet stattdessen für $\text{Im } z > 0$

$$\begin{aligned} E_2(z) &= -(PH_1\Psi, (H_0 - z)^{-1}PH_1\Psi) \\ &= - \int d\mu(k) |(\chi_k, H_1\Psi)|^2 (E(k) - z)^{-1} \end{aligned}$$

Mit $\lim \text{Im} \frac{1}{x - i\varepsilon} = \pi\delta(x)$ ergibt sich

$$\lim \text{Im} E_2(E_0 + i\varepsilon) = -\Gamma/2 .$$

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 $\mathbf{e}_\lambda, \lambda = 1, 2$ 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

$$\begin{aligned} w &= 2\pi \frac{e^2}{m^2} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{2|\mathbf{k}|} \sum_{\lambda} \delta(|k| - \omega_{if}) |(\Phi_f, \langle \mathbf{k}, \lambda | \mathbf{A}(\mathbf{x}) | 0 \rangle \cdot \mathbf{p} \Phi_i)|^2 \\ &= 2\pi e^2 \omega_{if}^2 |(\Phi_f, \mathbf{x} \Phi_i)|^2 (2\pi)^{-3} \int dk \frac{k}{2} \delta(k - \omega_{if}) 2\pi \int d\theta \sin \theta (1 - \cos^2 \theta) \\ &= \frac{4}{3} \alpha \omega_{if}^3 |(\Phi_f, \mathbf{x} \Phi_i)|^2 . \end{aligned}$$

4. Plötzliche und adiabatische Änderungen

Wir wollen jetzt zwei Extremfälle zeitlich veränderlicher Hamiltonoperatoren untersuchen. Sei $H(s)$, $s \in [0, 1]$ eine Familie selbstadjungierter Operatoren. Wir skalieren die Zeitabhängigkeit von H und setzen $H_{\tau}(t) = H(t/\tau)$, $t \in [0, \tau]$. Wir untersuchen die τ -Abhängigkeit der zugehörigen Zeitentwicklungsoperatoren $U_{\tau}(t, 0)$. Zunächst beschäftigen wir uns mit der plötzlichen Änderung ($\tau \rightarrow 0$). Es gilt die Integralgleichung

$$U_{\tau}(s\tau, 0) = 1 - i\tau \int_0^s ds' H(s') U_{\tau}(s'\tau, 0) .$$

Ist $H(s)$ gleichmäßig beschränkt, $\|H(s)\| < c$, so folgt

$$\|U_{\tau}(s\tau, 0) - \mathbf{1}\| \leq \tau c ,$$

d.h. $U_{\tau}(s\tau) \rightarrow \mathbf{1}$ im Limes $\tau \rightarrow 0$. Bei sprunghafter Änderung des Hamiltonoperators

$$H(t) = H_i , \quad i \in [t_i, t_{i+1}] , \quad t_0 < t_1 < \dots < t_n$$

tragen also die Sprungstellen nichts zum Zeitentwicklungsoperator bei, und wir erhalten

$$U(t, t') = e^{-iH_j(t-t_j)} e^{-iH_{j-1}(t_j-t_{j-1})} \dots e^{-iH_{k-1}(t_k-t')} ,$$

falls $t_{k-1} \leq t' \leq \dots \leq t_j \leq t \leq t_{j+1}$.

Ein Beispiel für eine plötzliche Änderung ist die Änderung des Coulombfelds eines Kerns infolge eines β -Zerfalls.

Der andere Extremfall ist der adiabatische (unendlich langsame) Übergang. Hierbei betrachtet man den Limes $\tau \rightarrow \infty$. Sei $E(s)$ ein isolierter Eigenwert von $H(s)$, $s \in [0, 1]$, mit Spektralprojektor $P(s)$, sodass die operatorwertigen Funktionen $H(s)$, $E(s)$ und $P(s)$ (in einem zu präzisierenden Sinn) genügend glatt sind. Im Rahmen der Störungstheorie haben wir eine Familie unitärer Operatoren V_s gefunden, die den Spektralprojektor $P(s)$ in $P(0)$ überführen,

$$V_s P(0) = P(s) V_s ,$$

und durch die Differentialgleichung

$$\frac{d}{ds} V_s = \left[\frac{d}{ds} P(s), P(s) \right] V_s$$

und die Anfangsbedingung $V_0 = 1$ bestimmt sind. Insbesondere gilt

$$P(s)V'_sP(0) = P(s)[P'(s), P(s)]V_sP(0) = P(s)[P'(s), P(s)]P(s)V_s = 0 .$$

Es gilt nun, dass der Zeitentwicklungsoperator $U_\tau(s\tau, 0)$ bis auf einen oszillierenden Faktor gegen V_s strebt. Die adiabatische Zeitentwicklung führt also Eigenzustände in Eigenzustände über. Es gilt das Adiabatentheorem

THEOREM I.4.

$$\|(U_\tau(s\tau, 0) - e^{-i\tau \int_0^s ds' E(s')} V_s)P(0)\| \leq \text{const} \tau^{-1} .$$

Beweis: Sei $W_\tau(s) = U_\tau(s\tau, 0)e^{i\tau \int_0^s ds' E(s')}$. Wir wollen zeigen, dass die Norm von $(W_\tau(s)^*V_s - \mathbf{1})P(0)$ wie τ^{-1} gegen Null konvergiert. Wir betrachten die Ableitung dieses Operators nach s ,

$$\frac{d}{ds}W_\tau(s)^*V_sP(0) = \left(\frac{d}{ds}W_\tau(s)^*\right)V_sP(0) + W_\tau(s)^*\frac{d}{ds}V_sP(0) .$$

Es gelten die Beziehungen

$$\frac{d}{ds}W_\tau(s)^* = i\tau W_\tau(s)^*(H(s) - E(s)) ,$$

$$V_sP(0) = P(s)V_s ,$$

und

$$(H(s) - E(s))P(s) = 0 .$$

Daher verschwindet der erste Term in der Ableitung. Im zweiten Term können wir wegen $P(s)V'_sP(0) = 0$ einen Faktor $(\mathbf{1} - P(s))$ vor V'_s einfügen.

Nach Voraussetzung ist $E(s)$ im Spektrum von $H(s)$ isoliert. Daher existiert das Inverse von $H(s) - E(s)$ auf $(\mathbf{1} - P(s))\mathfrak{H}$, und wir können die Beziehung

$$W_\tau(s)^*(\mathbf{1} - P(s)) = \frac{1}{i\tau} \frac{d}{ds}W_\tau(s)^*(H(s) - E(s))^{-1}(\mathbf{1} - P(s))$$

benutzen. Wir finden

$$\frac{d}{ds}W_\tau(s)^*V_sP(0) = \frac{1}{i\tau} \frac{d}{ds}W_\tau(s)^*A(s)$$

mit

$$A(s) = (H(s) - E(s))^{-1}(\mathbf{1} - P(s))\frac{d}{ds}V_sP(0) .$$

Durch partielle Integration erhalten wir schließlich

$$(W_\tau(s)^*V_s - \mathbf{1})P(0) = \frac{1}{i\tau} \left(W_\tau(s)^*A(s) - A(0) - \int ds' W_\tau(s')^* \frac{d}{ds'} A(s') \right) .$$

Unter der Voraussetzung, dass A und seine Ableitung gleichmäßig beschränkt sind (hierfür ist die Isoliertheit von $E(s)$ wesentlich), erhält man die gewünschte Abschätzung.

Bei langsamen Änderungen bleibt ein System also in einem Eigenzustand. Bei periodischen Änderungen kehrt es daher zum Grundzustand des ursprünglichen Hamiltonoperators zurück, wenn es zu Beginn im Grundzustand war; der Operator V_s kann aber selbst im nichtentarteten Fall verschieden von $\mathbf{1}$ sein. („Berry-Phase“).

KAPITEL II

Der klassische Limes

1. Klassische Mechanik als Grenzfall der Quantenmechanik

Bei der Begründung der Quantenmechanik hat das Korrespondenzprinzip eine große Rolle gespielt. Nach diesem Prinzip müssen die Aussagen der Quantenmechanik in den Bereichen, in denen die klassische Mechanik gültig ist, mit dieser (approximativ) übereinstimmen.

Eine erste Präzisierung dieser heuristischen Forderung ist das Ehrenfest-Theorem

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \mathbf{x} \rangle = \langle \mathbf{F}(\mathbf{x}) \rangle$$

mit $\mathbf{F} = -\text{grad } V$. Falls $\langle \mathbf{F}(\mathbf{x}) \rangle = \mathbf{F}(\langle \mathbf{x} \rangle)$, also für konstante und lineare Kraftgesetze, genügen die Erwartungswerte den klassischen Bewegungsgleichungen.

Wir wollen die Abweichungen von der klassischen Bahn untersuchen. Seien für einen Zustand die Erwartungswerte von Ort und Geschwindigkeit durch

$$\langle \mathbf{x} \rangle = \vec{\xi}_0, \quad \langle \dot{\mathbf{x}} \rangle = \vec{\eta}_0$$

gegeben. Sei $\vec{\xi}(t)$ die Lösung der klassischen Bewegungsgleichung mit den Anfangsbedingungen

$$\vec{\xi}(0) = \vec{\xi}_0, \quad \dot{\vec{\xi}}(0) = \vec{\eta}_0.$$

Dann gilt (im Heisenberg-Bild) für die Abweichung von der klassischen Bahn die Gleichung

$$m \frac{d^2}{dt^2} (\mathbf{x}(t) - \vec{\xi}(t)) = \text{grad } V(\xi(t)) - \text{grad } V(\mathbf{x}(t)).$$

Wir entwickeln jetzt V bis zur 2. Ordnung um die klassische Bahn,

$$\begin{aligned} V(\mathbf{x}) &= V(\vec{\xi}(t)) + \text{grad } V(\vec{\xi}(t)) \cdot (\mathbf{x} - \vec{\xi}(t)) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}(\vec{\xi}(t)) (x_i - \xi_i(t))(x_j - \xi_j(t)). \end{aligned}$$

In dieser Ordnung erhält man die Bewegungsgleichung

$$m \frac{d^2}{dt^2} (x_i(t) - \xi_i(t)) = - \sum_j \partial_i \partial_j V(\vec{\xi}(t)) (x_j(t) - \xi_j(t)).$$

Die Abweichung von der klassischen Bahn gehorcht also einem Bewegungsgesetz mit linearer Kraft; falls die Matrix der partiellen Ableitungen $(\partial_i \partial_j V)$ positiv definit ist, oszilliert $\mathbf{x}(t)$ um die klassische Bahn, sonst wächst die Abweichung linear in t (bei Null-Eigenwerten) oder exponentiell (bei negativen Eigenwerten).

2. Die WKB-Methode

Diese nach Wenzel, Kramers und Brillouin benannte Methode beruht auf einer Entwicklung der Wellenfunktionen nach \hbar .

Sei $\psi_{\hbar}(x)$ eine \hbar -abhängige Familie von Eigenfunktionen der Hamiltonoperatoren

$$H_{\hbar} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

in einer Dimension. Wir machen den Ansatz

$$\psi_{\hbar}(x) = A(x) e^{\frac{i}{\hbar} S(x)}$$

mit A und S gerade in \hbar . Die Eigenwertgleichung für ψ_{\hbar} führt zu der Gleichung

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

Zerlegung in den geraden und den ungeraden Anteil in \hbar ergibt die beiden Gleichungen

$$(S')^2 - 2m(E - V) = \hbar^2 \frac{A''}{A} , \quad (\text{II.1})$$

$$2A'S' + AS'' = 0 .$$

Die zweite Gleichung läßt sich integrieren. Es gilt

$$(\ln A)' = \frac{A'}{A} = -\frac{1}{2} \frac{S''}{S'} = -\frac{1}{2} (\ln S')' .$$

Also erhalten wir als Lösung

$$A = c(S')^{-\frac{1}{2}} , \quad c \in \mathbb{C} .$$

Hieraus folgt

$$\frac{A''}{A} = \frac{3}{4} \frac{(S'')^2}{(S')^2} - \frac{1}{2} \frac{S'''}{S'} .$$

Einsetzen in die Gleichung (II.1) ergibt die folgende nichtlineare Differentialgleichung für S

$$(S')^2 = 2m(E - V) + \hbar^2 \left(\frac{3}{4} \frac{(S'')^2}{(S')^2} - \frac{1}{2} \frac{S'''}{S'} \right) . \quad (\text{II.2})$$

Die WKB-Näherung besteht nun darin, S nach Potenzen von \hbar^2 zu entwickeln,

$$S = S_0 + \hbar^2 S_1 + \dots .$$

In unterster Ordnung erhält man die Gleichung

$$(S'_0)^2 = 2m(E - V) .$$

Im klassisch erlaubten Bereich $E > V(x)$ definiert man die reduzierte Wellenlänge

$$\lambda(x) = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(E - V(x))}}$$

und findet als Lösungen

$$S'_0 = \pm \frac{\hbar}{\lambda} ,$$

also

$$S_0 = c_1 \pm \hbar \int \frac{dx}{\lambda} , \quad A = c_2 \sqrt{\lambda} .$$

Für die Wellenfunktion ergibt sich damit

$$\psi = c\sqrt{\lambda} e^{\pm i \int \frac{dx}{\lambda}} .$$

Als approximative Lösungen der Schrödingergleichung wählen wir alle Linearkombinationen der gefundenen Wellenfunktionen.

Entsprechend erhält man im klassisch verbotenen Bereich

$$\psi = c\sqrt{l} e^{\pm \int \frac{dx}{l}}$$

mit der Eindringtiefe

$$l(x) = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V(x) - E)}} .$$

Um einen Eindruck von der Güte der Approximation zu bekommen, bestimmen wir die erste Korrektur S_1 . Es gilt

$$2S'_0 S'_1 = \frac{3}{4} \frac{(S''_0)^2}{(S'_0)^2} - \frac{1}{2} \frac{S'''_0}{S'_0} .$$

Im klassisch erlaubten Bereich $E > V$ findet man

$$\hbar S'_1 = \pm \left(\frac{1}{4} \lambda'' - \frac{\lambda^2}{8\lambda} \right) .$$

Wir erwarten daher, dass die WKB-Näherung nur da gut ist, wo sich die reduzierte Wellenlänge λ wenig ändert. Entsprechend findet man für den klassisch verbotenen Bereich $E < V$ das Kriterium $|l'| \ll 1$.

Dieses Kriterium ist sicher an den klassischen Umkehrpunkten x_0 mit $E = V(x_0)$ verletzt. Wenn die Ableitung von V an diesen Punkten nicht verschwindet, können wir V durch eine lineare Funktion approximieren,

$$V(x) \approx E - F(x - x_0) ,$$

mit der an der Stelle x_0 wirkenden Kraft F . Die Schrödingergleichung mit linearem Potential lässt sich geschlossen lösen. Das asymptotische Verhalten der beiden linear unabhängigen Lösungen ist (für $F > 0$)

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= \begin{cases} \frac{\sqrt{l}}{2} e^{-\int_{x_0}^x \frac{dx'}{l(x')}} & , \quad x \ll x_0 \\ \sqrt{\lambda} \cos\left(\int_{x_0}^x \frac{dx'}{\lambda(x')} - \frac{\pi}{4}\right) & , \quad x \gg x_0 \end{cases} \\ \psi_2(x) &= \begin{cases} \sqrt{l} e^{\int_{x_0}^x \frac{dx'}{l(x')}} & , \quad x \ll x_0 \\ -\sqrt{\lambda} \sin\left(\int_{x_0}^x \frac{dx'}{\lambda(x')} - \frac{\pi}{4}\right) & , \quad x \gg x_0 \end{cases} \end{aligned}$$

sie stimmen also weit von x_0 mit den vorher gefundenen Lösungen überein. Sie können daher benutzt werden, um diese in getrennten Bereichen definierten Lösungen miteinander zu verbinden.

Als erstes Beispiel betrachten wir einen Potentialtopf mit $V > E$ außerhalb eines Intervalls $[a, b]$ und $V < E$ im Inneren des Intervalls. Für normierbare Lösungen gilt für $x < a$

$$\psi(x) = c \frac{\sqrt{l}}{2} e^{-\int_x^a \frac{dx'}{l(x')}} ,$$

und für $x > b$ gilt

$$\psi(x) = c' \frac{\sqrt{l}}{2} e^{-\int_b^x \frac{dx'}{l(x')}} .$$

Im Intervall $[a, b]$ gilt wegen der beiden Anschlussbedingungen

$$\begin{aligned} \psi(x) &= c\sqrt{\lambda} \cos\left(\int_a^x \frac{dx'}{\lambda(x')} - \frac{\pi}{4}\right) \\ &= c'\sqrt{\lambda} \cos\left(\int_x^b \frac{dx'}{\lambda(x')} - \frac{\pi}{4}\right) . \end{aligned}$$

Diese Bedingung ist nur erfüllbar, wenn gilt

$$\int_a^b \frac{dx}{\lambda} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi .$$

Hieraus folgt mit $p = \lambda/\hbar$ die Bohr-Sommerfeldsche Quantisierungsbedingung

$$\oint p dx = \left(n + \frac{1}{2}\right)h ,$$

wobei das Integral über eine volle Periode der klassischen Bahn zu nehmen ist.

Als ein zweites Beispiel betrachten wir den Tunneleffekt. Sei V ein Potential mit $V > E$ in einem Intervall $[a, b]$, $V < E$ außerhalb des Intervalls und $V(x) \rightarrow V_{\pm}$ für $x \rightarrow \pm\infty$. Wir wollen die Wahrscheinlichkeit abschätzen, mit der ein von links mit der Energie E kommendes Teilchen nach $x = +\infty$ gelangt. Wir setzen daher im Bereich $x > b$ eine auslaufende Welle an, die nach der WKB-Methode gegeben ist durch

$$\psi(x) = c\sqrt{\lambda} e^{i \int_b^x \frac{dx'}{\lambda} - i \frac{\pi}{4}} .$$

Wegen der Anschlussbedingung am Punkt b haben wir im Bereich $a < x < b$

$$\psi(x) = \frac{c}{2}\sqrt{l}e^{-\int_x^b \frac{dx'}{l}} - ic\sqrt{l}e^{\int_x^b \frac{dx'}{l}} .$$

Wir setzen

$$\tau = \int_a^b \frac{dx}{l}$$

und finden

$$\psi(x) = \frac{c}{2}\sqrt{l}e^{-\tau}e^{\int_a^x \frac{dx'}{l}} - ic\sqrt{l}e^{\tau}e^{-\int_a^x \frac{dx'}{l}} .$$

Wir können jetzt die Anschlussbedingung am Punkt a berücksichtigen und erhalten als Lösung im Bereich $x < a$

$$\begin{aligned} \psi(x) = & -\frac{c}{2}e^{-\tau}\sqrt{\lambda} \sin\left(\int_x^a \frac{dx'}{\lambda(x')} - \frac{\pi}{4}\right) \\ & - 2ice^{\tau}\sqrt{\lambda} \cos\left(\int_x^a \frac{dx'}{\lambda(x')} - \frac{\pi}{4}\right) . \end{aligned}$$

Spaltet man diese Lösung nach dem einlaufenden (d.h. die Ableitung nach x im Exponenten ist positiv) und reflektierten Anteil auf, so findet man vor dem einlaufenden Anteil den Koeffizienten

$$a = -ic\sqrt{\lambda}\left(\frac{1}{4}e^{-\tau} + e^{\tau}\right) ,$$

und vor dem reflektierten steht der Faktor

$$b = -ic\sqrt{\lambda}\left(-\frac{1}{4}e^{-\tau} + e^{\tau}\right)$$

Wählt man c so, dass der einfallende Strom $|a|^2/\lambda$ auf 1 normiert ist, so finden wir für den transmittierten Strom (dieser entspricht dann der Tunnelwahrscheinlichkeit)

$$T = |c|^2/\lambda = \frac{e^{-2\tau}}{\left(1 + \frac{1}{4}e^{-2\tau}\right)^2} .$$

Für den reflektierten Strom ergibt sich

$$R = \frac{\left(1 - \frac{1}{4}e^{-2\tau}\right)^2}{\left(1 + \frac{1}{4}e^{-2\tau}\right)^2} ,$$

im Einklang mit der Stromerhaltung $T + R = 1$.

KAPITEL III

Pfadintegrale

Wahrscheinlichkeiten spielen in der Quantenmechanik eine große Rolle. Daher liegt die Frage nahe, welche Beziehung die Quantenmechanik zu statistischen Theorien hat. Zunächst springt ins Auge, dass die freie Schrödingergleichung formal mit der Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} T(t, \mathbf{x}) = \alpha \Delta T(t, \mathbf{x})$$

übereinstimmt, wobei T die Temperaturverteilung und $\alpha = \frac{\lambda}{c\rho}$ ist, mit der Wärmeleitfähigkeit λ , der spezifischen Wärmekapazität c und der Dichte ρ . Die Wärmeleitungsgleichung stimmt mit der Diffusionsgleichung überein. Diese besitzt eine wahrscheinlichkeitstheoretische Interpretation, die von Einstein in seiner Theorie der Brownschen Bewegung gefunden worden ist.

Man löst die Wärmeleitungsgleichung durch einen Zeitentwicklungskern (den sogenannten Wärmekern („heat kernel“))

$$K(t, \mathbf{x}) = (2\pi)^{-3} \int d^3\mathbf{k} e^{-\alpha|\mathbf{k}|^2 t} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} = (4\pi\alpha t)^{-3/2} e^{-\frac{|\mathbf{x}|^2}{4\alpha t}} \quad t > 0 ,$$

der die folgenden Eigenschaften besitzt

$$\begin{aligned} \int d^3\mathbf{y} K(t-t', \mathbf{x}-\mathbf{y}) K(t', \mathbf{y}) &= K(t, \mathbf{x}) , \quad t > t' > 0 \\ \lim_{t \rightarrow 0} K(t, \mathbf{x}) &= \delta(\mathbf{x}) \\ \frac{\partial}{\partial t} K(t, \mathbf{x}) &= \alpha \Delta K(t, \mathbf{x}) \\ K(t, \mathbf{x}) &\geq 0 \\ \int d^3\mathbf{x} K(t, \mathbf{x}) &= 1 \end{aligned}$$

Die Lösung des Cauchy-Problems für die Wärmeleitungsgleichung ist

$$T(t, \mathbf{x}) = \int d^3\mathbf{y} K(t, \mathbf{x}-\mathbf{y}) T(0, \mathbf{y}) .$$

Bei der Anwendung dieser Gleichung auf die Brownsche Bewegung interpretiert man

$$W(G, t) := \int_G d^3\mathbf{x} K(t, \mathbf{x}-\mathbf{y})$$

als die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen zur Zeit t im Gebiet G zu finden, wenn es sich zur Zeit 0 im Punkt \mathbf{y} aufgehalten hat. Entsprechend

ist für $0 \equiv t_0 < t_1 < \dots < t_n$ die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen zur Zeit t_i im Gebiet G_i ist,

$$\begin{aligned} W(G_1 \times \dots \times G_n, t_1, \dots, t_n) \\ = \int_{G_1 \times \dots \times G_n} d^{3n} \mathbf{x} K(t_n - t_{n-1}, \mathbf{x}_n - \mathbf{x}_{n-1}) \cdots K(t_1, \mathbf{x}_1 - \mathbf{y}) . \end{aligned}$$

Man erhält auf diese Weise eine Wahrscheinlichkeitsverteilung auf der Menge der möglichen Bahnen des Teilchens, das sogenannte Wiener-Maß μ_W . Der Integrand ist

$$\prod_{i=1}^n (4\pi\alpha(t_i - t_{i-1}))^{-3/2} e^{-\frac{1}{4\alpha} \sum_{i=1}^n \frac{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_{i-1}|^2}{t_i - t_{i-1}}} .$$

Der Exponent ist eine Riemann-Summe für das Integral

$$- \int_{t_0}^{t_n} dt |\dot{\mathbf{x}}(t)|^2 .$$

Dies suggeriert die folgende Darstellung des Wiener-Maßes:

$$d\mu_W(\mathbf{x}) = D\mathbf{x} e^{-\int_0^t dt |\dot{\mathbf{x}}(t)|^2} .$$

Hierbei stellt man sich $D\mathbf{x}$ als ein geeignet normiertes Lebesgue-Maß auf dem Raum der Bahnen $\mathbf{x}(t)$ vor. Wenn man die Zeit durch ein (eindimensionales) Gitter ersetzt, liefert diese Vorstellung das richtige Ergebnis. Im kontinuierlichen Fall gibt es kein Lebesgue-Maß auf dem Raum der Bahnen; außerdem läßt sich zeigen, daß die Bahnen mit Wahrscheinlichkeit 1 nicht differenzierbar sind. Trotz dieser Einschränkungen ist die angegebene Darstellung von großem heuristischen Wert.

Dass eine entsprechende Interpretation auch in der Quantenmechanik möglich ist, wurde, aufbauend auf älteren Ideen von Dirac, zuerst von Feynman gesehen. Im kräftefreien Fall ist der Integralkern K des Zeitentwicklungsoperators $e^{-iH_0 t}$, $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$,

$$(e^{-itH_0} \psi)(\mathbf{x}) = \int d^3 \mathbf{y} K(t, \mathbf{x} - \mathbf{y}) \psi(\mathbf{y})$$

gegeben durch

$$K(t, \mathbf{x}) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t} \right)^{3/2} e^{i \frac{m |\mathbf{x}|^2}{2 \hbar t}} .$$

Nach Aufteilung des Intervalls $[0, t]$ findet man wie bei der Brownschen Bewegung

$$K(t, \mathbf{x}_f - \mathbf{x}_i) = \int D\mathbf{x} e^{\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{x})}$$

mit der klassischen Wirkung

$$S(\mathbf{x}) = \int_0^t L(\mathbf{x}(t'), \dot{\mathbf{x}}(t')) dt' = \int_0^t \frac{m}{2} |\dot{\mathbf{x}}|^2 .$$

Auch diese Formel ist natürlich nur heuristisch.

Verblüffend ist jetzt, dass man dieselbe Formel bekommt, wenn das Teilchen sich unter dem Einfluss eines Potentials befindet. Dies kann man mit Hilfe der sogenannten Trotter-Produkt-Formel begründen.

THEOREM III.1. Seien H , H_0 und V selbstadjungierte Operatoren mit $\mathfrak{D}(H) = \mathfrak{D}(H_0) \cap \mathfrak{D}(V)$ und $H = H_0 + V$. Dann gilt für alle $\Phi \in \mathfrak{H}$

$$\|(e^{-itH} - (e^{-itH_0/n} e^{-itV/n})^n)\Phi\| \rightarrow 0 .$$

Einen Beweis findet man z.B. im Reed-Simon.

Aus diesem Theorem ergibt sich für den Integralkern von e^{-itH}

$$\begin{aligned} (e^{-itH})(\mathbf{x}_f, \mathbf{x}_i) &= \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{mn}{2\pi it} \right)^{3n/2} \int d^3\mathbf{x}_n \cdots \int d^3\mathbf{x}_2 \\ \exp i \left(\frac{m}{2} \left(\frac{(\mathbf{x}_f - \mathbf{x}_n)^2}{t/n} + \dots + \frac{(\mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_i)^2}{t/n} \right) - \frac{t}{n} (V(\mathbf{x}_n) + \dots + V(\mathbf{x}_i)) \right) \\ &= D\mathbf{x} e^{iS(\mathbf{x})} \end{aligned}$$

mit der klassischen Wirkung

$$S(\mathbf{x}) = \int_0^t dt' L(\mathbf{x}(t'), \dot{\mathbf{x}}(t')) , \quad L(\mathbf{x}, \dot{\mathbf{x}}) = \frac{m}{2} |\dot{\mathbf{x}}|^2 - V(\mathbf{x}) .$$

Wertet man dieses Integral nach der Methode der stationären Phase aus, so erhält man als Hauptbeitrag die Beiträge der Bahnen mit stationärer Wirkung, also der Lösungen der klassischen Bewegungsgleichung. Die Quantenmechanik kann daher so gedeutet werden, dass die Amplitude für die Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen in der Zeit t von \mathbf{y} nach \mathbf{x} geht, sich als Superposition für alle Bahnen von \mathbf{y} nach \mathbf{x} ergibt, wobei jede Bahn \mathbf{x} mit dem Phasenfaktor $e^{iS(\mathbf{x})/\hbar}$ beiträgt. Im Limes $\hbar \rightarrow 0$ oszillieren die Beiträge der Bahnen, deren Wirkung nicht stationär ist, so stark, dass man die Gesetze der klassischen Mechanik erhält.

Obwohl es schwierig ist, diese heuristischen Ideen mathematisch zu präzisieren, so haben sie dennoch, vor allem in der semiklassischen Approximation, zu vielen interessanten Vermutungen geführt, die sich mit anderen Methoden (z.B. numerisch) überprüfen lassen.

Leichter präzisieren läßt sich die sogenannte euklidische Version des Pfadintegrals. Bekanntlich geht die Metrik des Minkowskiraums in die eines euklidischen Raumes über, wenn man t durch $-it$ ersetzt. In der Quantenmechanik studiert man den Operator

$$e^{-tH} .$$

Dieser Operator gehorcht der Diffusionsgleichung mit Potential V . Man findet formal

$$(e^{-tH})(\mathbf{x}_f, \mathbf{x}_i) = \int D\mathbf{x} e^{-S_E(\mathbf{x})}$$

mit der sogenannten euklidischen Wirkung

$$S_E(\mathbf{x}) = \int_0^t dt' \left(\frac{m}{2} |\dot{\mathbf{x}}(t')|^2 + V(\mathbf{x}(t')) \right) .$$

S_E ist also für geschwindigkeitsunabhängige Kräfte das Integral über die Energie längs der Bahn.

Rigoros beweisen läßt sich die Feynman-Kac-Formel

$$(e^{-tH})(\mathbf{x}_f, \mathbf{x}_i) = \int d\mu_{W, \mathbf{x}_f, \mathbf{x}_i, t}(\mathbf{x}) e^{-\int_0^t dt' V(\mathbf{x}(t'))} . \quad (\text{III.1})$$

Hierbei ist $\mu_{W, \mathbf{x}_f, \mathbf{x}_i, t}$ das Wiener-Maß über Bahnen $\mathbf{x}(t')$ mit $\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_i$, $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_f$. Die Normierung ist so gewählt, dass das Integral über alle zulässigen Bahnen gerade den Zeitentwicklungskern $e^{-tH_0}(\mathbf{x}_f, \mathbf{x}_i)$ ergibt.

Als eine Anwendung dieser Formel beweisen wir die Goldon-Thompson-Symanzik-Ungleichung, nach der die quantenmechanische Zustandssumme durch die klassische beschränkt ist.

THEOREM III.2.

$$\text{tr } e^{-\beta H} \leq h^{-3} \int d^3 \mathbf{p} d^3 \mathbf{x} e^{-\beta \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) \right)}$$

Beweis: In der klassischen Zustandssumme Z_{klass} kann die \mathbf{p} -Integration ausgeführt werden und ergibt einen Faktor $(2\pi m/\beta)^{3/2}$,

$$Z_{\text{klass}} = (2\pi \hbar^2 \beta / m)^{-3/2} \int d^3 \mathbf{x} e^{-\beta V(\mathbf{x})} .$$

Für die quantenmechanische Zustandssumme gilt nach der Feynman-Kac-Formel

$$\begin{aligned} Z_{\text{qm}}(\beta) &= \int d^3 \mathbf{x} e^{-\beta H(\mathbf{x}, \mathbf{x})} \\ &= \int d^3 \mathbf{y} \int d\mu_{W, \mathbf{y}, \mathbf{y}, \hbar\beta} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_0^{\hbar\beta} dt V(\mathbf{x}(t))} \\ &= \int d\mu_{W, 0, 0, \hbar\beta} \int d^3 \mathbf{y} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_0^{\hbar\beta} dt V(\mathbf{x}(t) + \mathbf{y})} \end{aligned}$$

Da die Exponentialfunktion konvex ist, gilt

$$e^{-\frac{1}{\hbar} \int_0^{\hbar\beta} dt V(\mathbf{x}(t) + \mathbf{y})} \leq \frac{1}{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} dt e^{-\beta V(\mathbf{x}(t) + \mathbf{y})}$$

(Jensensche Ungleichung). Setzt man diese Ungleichung in die Formel für die quantenmechanische Zustandssumme ein, so kann die t -Integration mit der \mathbf{y} -Integration vertauscht werden, und man erhält die klassische Zustandssumme. \square

Für den harmonischen Oszillator z.B. gilt

$$\begin{aligned} Z_{\text{qm}} &= \sum e^{-\beta \omega (n + \frac{1}{2}) \hbar} \\ &= \frac{e^{-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{2 \sinh \beta \hbar \omega / 2} , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Z_{\text{klass}} &= \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{1/2} \int dx e^{-\frac{\beta m \omega^2}{2} x^2} \\ &= \frac{1}{\beta\hbar\omega} . \end{aligned}$$

Für $\beta \rightarrow \infty$ (hohe Temperaturen) stimmen also klassische und quantenmechanische Zustandssumme überein, während für $\beta \rightarrow 0$ (tiefe Temperaturen) die quantenmechanische Zustandssumme deutlich kleiner als die klassische ist.

Eine weitere Konsequenz der Feynman-Kac-Formel ist die Positivität des Integralkerns von e^{-tH} .

THEOREM III.3. Es gilt $e^{-tH}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) > 0$ für fast alle \mathbf{x}, \mathbf{y} .

Beweis: Sei $I(R)$ die Wahrscheinlichkeit, dass eine Bahn von $(\mathbf{y}, 0)$ nach (\mathbf{x}, t) die Kugel mit Radius R , $R > |\mathbf{x}|, |\mathbf{y}|$, nicht verlässt. Diese Wahrscheinlichkeit ist größer als 0 (siehe z.B. Roepstorff). Sei $M(R) = \sup\{V(\mathbf{z}), |\mathbf{z}| < R\}$. Dann gilt

$$e^{-tH}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \geq e^{-tH_0}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) I(R) e^{-tM(R)} > 0 .$$

□

Hieraus folgt, dass der Grundzustand eindeutig ist:

THEOREM III.4. Wenn H einen Grundzustand besitzt, dann ist dieser nichtentartet. Die zugehörige Wellenfunktion Ω kann strikt positiv gewählt werden, $\Omega(x) > 0$ fast überall.

Beweis: Sei Ω der Grundzustand von H . Da H mit der komplexen Konjugation vertauscht, kann Ω reell gewählt werden. Wir können o.B.d.A. annehmen, dass die Grundzustandsenergie gleich Null ist. Dann gilt

$$\begin{aligned} \|\Omega\|^2 &= (\Omega, e^{-tH}\Omega) \\ &= \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{y} \overline{\Omega(\mathbf{x})} e^{-tH}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \Omega(\mathbf{y}) \\ &\leq \int d\mathbf{x} \int d\mathbf{y} |\Omega(\mathbf{x})| e^{-tH}(\mathbf{x}, \mathbf{y}) |\Omega(\mathbf{y})| \\ &= (|\Omega|, e^{-tH}|\Omega|) \\ &\leq \|\Omega\|^2 = \|\Omega\|^2 . \end{aligned}$$

Zerlegen wir Ω in positiven und negativen Anteil, $\Omega = \Omega_+ - \Omega_-$, $|\Omega| = \Omega_+ + \Omega_-$, so folgt $(\Omega_+, e^{-tH}\Omega_-) = 0$. Wegen der strikten Positivität des Integralkerns von e^{-tH} folgt daraus, dass entweder Ω_+ oder Ω_- verschwindet. Daher kann Ω immer als nichtnegative Funktion gewählt werden. Wegen $\Omega = e^{-tH}\Omega$ ergibt sich aus der strikten Positivität des Integralkerns auch die strikte Positivität von Ω .

Sei nun $\Psi \perp \Omega$ mit $e^{-tH}\Psi = \Psi$. Realteil und Imaginärteil von Ψ erfüllen dann dieselben Gleichungen; und mit demselben Argument

wie eben zeigt man, dass beide bis auf ein Vorzeichen mit ihren Beträgen übereinstimmen. Ihr Skalarprodukt mit Ω kann also nur dann verschwinden, wenn sie selbst gleich Null sind. \square

Die Positivität von Ω kann zur Berechnung verwendet werden. Sei Ω_0 eine beliebige nichtnegative Wellenfunktion ($\neq 0$). Dann gilt:

THEOREM III.5.

$$\Omega = \lim_{t \rightarrow \infty} e^{-tH} \Omega_0 \|e^{-tH} \Omega_0\|^{-1} \quad (\text{III.2})$$

Beweis: Es gilt

$$\Omega_0 = c\Omega + \Phi$$

mit $c = (\Omega, \Omega_0) > 0$ (wegen der Positivität von Ω und Ω_0) und $\Phi \perp \Omega$. Wir benutzen die Spektraldarstellung von H und identifizieren das orthogonale Komplement von Ω mit $L^2(K, d\mu)$, sodass H auf diesem Raum durch den Multiplikationsoperator $E(k)$ dargestellt wird, mit $E(k) \geq 0$ für $k \in K$ und

$$\int_{E(k)=0} d\mu(k) = 0 ,$$

da dieser Raum keinen Eigenvektor von H zum Eigenwert 0 besitzt. Damit gilt

$$\|e^{-tH} \Phi\|^2 = \int d\mu(k) e^{-2tE(k)} |\Phi(k)|^2 \leq \int_{E(k) < \varepsilon} d\mu(k) |\Phi(k)|^2 + e^{-2t\varepsilon} \|\Phi\|^2 .$$

Der erste Term kann durch Wahl eines genügend kleinen $\varepsilon > 0$ beliebig klein gemacht werden. Mit diesem Wert von ε kann dann der 2. Term durch Wahl eines genügend großen $t > 0$ beliebig klein gemacht werden. Also gilt

$$\lim_{t \rightarrow \infty} e^{-tH} \Phi = 0 .$$

Damit gilt für den Nenner in III.2

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \|e^{-tH} \Omega_0\|^{-1} = c .$$

Für den Zähler gilt

$$\lim_{t \rightarrow \infty} e^{-tH} \Omega_0 = c\Omega .$$

\square

Wir haben hierbei angenommen, dass H einen Grundzustand besitzt. Man kann zeigen, dass dies genau dann der Fall ist, wenn die in III.2 angegebene Folge (stark) konvergiert.

Mit Hilfe des Theorems III.5 kann eine geschlossene Formel zur Berechnung von Vakuumerwartungswerten von Multiplikationsoperatoren angegeben werden ($t_1 \leq t_2 \leq \dots \leq t_n$). Seien $f_1(\mathbf{x}), \dots, f_n(\mathbf{x})$

Multiplikationsoperatoren. Dann gilt

$$\begin{aligned} & (\Omega, f_1 e^{-(t_2-t_1)H} f_2 \dots e^{-(t_n-t_{n-1})H} f_n \Omega) \\ = & \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{(e^{-(t_1+t)H} \Omega_0, f_1 e^{-(t_2-t_1)H} f_2 \dots e^{-(t_n-t_{n-1})H} f_n e^{-(t-t_n)H} \Omega_0)}{\|e^{-tH} \Omega_0\|^2} \\ = & \int d\mu_H(\mathbf{x}) f_1(\mathbf{x}(t_1)) \cdots f_n(\mathbf{x}(t_n)) \end{aligned}$$

mit dem Wahrscheinlichkeitsmaß

$$d\mu_H = \lim_{t \rightarrow \infty} Z^{-1} d\mathbf{x}_f d\mathbf{x}_i d\mu_{W, \mathbf{x}_f, \mathbf{x}_i, -t, t} e^{-\int_{-t}^t dt' V(\mathbf{x}(t'))} \Omega_0(\mathbf{x}_f) \Omega_0(\mathbf{x}_i)$$

auf der Menge aller Bahnen $(\mathbf{x}(t))_{t \in \mathbb{R}}$. Dieses Maß hängt nur von H ab. Formal ergibt sich

$$d\mu_H = Z^{-1} D\mathbf{x} e^{-S_E(\mathbf{x})}$$

(Gell-Mann-Low-Formel) mit dem Normierungsfaktor

$$Z = \int D\mathbf{x} e^{-S_E(\mathbf{x})} .$$

Das Maß μ_H lässt sich in der folgenden Weise faktorisieren:

$$d\mu_H = d\mu_{H, \mathbf{x}_0}^+ d^3 \mathbf{x}_0 d\mu_{H, \mathbf{x}_0}^- .$$

Hierbei ist μ_{H, \mathbf{x}_0}^- das Maß auf der Menge der Bahnen $(\mathbf{x}(t))_{t \leq 0}$ mit $\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0$, das durch

$$\begin{aligned} & \int d\mu_{H, \mathbf{x}_0}^- f_1(\mathbf{x}(t_1)) \cdots f_n(\mathbf{x}(t_n)) \\ = & (e^{t_1 H} f_1(\mathbf{x}) e^{(t_2-t_1)H} \dots e^{(t_n-t_{n-1})H} f_n(\mathbf{x}) \Omega)(\mathbf{x}_0) \end{aligned}$$

festgelegt wird ($0 \geq t_1 \geq \dots \geq t_n$). μ_{H, \mathbf{x}_0}^+ wird entsprechend definiert und ergibt sich wegen der Positivität von Ω und des Integralkerns von e^{-tH} aus μ_{H, \mathbf{x}_0}^- durch die Transformation $t \rightarrow -t$. Insbesondere erhalten wir die folgende Integraldarstellung von Ω :

$$\Omega(\mathbf{x}_0) = \int d\mu_{H, \mathbf{x}_0}^- = N \int_{(\mathbf{x}(t))_{t < 0}, \mathbf{x}(0) = \mathbf{x}_0} D\mathbf{x} e^{-S_E \mathbf{x}}$$

mit einem Normierungsfaktor $N > 0$.

Wir wollen diese Formel benutzen, um einen Näherungsausdruck für die Grundzustandswellenfunktion des eindimensionalen anharmonischen Oszillators herzuleiten. Sei $V = \frac{g}{2}(x^2 - a^2)^2$, $g > 0$. Dann ist die euklidische Wirkung

$$S_E(x) = \int_{-\infty}^0 dt \left(\frac{m}{2} \dot{x}^2 + \frac{g}{2} (x^2 - a^2)^2 \right) .$$

Die Wirkung wird nur dann endlich, wenn $\lim_{t \rightarrow -\infty} x(t) = \pm a$ ist. Eine notwendige Bedingung für Minima ist, dass die Variation von S_E verschwindet, d.h. dass die Bahn die klassische Bewegungsgleichung mit Potential $-V$ erfüllt. Die Energie $T - V$ auf einer solchen Bahn ist erhalten. Für $t \rightarrow -\infty$ verschwinden sowohl kinetische als auch

potentielle Energie, also kommen nur Lösungen mit $E = 0$ in Frage. Mithilfe der Methode der Separation der Variablen findet man

$$\frac{dx}{x^2 - a^2} = \pm \sqrt{\frac{g}{m}} dt$$

mit den Lösungen („Instantonen“)

$$x = \pm a \tanh \frac{g}{m}(t + t_0)$$

$$x = \pm a \coth \frac{g}{m}(t + t_0)$$

wobei t_0 durch die Bedingung $x(t_0) = x_0$ bestimmt ist. Für die Wirkung einer Bahn von $-a$ bis $x_0 \in (-a, a)$ ergibt sich z. B.

$$S_E^-(x_0) = g \int_{-\infty}^0 dt |x^2 - a^2|^2 = \sqrt{gm} \int_{-a}^{x_0} dx |x^2 - a^2| .$$

Wir finden auf diese Weise für Ω den Näherungsausdruck

$$\Omega(x_0) = N(e^{-S_E^-(x_0)} + e^{-S_E^+(x_0)}) .$$

KAPITEL IV

Symmetrien in der Quantenmechanik

1. Symmetrieoperatoren

Symmetrien spielen in der Physik eine große Rolle. In der klassischen Mechanik sind die allgemeinsten Symmetrien die kanonischen Transformationen. In der Quantenmechanik definiert man Symmetrien als bijektive Abbildungen des Zustandsraums, die alle Übergangswahrscheinlichkeiten invariant lassen. Hierbei ist zu beachten, dass ein reiner Zustand durch einen eindimensionalen Teilraum (einen Strahl) des Hilbertraumes beschrieben wird. Die Menge der 1-dimensionalen Teilräume eines Hilbertraums \mathfrak{H} ist der sogenannte projektive Raum $\mathcal{P}\mathfrak{H}$. Ist $[\Phi]$ der vom Einheitsvektor $\Phi \in \mathfrak{H}$ erzeugte Teilraum, so ist die Übergangswahrscheinlichkeit durch

$$T([\Phi], [\Psi]) = |(\Phi, \Psi)|^2$$

gegeben. Sie ist unabhängig von der Wahl der Basisvektoren in den eindimensionalen Teilräumen.

Sei nun \mathcal{V} eine bijektive Abbildung von $\mathcal{P}\mathfrak{H}$ mit

$$T(\mathcal{V}[\Phi], \mathcal{V}[\Psi]) = T([\Phi], [\Psi]) .$$

Dann gilt der folgende Satz von Wigner:

THEOREM IV.1. Es gibt einen bis auf eine Phase eindeutig bestimmten Operator V in \mathfrak{H} mit $\mathcal{V}[\Phi] = [V\Phi]$ für alle $\Phi \in \mathfrak{H}$, sodass V entweder unitär oder antiunitär ist.

Hierbei heißt ein Operator antiunitär, wenn er antilinear ist,

$$V(\lambda\Phi + \mu\Psi) = \bar{\lambda}\Phi + \bar{\mu}\Psi ,$$

und die Bedingungen

$$V^*V = \mathbf{1} = VV^*$$

erfüllt. Zu beachten ist, dass für einen antilinearen Operator der adjungierte durch die Relation

$$(\Psi, V^*\Phi) = (\Phi, V\Psi)$$

definiert wird.

Einen Beweis findet man in Messiah II, 15.1.1 sowie in V. Bargmann, *Journal of Mathematical Physics* **5**, 862 (1964).

Beispiele für unitäre Symmetrien:

(i) Translationen in $L^2(\mathbb{R}^n)$:

$$(U(a)\Psi)(x) = \Psi(x - a) .$$

(ii) Dilationen in $L^2(\mathbb{R}^n)$:

$$(U(\lambda)\Psi)(x) = \lambda^{-n/2}\Psi(\lambda^{-1}x) , \lambda > 0 .$$

(iii) Rotationen $L^2(\mathbb{R}^3)$: Sei R eine Rotation im \mathbb{R}^3 . Dann definiert man den zugehörigen unitären Operator in $L^2(\mathbb{R}^3)$ durch

$$(U(R)\Psi)(x) = \Psi(R^{-1}x) .$$

(iv) Diffeomorphismen: Sei $\alpha : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ ein Diffeomorphismus, d.h. eine bijektive Abbildung, die zusammen mit ihrer Umkehrabbildung unendlich oft differenzierbar ist. Dann definieren wir

$$(U(\alpha)\Psi)(x) = |\det \partial\alpha|^{-1/2}\Psi(\alpha^{-1}(x))$$

mit der Jacobi-Matrix

$$(\partial\alpha)_{ij} = \frac{\partial\alpha_j}{\partial x_i} .$$

Die Beispiele (i)-(iii) sind Spezialfälle von Beispiel (iv).

Ein Beispiel für eine antiunitäre Symmetrie ist die komplexe Konjugation

$$(K\Phi)(x) = \overline{\Phi(x)} .$$

K vertauscht mit Funktionen des Ortsoperators und antivertauscht mit dem Impulsoperator,

$$Kp_j = K\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial x_j} = -\frac{1}{i}K\frac{\partial}{\partial x_j} = -\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial x_j}K = -p_jK .$$

K wird als Bewegungsumkehr interpretiert. Ist der Hamiltonoperator von der Form $H = -c\Delta + V$ mit c und V reell, so vertauscht H mit K . Für den Zeitentwicklungsoperator gilt dann

$$KU(t) = Ke^{-itH} = e^{itH}K = U(-t)K ,$$

K kehrt also die Zeitrichtung um und wird daher auch Zeitinversion genannt.

2. Symmetriegruppen

Symmetrietransformationen bilden eine Gruppe. Hierbei ist das Gruppenprodukt durch Hintereinanderausführung der Abbildungen erklärt; das Produkt ist daher automatisch assoziativ. Die Gruppeneins ist die identische Abbildung, und das Inverse ist die inverse Abbildung.

Sei nun G eine Gruppe, und sei \mathcal{V} eine projektive Darstellung von G , d.h. zu jedem Gruppenelement g gibt es eine Strahltransformation \mathcal{V}_g , die die Übergangswahrscheinlichkeiten erhält, sodass das Gruppenprodukt der Komposition der Abbildungen entspricht,

$$\mathcal{V}_{g_1g_2} = \mathcal{V}_{g_1}\mathcal{V}_{g_2} .$$

Nach dem Theorem von Wigner gibt es dann zu jedem $g \in G$ einen unitären oder antiunitären Operator $V_0(g)$, der bis auf eine Phase eindeutig bestimmt ist. Also gilt

$$V_0(g_1 g_2) = \omega(g_1, g_2) V_0(g_1) V_0(g_2)$$

mit einem Phasenfaktor $\omega(g_1, g_2)$. Ist $\omega = 1$, so nennt man V_0 eine Darstellung von G . Da $V_0(g)$ nur bis auf eine Phase bestimmt ist, kann man versuchen, den Faktor ω durch eine geeignete Wahl des Phasenfaktors zu vereinfachen. Setzt man

$$V(g) = \alpha(g) V_0(g)$$

mit einem Phasenfaktor $\alpha(g) \in \mathbb{C}$, $|\alpha(g)| = 1$, so ergibt sich

$$V(g_1) V(g_2) = \omega'(g_1, g_2) V(g_1 g_2)$$

mit

$$\omega'(g_1, g_2) = \alpha(g_1) \alpha(g_2) \alpha(g_1 g_2)^{-1} \omega(g_1, g_2) .$$

Es hängt von der Gruppe ab, ob es immer eine Wahl von α gibt, sodass $\omega' = 1$ erreicht werden kann. Betrachten wir einige Beispiele:

- (i) Die Abbildung $a \rightarrow U(a)$, $a \in \mathbb{R}^n$, mit $(U(a)\Psi)(x) = \Psi(x - a)$, $\Psi \in L^2(\mathbb{R}^n)$, ist eine unitäre Darstellung der Translationsgruppe. Die Translationsgruppe besitzt aber auch echte projektive Darstellungen, die sich nicht auf Darstellungen zurück führen lassen. So wird die Translationssymmetrie in einem konstanten Magnetfeld \mathbf{B} nicht durch die oben angegebenen Operatoren beschrieben, sondern durch die sogenannten magnetischen Translationen

$$(U_{\mathbf{B}}(\mathbf{a})\Psi)(\mathbf{x}) = e^{i\frac{e}{2}\mathbf{B}\cdot(\mathbf{a}\times\mathbf{x})} \Psi(\mathbf{x} - \mathbf{a}) .$$

Diese sind gerade so gewählt, dass sie mit den kinetischen Impulsen

$$\vec{\pi} = \mathbf{p} + \frac{e}{2}\mathbf{a} \times \mathbf{B}$$

vertauschen:

$$\begin{aligned} (U_{\mathbf{B}}(\mathbf{a})\vec{\pi}\Psi)(\mathbf{x}) &= e^{i\frac{e}{2}\mathbf{B}\cdot(\mathbf{a}\times\mathbf{x})} \vec{\pi}\Psi(\mathbf{x} - \mathbf{a}) \\ &= e^{i\frac{e}{2}\mathbf{B}\cdot(\mathbf{a}\times\mathbf{x})} \left(\frac{1}{i}\nabla + \frac{e}{2}(\mathbf{x} - \mathbf{a}) \times \mathbf{B} \right) \Psi(\mathbf{x} - \mathbf{a}) \\ (\vec{\pi}U_{\mathbf{B}}(\mathbf{a})\Psi)(\mathbf{x}) &= \left(\frac{1}{i}\nabla + \frac{e}{2}\mathbf{x} \times \mathbf{B} \right) e^{i\frac{e}{2}\mathbf{B}\cdot(\mathbf{a}\times\mathbf{x})} \Psi(\mathbf{x} - \mathbf{a}) \\ &= e^{i\frac{e}{2}\mathbf{B}\cdot(\mathbf{a}\times\mathbf{x})} \left(\frac{1}{i}\nabla - \frac{e}{2}\mathbf{a} \times \mathbf{B} + \frac{e}{2}\mathbf{x} \times \mathbf{B} \right) \Psi(\mathbf{x} - \mathbf{a}) . \end{aligned}$$

Daher vertauschen sie auch mit dem Hamiltonoperator

$$H = \frac{|\vec{\pi}|^2}{2m} .$$

Sie vertauschen aber nicht untereinander. Stattdessen gilt

$$U_{\mathbf{B}}(\mathbf{a})U_{\mathbf{B}}(\mathbf{b}) = e^{i\frac{e}{2}\mathbf{B}\cdot(\mathbf{a}\times\mathbf{b})} U_{\mathbf{B}}(\mathbf{a} + \mathbf{b}) .$$

Wegen der Antisymmetrie des Vektorprodukts ist das Produkt nicht kommutativ. Es ist nicht möglich, den Phasenfaktor im Multiplikationsgesetz zu eliminieren.

- (ii) Durch $R \rightarrow U(R)$, $(U(R)\Psi)(\mathbf{x}) = \Psi(R^{-1}\mathbf{x})$ wird eine Darstellung der Rotationsgruppe definiert:

$$\begin{aligned} (U(R_1)U(R_2)\Psi)(\mathbf{x}) &= (U(R_2)\Psi(R_1^{-1}\mathbf{x})) = \Psi(R_2^{-1}R_1^{-1}\mathbf{x}) \\ &= \Psi((R_1R_2)^{-1}\mathbf{x}) = (U(R_1R_2)\Psi)(\mathbf{x}) . \end{aligned}$$

- (iii) Sei \mathbb{C}^2 der Hilbertraum, der einen Spin- $\frac{1}{2}$ -Freiheitsgrad beschreibt. Wir suchen eine projektive Darstellung der Rotationsgruppe, sodass sich die Spinoperatoren $S_i = \frac{1}{2}\sigma_i$, $\sigma_i, i = 1, 2, 3$ Pauli-Matrizen, wie Drehimpulsoperatoren unter Rotationen verhalten,

$$V(R)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{S})V(R)^{-1} = (R\mathbf{n}) \cdot \mathbf{S} , \quad \mathbf{n} \in \mathbb{R}^3, |\mathbf{n}| = 1 .$$

Zunächst betrachten wir die Rotationen um die z -Achse. Sei $R(\mathbf{e}_3, \phi)$ die Rotation um die z -Achse mit Drehwinkel ϕ . Diese Rotation lässt die z -Komponente des Spins unverändert. Mit

$$\sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

folgt, dass $V(R(\mathbf{e}_3, \phi))$ diagonal sein muss,

$$V(R(\mathbf{e}_3, \phi)) = \begin{pmatrix} \alpha(\phi) & 0 \\ 0 & \beta(\phi) \end{pmatrix} ,$$

mit Phasenfaktoren $\alpha(\phi)$ und $\beta(\phi)$. Der Einheitsvektor \mathbf{e}_1 transformiert sich unter den Rotationen um die z -Achse nach

$$R(\mathbf{e}_3, \phi)\mathbf{e}_1 = \mathbf{e}_1 \cos \phi + i\mathbf{e}_2 \sin \phi .$$

Mit

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

ergibt sich

$$\alpha(\phi)\beta(\phi)^{-1} = e^{-i\phi} .$$

$V(R(\mathbf{e}_3, \phi))$ hat also die Form

$$V(R(\mathbf{e}_3, \phi)) = \gamma(\mathbf{1} \cos \frac{\phi}{2} - \sigma_3 i \sin \frac{\phi}{2})$$

mit einem Phasenfaktor γ . Drehoperatoren um andere Achsen erhält man durch

$$\begin{aligned} V(R(R\mathbf{e}_3, \phi)) &= \gamma(R)V(R)(\mathbf{1} \cos \frac{\phi}{2} - \sigma_3 i \sin \frac{\phi}{2})V(R)^{-1} \\ &= \gamma(R)(\mathbf{1} \cos \frac{\phi}{2} - R\mathbf{e}_3 \cdot \vec{\sigma} i \sin \frac{\phi}{2}) . \end{aligned}$$

Die einfachste Wahl ist $\gamma = 1$. Dann ist die Determinante von V gleich 1, also gilt $\omega = \pm 1$. Z.B. gilt für das Produkt zweier Drehungen um dieselbe Achse mit Drehwinkel $\frac{\pi}{2}$

$$V^2 = -\mathbf{1} .$$

Es ist nicht möglich, dieses Vorzeichen durch eine andere Wahl von V zu eliminieren. Dies kann man in der folgenden Weise einsehen.

Sei $V' = \alpha V$ eine andere Wahl mit

$$V'(R)V'(R(\mathbf{e}, \phi)V'(R)^{-1}) = V'(R(R\mathbf{e}, \phi)) .$$

(Eine Darstellung müsste diese Relation erfüllen). Dann folgt, dass α unabhängig von der Drehachse ist. Insbesondere ist $\alpha(R) = \alpha(R^{-1})$, da R^{-1} die Drehung mit demselben Winkel und der entgegengesetzten Drehachse ist.

Wenn V' eine Darstellung ist, dann muss auch gelten

$$V'(R)V'(R^{-1}) = \mathbf{1} .$$

Da auch V diese Gleichung erfüllt, folgt $\alpha(R)^2 = 1$. Damit bleibt aber die Relation $(V')^2 = -\mathbf{1}$ für Halbdrehungen erhalten.

Für $\phi \in [0, 2\pi]$ und \mathbf{e} beliebig durchläuft $V(R(\mathbf{e}, \phi))$ alle unitären (2×2) -Matrizen mit Determinante 1. Diese bilden die sogenannte spezielle unitäre Gruppe $SU(2)$. Umgekehrt definiert jedes $U \in SU(2)$ eine Drehung $R(U)$ durch

$$U(\mathbf{n} \cdot \vec{\sigma})U^{-1} = (R(U)\mathbf{n}) \cdot \vec{\sigma} ,$$

da jede hermitesche (2×2) -Matrix mit Spur 0 und Determinante -1 sich in der Form $\mathbf{n} \cdot \vec{\sigma}$ schreiben lässt, mit einem Einheitsvektor $\mathbf{n} \in \mathbb{R}^3$. Offenbar ist die Abbildung

$$\begin{cases} SU(2) & \rightarrow & SO(3) \\ U & \mapsto & R(U) \end{cases}$$

eine Gruppenhomomorphismus mit Kern $\{\pm 1\}$.

Tatsächlich ist jede irreduzible projektive Darstellung V der Drehgruppe von der Form

$$V(R(U)) = \alpha(U)V_0(U)$$

mit einem Phasenfaktor α und einer irreduziblen Darstellung V_0 der $SU(2)$. Hierbei heißt eine Darstellung irreduzibel, wenn es keinen nichttrivialen invarianten Unterraum gibt. Äquivalent dazu ist nach dem Schurschen Lemma, dass nur die Vielfachen der Eins mit den Darstellungsoperatoren vertauschen.

3. Infinitesimale Symmetrien

Viele der betrachteten Symmetrien sind kontinuierlich, wie z.B. die Translationen und die Rotationen. Diese Symmetrien bilden sogenannte topologische Gruppen, d.h. Gruppen, die zugleich topologische Räume sind, sodass Produkt und Inversenbildung stetige Abbildungen sind. Besonders wichtig sind die Lie-Gruppen. Diese besitzen zusätzlich noch eine Differenzierbarkeitsstruktur, sodass die erwähnten Abbildungen unendlich oft differenzierbar sind.

Sei G eine Lie-Gruppe. Sei $H = \{h(t), t \in \mathbb{R}\}$ eine 1-parametrische Untergruppe mit $h(t)h(s) = h(t+s)$. Sei U eine unitäre Darstellung von G . Wir definieren den infinitesimalen Generator von H in der Darstellung U durch

$$A_h := i \frac{d}{dt} U(h(t))_{t=0}$$

definiert auf allen Vektoren Φ , für die die vektorwertige Funktion $t \mapsto U(h(t))\Phi$ differenzierbar ist. Wenn die Abbildung $t \mapsto U(h(t))\Phi$ für alle Φ stetig ist, dann ist nach dem Satz von Stone A_h dicht definiert und selbstadjungiert, und es gilt

$$U(h(t)) = e^{-itA_h} .$$

Man nennt A_h den Generator der 1-parametrischen Untergruppe $U(H)$.

Wir wollen einige Beispiele diskutieren:

- (i) Einparametrische Untergruppen der Translationsgruppe in \mathbb{R}^n sind von der Form $h(t) = ta$, $a \in \mathbb{R}^n$. Bei der Standarddarstellung der Translationsgruppe in $L^2(\mathbb{R}^n)$ ergibt sich

$$i \frac{d}{dt} (U(ta)\Phi)(x)_{t=0} = i \frac{d}{dt} \Phi(x - ta)_{t=0} = -ia \cdot \nabla \Phi(x) ,$$

d.h. $A_h = a \cdot p$ mit dem Impulsoperator $p = -i\nabla$. Der Impuls ist also der infinitesimale Generator der Translationen, analog wie, aber viel einfacher als in der klassischen Mechanik.

- (ii) Sei $h(t) = R(\mathbf{n}, \omega t)$, $t \in \mathbb{R}$ eine 1-parametrische Untergruppe der Rotationsgruppe, und sei U die übliche Darstellung in $L^2(\mathbb{R}^3)$. Dann ergibt sich für den infinitesimalen Generator

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} (U(R(\mathbf{n}, \omega t))\Phi)(\mathbf{x})_{t=0} &= i \frac{d}{dt} \Phi(R(\mathbf{n}, -\omega t)\mathbf{x})_{t=0} \\ &= i \frac{d}{dt} \Phi(\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{x}) + \cos \omega t(\mathbf{x} - \mathbf{n}(\mathbf{x} \cdot \mathbf{n})) - \sin \omega t(\mathbf{n} \times \mathbf{x}))_{t=0} \\ &= -i\omega(\mathbf{n} \times \mathbf{x}) \cdot \nabla \Phi(\mathbf{x}) = \omega \mathbf{n} \cdot \mathbf{L} \Phi(\mathbf{x}) \end{aligned}$$

mit dem Drehimpulsoperator \mathbf{L} . Der Drehimpuls ist also der Generator der Rotationen.

- (iii) Die Dilatationen $x \mapsto e^t x$ im \mathbb{R}^n bilden eine einparametrische Gruppe. Wir berechnen ihren Generator in der Darstellung

$$(U(e^t)\Psi)(x) = e^{-\frac{n}{2}t} \Psi(e^{-t}x) .$$

Es gilt

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt}(U(e^t)\Psi)(x) &= -\frac{d}{dt}(e^{-\frac{n}{2}t}\Psi(e^{-t}x)) \\ &= (-i\frac{n}{2} - ix \cdot \nabla)\Psi(x) = \frac{1}{2}(x \cdot p + p \cdot x) . \end{aligned}$$

$\frac{1}{2}(x \cdot p + p \cdot x)$ ist also der Generator der Dilatationen.

Wir wollen jetzt studieren, wie sich die Eigenschaften der Gruppe durch Eigenschaften der Generatoren ausdrücken lassen. Ist G abelsch, so bilden die Generatoren offenbar einen Vektorraum, dessen Elemente miteinander kommutieren. Auch im nichtabelschen Fall bilden die Generatoren einen Vektorraum. Es gilt

$$(\lambda A + \mu B)\Psi = i \frac{d}{dt}(e^{-i\lambda A t} e^{-i\mu B t} \Psi)_{t=0} .$$

Die Generatoren vertauschen i.a. nicht. Ihr Kommutator ist auch ein Generator. Man erhält ihn z.B. aus

$$[A, B] = -\frac{d}{dt}(e^{-i\sqrt{t}A} e^{-i\sqrt{t}B} e^{i\sqrt{t}A} e^{i\sqrt{t}B})_{t=0} .$$

Die Generatoren einer Lie-Gruppe bilden eine sogenannte Lie-Algebra, d.i. ein Vektorraum \mathfrak{g} mit einem i.a. nichtassoziativen Produkt, der Lie-Klammer $[\cdot, \cdot]$. Die Lie-Klammer ist bilinear, antisymmetrisch und erfüllt die Jacobi-Identität.

Eine Darstellung einer Lie-Algebra ist ein Homomorphismus der Lie-Algebra in die Lie-Algebra der Operatoren eines Vektorraums, wobei dort als Lie-Klammer der Kommutator definiert ist.

Jede stetige Darstellung einer Lie-Gruppe führt zu einer Darstellung ihrer Lie-Algebra. Die Umkehrung gilt nicht, da verschiedene Lie-Gruppen gleiche Lie-Algebren besitzen können. Z.B. stimmt die Lie-Algebra von $SU(2)$ mit der von $SO(3)$ überein,

$$\begin{aligned} \mathfrak{so}(3) &= \{\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3, [\mathbf{x}, \mathbf{y}] := \mathbf{x} \times \mathbf{y}\} \\ &\cong \{A \in \text{Mat}_2(\mathbb{C}), A = -A^*, \text{tr } A = 0\} = \mathfrak{su}(2) . \end{aligned}$$

Es gilt aber, dass jede endlichdimensionale Darstellung einer Lie-Algebra durch die Exponentialabbildung zu einer Darstellung einer Umgebung der Eins führt. Dies liegt an der sogenannten Baker-Campbell-Hausdorff-Formel, die es gestattet, das Produkt $h_1(t)h_2(t)$ für zwei einparametrische Halbgruppen für kleine t durch die Generatoren und ihre Mehrfachkommutatoren auszudrücken.

Durch Produkte erhält man alle Gruppenelemente in der Zusammenhangskomponente G_0 der Eins ; allerdings ist die Darstellung als Produkt von Elementen der ursprünglichen Umgebung der Eins nicht eindeutig, sodass man nicht notwendig eine Darstellung der Gruppe erhält. Stattdessen erhält man eine Darstellung der sogenannten universellen Überlagerungsgruppe \tilde{G}_0 von G_0 . Dies ist die Menge der Homotopieklassen $[\gamma]$ von Wegen γ in der Gruppe mit Anfangspunkt

(„source“) $s(\gamma) = e$. (Zwei Wege liegen in derselben Homotopieklasse, wenn sie stetig, bei festgehaltenen Endpunkten, ineinander überführt werden können.) Mit $r(\gamma)$ („range“) wird der Endpunkt von γ bezeichnet. Dieser hängt natürlich nur von der Homotopieklasse ab und definiert durch $\pi([\gamma]) = r(\gamma)$ eine Abbildung von \tilde{G}_0 auf G_0 . Ist γ ein Weg in G_0 und $g \in G_0$, so sei $g\gamma$ der Weg, den man erhält, wenn man jeden Punkt des Weges von links mit g multipliziert. Wir definieren jetzt das Produkt zweier Homotopieklassen durch

$$[\gamma_1][\gamma_2] := [\gamma_1 \circ r(\gamma_1)\gamma_2]$$

Durch diese Definition erhält \tilde{G}_0 die Struktur einer Gruppe, und π wird ein surjektiver Homomorphismus, die sogenannte Überlagerungsabbildung.

Z. B. ist $SU(2)$ die universelle Überlagerungsgruppe von $SO(3)$; Darstellungen der Lie-Algebra $\mathfrak{su}(2)$ mit halbzahligen Spin können nicht zu Darstellungen der $SO(3)$ integriert werden. Die Überlagerungsgruppe der $SO(2)$ (der Drehgruppe in 2 Dimensionen) ist \mathbb{R} . \mathbb{R} besitzt die irreduziblen Darstellungen $\phi \mapsto e^{is\phi}$ mit $s \in \mathbb{R}$. Daher ist der Spin in 2 Dimensionen nicht quantisiert („Anyonen“).

Projektiven Darstellungen einer Lie-Gruppe entsprechen projektive Darstellungen der Lie-Algebra

$$[T(a), T(b)] = T([a, b]) + c(a, b)\mathbf{1}$$

mit $c(a, b) \in i\mathbb{R}$. Zum Beispiel ist der Generator der magnetischen Translationen

$$\mathbf{p}_B = \mathbf{p} - \frac{e}{2}\mathbf{x} \times \mathbf{B} .$$

$\mathbf{a} \mapsto \mathbf{a} \cdot \mathbf{p}_B$ ist eine projektive Darstellung der zugehörigen Liealgebra (mit Lie-Produkt $[\mathbf{a}, \mathbf{b}] = 0$) und erfüllt

$$[\mathbf{a} \cdot \mathbf{p}_B, \mathbf{b} \cdot \mathbf{p}_B] = -ie(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{B} .$$

Die infinitesimalen magnetischen Translationen in der Ebene senkrecht zum Magnetfeld erfüllen also ebenso wie die zugehörigen kinetischen Impulse kanonische Vertauschungsrelationen, wobei die Rolle von \hbar durch die Flächendichte $|e\mathbf{B}|$ übernommen wird.

In der klassischen Mechanik beschreibt ein geladenes Teilchen in einem homogenen Magnetfeld eine Spiralbahn um die Richtung des Magnetfelds. Die Koordinaten des Mittelpunkts der zugehörigen Kreisbahn in der Ebene senkrecht zum Magnetfeld sind proportional zu den magnetischen Impulsen. Quantenmechanisch ist dieser Mittelpunkt offenbar nicht mehr scharf bestimmt, sondern seine Koordinaten unterliegen den Heisenbergschen Unschärferelationen.

Ein weiteres Beispiel sind die Galilei-Transformationen $(t, \mathbf{x}) \mapsto (t, \mathbf{x} + t\mathbf{v})$. Für ein Teilchen mit Masse m wird die Galilei-Transformation auf ein Bezugssystem mit Geschwindigkeit \mathbf{v} definiert durch

$$(G(\mathbf{v})\Psi)(\mathbf{x}) = e^{im\mathbf{v} \cdot \mathbf{x}}\Psi(\mathbf{x}) .$$

Der zugehörige Generator ist

$$i \frac{d}{dt} G(t\mathbf{a})_{t=0} = -m\mathbf{a} \cdot \mathbf{x} .$$

In der Galilei-Gruppe kommutieren Beschleunigungen und Translationen. Für die zugehörigen Generatoren in der Quantenmechanik aber gilt

$$[-m\mathbf{a} \cdot \mathbf{x}, \mathbf{b} \cdot \mathbf{p}] = -im\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} ,$$

sie bilden daher eine projektive Darstellung der Lie-Algebra der Galilei-Gruppe, die durch den Wert der Masse m charakterisiert wird. Tatsächlich lässt sich die Schrödingergleichung für ein freies Teilchen aus der Forderung der Galilei-Invarianz ableiten.

4. Tensorprodukte

In der Physik steht man oft vor der Aufgabe, komplexe Systeme als Zusammensetzung einfacher Systeme zu beschreiben. Der einfachste Weg zur Zusammensetzung quantenmechanischer Systeme benutzt die mathematische Methode des Tensorprodukts (auch Kronecker-Produkt oder direktes Produkt genannt; die letztere Bezeichnung wird aber in der Mathematik für eine andere Konstruktion verwendet und sollte daher vermieden werden).

Seien \mathfrak{H}_1 und \mathfrak{H}_2 zwei Hilberträume. Das Tensorprodukt $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_1 \otimes \mathfrak{H}_2$ ist der durch die folgenden Eigenschaften eindeutig charakterisierte Hilbertraum:

(i) Es gibt eine bilineare Abbildung

$$\otimes : \begin{cases} \mathfrak{H}_1 \times \mathfrak{H}_2 & \rightarrow & \mathfrak{H} \\ \Phi_1, \Phi_2 & \mapsto & \Phi_1 \otimes \Phi_2 \end{cases}$$

(ii) Das Skalarprodukt in \mathfrak{H} erfüllt die Bedingung

$$(\Phi_1 \otimes \Phi_2, \Psi_1 \otimes \Psi_2) = (\Phi_1, \Psi_1) (\Phi_2, \Psi_2) .$$

(iii) Die Vektoren $\sum_{i=1}^n \Phi_1^{(i)} \otimes \Phi_2^{(i)}$, $n \in \mathbb{N}_0$, $\Phi_j^{(i)} \in \mathfrak{H}_j$, $j = 1, 2$, liegen dicht in \mathfrak{H} .

Z. B. ist $L^2(\mathbb{R}^2) = L^2(\mathbb{R}) \otimes L^2(\mathbb{R})$ mit

$$(\phi \otimes \psi)(x, y) = \phi(x)\psi(y) .$$

Eine Methode zur Konstruktion des Tensorprodukts geht von der Wahl von Orthonormalbasen $\{\Phi_j^{(n)}, n \in \mathbb{N}\}$ von \mathfrak{H}_j , $j = 1, 2$ aus. Sei $l^2(\mathbb{N} \times \mathbb{N})$ der Raum der quadratisch summierbaren Doppelfolgen $(c_{nm})_{n,m \in \mathbb{N}}$, $\sum_{n,m} |c_{nm}|^2 < \infty$. Dann wird durch

$$\Psi_1 \otimes \Psi_2 := (c_{nm})$$

mit $c_{nm} = (\Phi_1^{(n)}, \Psi_1) (\Phi_2^{(m)}, \Psi_2)$ eine Abbildung mit den geforderten Eigenschaften definiert. Man erkennt, dass $\{\Phi_1^{(n)} \otimes \Phi_2^{(m)}, n, m \in \mathbb{N}\}$ eine Orthonormalbasis von $\mathfrak{H}_1 \otimes \mathfrak{H}_2$ bildet.

Observable der Teilsysteme werden mit Observablen des zusammengesetzten Systems in der folgenden Weise identifiziert. Seien A_j Operatoren in \mathfrak{H}_j , $j = 1, 2$. Dann definiert man einen Operator $A_1 \otimes A_2$ in $\mathfrak{H}_1 \otimes \mathfrak{H}_2$ durch

$$(A_1 \otimes A_2)(\Phi_1 \otimes \Phi_2) = A_1\Phi_1 \otimes A_2\Phi_2 .$$

Insbesondere gilt, dass die Identifikationen $A_1 \mapsto A_1 \otimes \mathbf{1}$ und $A_2 \mapsto \mathbf{1} \otimes A_2$ alle Eigenschaften der Observablen eines Teilsystems erhält (Spektren, Vertauschungsrelationen) bis auf die Vielfachheit der Eigenwerte. Ist z.B. Φ_1 ein Eigenvektor von A_1 zum Eigenwert a_1 , so sind alle Vektoren der Form $\Phi_1 \otimes \Psi$, $\Psi \in \mathfrak{H}_2, \Psi \neq 0$ Eigenvektoren von $A_1 \otimes \mathbf{1}$ zum selben Eigenwert; der Entartungsgrad ist gerade die Dimension von \mathfrak{H}_2 .

Wir betrachten jetzt projektive Darstellungen U_1, U_2 einer Symmetriegruppe G auf den Zustandsräumen \mathfrak{H}_1 bzw. \mathfrak{H}_2 . Dann erhält man durch

$$(U_1 \otimes U_2)(g) := U_1(g) \otimes U_2(g)$$

eine projektive Darstellung von G auf $\mathfrak{H}_1 \otimes \mathfrak{H}_2$.

Für projektive Darstellungen T_1 und T_2 einer Lie-Algebra \mathfrak{g} setzt man entsprechend

$$T(a) = T_1(a) \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes T_2(a)$$

und findet eine projektive Darstellung der Lie-Algebra in $\mathfrak{H}_1 \otimes \mathfrak{H}_2$.

Auf diese Weise erhält man z.B. eine projektive Darstellung der Galileigruppe in einem Zweiteilchensystem mit Massenparameter $m = m_1 + m_2$.

Typischer Weise sind die Darstellungen auf dem Produktraum nicht irreduzibel. Durch Zerlegung in irreduzible Bestandteile erhält man i.a. neue Darstellungen. In vielen Fällen kann man durch wiederholte Tensorprodukte und Ausreduktionen alle irreduzible Darstellungen finden.

Wir wollen diese Zusammenhänge am Beispiel der Drehgruppe studieren. Wir haben gesehen, dass projektive Darstellungen der $SO(3)$ durch Darstellungen der $SU(2)$ gegeben sind, die wiederum durch Darstellungen ihrer Lie-Algebra erzeugt werden.

Sei T eine Darstellung der $\mathfrak{su}(2)$,

$$[T(\mathbf{a}), T(\mathbf{b})] = T(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) .$$

Dann erfüllen die Operatoren $L_k = iT(\mathbf{e}_k)$ die Drehimpulsvertauschungsrelationen. Deren Darstellungen haben wir bereits in Quantenmechanik I bestimmt. Es gibt daher zu jeder natürlichen Zahl d genau eine irreduzible Darstellung der Dimension d , die üblicher Weise durch die Drehimpulsquantenzahl j , $2j + 1 = d$ bezeichnet wird. Der Operator

$$|\mathbf{L}|^2 = - \sum_{k=1}^3 T(\mathbf{e}_k)^2$$

(der sogenannte Casimir-Operator der $SU(2)$) hat in dieser Darstellung den Wert $j(j+1)$, die Komponenten von \mathbf{L} haben die Eigenwerte $-j, -j+1, \dots, j-1, j$. Man wählt jetzt eine Komponente von \mathbf{L} aus, z.B. L_3 , und bezeichnet den Eigenvektor $|j\rangle$ zum höchsten Eigenwert von L_3 als den höchsten Gewichtsvektor. Er ist bis auf einen Faktor eindeutig durch die Bedingung

$$L_+|j\rangle = 0, \quad L_+ = L_1 + iL_2$$

ausgezeichnet. Durch wiederholte Anwendung von $L_- = L_1 - iL_2$ auf $|j\rangle$ erhält man die anderen Eigenvektoren von L_3 ,

$$|m\rangle = c_m L_-^{j-m} |j\rangle, \quad m = -j, -j+1, \dots, j-1, j.$$

Wir wählen die Koeffizienten $c_m > 0$ so, dass die Eigenvektoren normiert sind. Es gilt

$$L_\pm |m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |m \pm 1\rangle.$$

Explizite Formeln für die Darstellungen der $SU(2)$ findet man z.B. im Messiah, Bd. II, Anhang C.

Bildet man das Tensorprodukt zweier Darstellungen mit Quantenzahlen j_1 und j_2 , so findet man zwei kommutierende Drehimpulsoperatoren $\mathbf{L}^{(1)}, \mathbf{L}^{(2)}$, deren Summe $\mathbf{L} = \mathbf{L}^{(1)} + \mathbf{L}^{(2)}$ daher wieder die Drehimpulsvertauschungsrelationen erfüllt. Die Zerlegung der Produktdarstellung nach irreduziblen Darstellungen entspricht der Zerlegung nach Eigenwerten von $|\mathbf{L}|^2$. Diese haben wir in Quantenmechanik I bei der Besprechung der Feinstruktur durchgeführt. Die möglichen Eigenwerte von $|\mathbf{L}|^2$ sind danach $j(j+1)$ mit $j \in \{|j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2\}$. Für die Dimensionen der Darstellungsräume ergibt sich entsprechend

$$d = |d_1 - d_2| + 1, \dots, d_1 + d_2 - 1$$

mit $\sum d = d_1 d_2$. Insbesondere tritt jede erlaubte Darstellung genau einmal auf. Wir erhalten die Zerlegung des Darstellungsraums

$$\mathfrak{H}_{j_1} \otimes \mathfrak{H}_{j_2} = \bigoplus_j \mathfrak{H}_j.$$

Hierbei bedeutet \bigoplus die Summe paarweise orthogonaler Hilberträume (direkte Summe). Zur Bestimmung der Unterräume \mathfrak{H}_j verwenden wir zwei verschiedene Orthonormalbasen. Die eine, dem Tensorprodukt angepasste Basis besteht aus gemeinsamen Eigenvektoren von $L_3^{(1)}$ und $L_3^{(2)}$,

$$\{|m_1\rangle \otimes |m_2\rangle, m_i \in \{-j_i, \dots, j_i\}, i = 1, 2\},$$

die andere aus den gemeinsamen Eigenvektoren von $|\mathbf{L}|^2$ und L_3 ,

$$\{|j, m\rangle, j \in \{|j_1 - j_2|, \dots, j_1 + j_2\}, m \in \{-j, \dots, j\}\}.$$

Entwickelt man die zweite Basis nach der ersten, so erhält man

$$|j, m\rangle = \sum C_{j_1 j_2}^j(m_1, m_2; m) |m_1\rangle \otimes |m_2\rangle$$

mit den Clebsch-Gordon-Koeffizienten

$$C_{j_1 j_2}^j(m_1, m_2; m) = \langle m_1 | \otimes \langle m_2 | j, m \rangle .$$

Zur Fixierung der Phasen setzen wir $|j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = |j_1\rangle \otimes |j_2\rangle$ und erhalten dann durch Anwendung von L_- alle Basisvektoren mit Quantenzahl $j_1 + j_2$. Z.B. ist

$$\begin{aligned} |j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle &= L_- |j_1\rangle \otimes |j_2\rangle (2(j_1 + j_2))^{-1/2} \\ &= (L_-^{(1)} + L_-^{(2)}) |j_1\rangle \otimes |j_2\rangle (2(j_1 + j_2))^{-1/2} \\ &= \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1 - 1\rangle \otimes |j_2\rangle + \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1\rangle \otimes |j_2 - 1\rangle . \end{aligned}$$

Der höchste Gewichtsvektor der Darstellung mit Quantenzahl $j_1 + j_2 - 1$ ist orthogonal zu $|j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle$ und ist wie dieser eine Linearkombination von $|j_1 - 1\rangle \otimes |j_2\rangle$ und $|j_1\rangle \otimes |j_2 - 1\rangle$. Er ist bis auf eine Phase eindeutig. Wir wählen diese Phase so, dass der Koeffizient von $|j_1\rangle \otimes |j_2 - 1\rangle$ positiv ist.

Allgemein wählen wir die Phasen so, dass

$$\begin{aligned} \langle j, m - 1 | L_- | j, m \rangle &> 0 , \\ \langle j_1 | \otimes \langle j - j_1 | j, j \rangle &> 0 \end{aligned}$$

gilt. Hierdurch sind die Clebsch-Gordon-Koeffizienten eindeutig festgelegt. In der Literatur findet man manchmal auch andere Konventionen.

Als Elemente einer unitären Matrix erfüllen die Clebsch-Gordon-Koeffizienten Orthogonalitäts- und Vollständigkeitsrelationen. Diese lassen sich übersichtlich schreiben, wenn man die $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \times (2j + 1)$ -Matrizen $C_{j_1 j_2}^j = (C_{j_1 j_2}^j(m_1, m_2; m))$ als lineare Operatoren von \mathfrak{H}_j nach $\mathfrak{H}_{j_1} \otimes \mathfrak{H}_{j_2}$ auffasst. Diese Operatoren erfüllen die Verkettungs („Intertwiner“-)Relation

$$(U_{j_1} \otimes U_{j_2})(g) C_{j_1 j_2}^j = C_{j_1 j_2}^j U_j(g) , \quad g \in \text{SU}(2) .$$

Die Orthogonalitäts- und Vollständigkeitsrelationen lauten nun

$$(C_{j_1 j_2}^j)^* C_{j_1 j_2}^{j'} = \delta_{jj'} \mathbf{1}_{\mathfrak{H}_j} , \quad \sum_j C_{j_1 j_2}^j (C_{j_1 j_2}^j)^* = \mathbf{1}_{\mathfrak{H}_{j_1} \otimes \mathfrak{H}_{j_2}} .$$

5. Tensor-Operatoren und Wigner-Eckart-Theorem

Ist U eine unitäre Darstellung einer Gruppe G in einem Hilbertraum \mathfrak{H} und A ein Operator in \mathfrak{H} , dessen Definitionsbereich invariant unter $U(g)$ ist, so spannen die Operatoren $A_g = U(g) A U(g)^{-1}$ einen Unterraum in der Menge der Operatoren auf $\mathfrak{D}(A)$ auf, auf dem die Gruppe durch $g \mapsto A_g$ dargestellt wird. Dies ist besonders interessant, wenn die Darstellung irreduzibel ist. Ein Beispiel für eine solche irreduzible Darstellung in einem Vektorraum von Operatoren sind die

Transformationseigenschaften des Ortsoperators unter Drehungen. Es gilt

$$U(R)(\mathbf{a} \cdot \mathbf{x})U(R)^{-1} = (R\mathbf{a}) \cdot \mathbf{x} ,$$

auf dem Raum der Operatoren $\{\mathbf{a} \cdot \mathbf{x}, \mathbf{a} \in \mathbb{R}^3\}$ wirkt die Drehgruppe also in ihrer definierenden Darstellung ($l = 1$). Ist V ein irreduzibler Darstellungsraum von Operatoren, und ist $\{A_1, \dots, A_n\}$ eine Basis von V , so nennt man das n -Tupel (A_1, \dots, A_n) einen irreduziblen Tensoroperator. Beispiele für irreduzible Tensoroperatoren bezüglich der Drehgruppe sind Impuls, Drehimpuls, Spin, ... Multipliziert man einen irreduziblen Tensoroperator komponentenweise mit den Vektoren eines Hilbertraums, auf dem die Gruppe dargestellt ist, so erhält man als Darstellungsraum einen Quotientenraum des Tensorprodukts. Im Fall der Drehgruppe kann dieser mit einem Unterraum des Tensorprodukts identifiziert werden.

Seien $E_k : \mathfrak{H}_{j_k} \rightarrow \mathfrak{H}$, $k = 1, 2$ Verkettungsoperatoren,

$$E_k U_{j_k}(g) = U(g) E_k ,$$

und sei $F : \mathfrak{H}_j \rightarrow L(\mathfrak{D}, \mathfrak{H})$ eine lineare Abbildung von \mathfrak{H}_j in den Raum der Operatoren mit invariantem Definitionsbereich \mathfrak{D} , sodass gilt

$$F(U_j(g)\chi) = U(g)F(\chi)U(g)^{-1} .$$

Dann gilt das Wigner-Eckart-Theorem:

THEOREM IV.2. Die Matrixelemente der Operatoren $F(\chi)$ zwischen Vektoren der Form $E_1\Phi$ und $E_2\Psi$ sind von der Form

$$(E_1\Phi, F(\chi)E_2\Psi) = (C_{jj_2}^j \Phi, \chi \otimes \Psi) \langle E_1 || F || E_2 \rangle (2j_1 + 1)^{-1/2}$$

mit einem von Φ, χ und Ψ unabhängigen Faktor $\langle E_1 || F || E_2 \rangle$ (dem „reduzierten Matrixelement“)

Beweis: Die lineare Abbildung

$$K : \begin{cases} \mathfrak{H}_j \otimes \mathfrak{H}_{j_2} & \rightarrow & \mathfrak{H} \\ \chi \otimes \Psi & \mapsto & F(\chi)E_2\Psi \end{cases}$$

erfüllt die Verkettungsrelation

$$U(g)K = KU_j(g) \otimes U_{j_2}(g) .$$

Es gilt

$$(E_1\Phi, F(\chi)E_2\Psi) = (\Phi, E_1^* K(\chi \otimes \Psi)) .$$

Wir schieben zwischen K und $\chi \otimes \Psi$ eine Zerlegung der Eins mithilfe der Clebsch-Gordonoperatoren ein,

$$\sum_{j'} C_{jj_2}^{j'} (C_{jj_2}^{j'})^* = \mathbf{1}_{\mathfrak{H}_j \otimes \mathfrak{H}_{j_2}} .$$

Der Operator $E_1^* K C_{jj_2}^{j_1} := T_{j'}$ verkettet die Darstellung j' mit der Darstellung j_1 ,

$$U_{j_1}(g)T_{j'} = T_{j'}U_{j'}(g) , \quad g \in \text{SU}(2) .$$

Da die Darstellungen $U_{j'}$ irreduzibel und paarweise inäquivalent sind, verschwindet $T_{j'}$ für $j' \neq j_1$, und T_{j_1} ist nach dem Schurschen Lemma ein Vielfaches der Eins . Sei $\Phi' = (C_{jj_2}^{j_1})^*(\chi \otimes \Phi)$. Dann gilt

$$(E_1\Phi, F(\chi)E_2\Psi) = \lambda(\Phi, \Phi') = \lambda(C_{jj_2}^{j_1}\Phi, \chi \otimes \Psi)$$

mit $\lambda \in \mathbb{C}$ unabhängig von Φ, χ und Ψ . \square

Als Beispiel betrachten wir elektromagnetische Strahlungsübergänge. Hierbei entwickelt man den Wechselwirkungsterm nach Multipolen. Der 2^l -Pol-Term ist von der Form

$$F(c) = \sum_m c_m Y_{lm}(\theta, \phi) f_l(r) .$$

Diese Operatoren bilden einen irreduziblen Tensoroperator. Bei der Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen Zuständen mit Drehimpulsquantenzahlen l_1, m_1 und l_2, m_2 findet man

$$\langle l_1, m_1 | F(c) | l_2, m_2 \rangle = \sum_m C_{ll_2}^{l_1}(m, m_2; m_1) c_m \cdot \text{const}$$

mit einer Konstanten, die nicht von m_1 und m_2 abhängt. Dies liefert Auswahlregeln $|l_2 - l| \leq l_1 \leq l_2 + l$ und Intensitätsregeln.

6. Ununterscheidbare Teilchen

Bei der Beschreibung eines n -Teilchensystems durch ein n -faches Tensorprodukt der Einteilchen-Hilberträume

$$\mathfrak{H}_n = \underbrace{\mathfrak{H}_1 \otimes \cdots \otimes \mathfrak{H}_1}_n$$

bereitet die Ununterscheidbarkeit der Teilchen Probleme. Wir betrachten auf \mathfrak{H}_n die unitäre Darstellung der symmetrischen Gruppe S_n ,

$$U(\sigma)\Phi_1 \otimes \cdots \otimes \Phi_n = \Phi_{\sigma^{-1}(1)} \otimes \cdots \otimes \Phi_{\sigma^{-1}(n)} .$$

Sei A eine Observable des n -Teilchensystems. Die Ununterscheidbarkeit der Teilchen bedeutet, dass A mit allen Permutationsoperatoren $U(\sigma)$ vertauschen muss,

$$[A, U(\sigma)] = 0 , \quad \sigma \in S_n .$$

Daher ist nicht jeder selbstadjungierte Operator auf \mathfrak{H}_n eine Observable.

Tatsächlich zerfällt \mathfrak{H}_n in orthogonale Teilräume, zwischen denen keine Übergänge durch Observable möglich sind,

$$\mathfrak{H}_n = \bigoplus_r \mathfrak{H}_n^r$$

$$(\Phi, A\Psi) = 0, \quad \Phi \in \mathfrak{H}_n^r, \quad \Psi \in \mathfrak{H}_n^{r'}, \quad r \neq r'.$$

Die Projektoren auf diese Teilräume sind Linearkombinationen der Permutationsoperatoren. Z.B. ist

$$P_{\text{symm}} = \frac{1}{n!} \sum_{\sigma} U(\sigma)$$

der Projektor auf den total symmetrischen Unterraum, und

$$P_{\text{anti}} = \frac{1}{n!} \sum_{\sigma} \text{sign}(\sigma) U(\sigma)$$

der Projektor auf den total antisymmetrischen Unterraum. Allgemein findet man die Unterräume \mathfrak{H}_n^r mit Hilfe der sogenannten Young-Rahmen. Ein Young-Rahmen r ist eine Anordnung von n Kästchen in Zeilen und Spalten, sodass die Spaltenlänge von links nach rechts und die Zeilenlänge von oben nach unten nicht zunimmt. Er wird festgelegt durch die Angabe der Spaltenlängen $n_1 \geq \dots \geq n_r$, $\sum_i n_i = n$. Auf diese Kästchen werden die Ziffern 1 bis n verteilt. Die so erhaltene Anordnung der Zahlen $1, \dots, n$ nennt man ein Young-Tableau. Sei t ein solches Tableau, sei S_Z^t die Untergruppe der symmetrischen Gruppe, bei der nur die Ziffern in derselben Zeile vertauscht werden, und sei S_S^t die Untergruppe, bei der nur die Ziffern in derselben Spalte vertauscht werden. Dann ist

$$\mathfrak{H}_n^t = \sum_{\sigma_1 \in S_S^t} \sum_{\sigma_2 \in S_Z^t} \text{sign}(\sigma_1) U(\sigma_1 \sigma_2) \mathfrak{H}_n$$

ein Unterraum, der invariant unter der Wirkung der Observablen ist. Die Summe über alle Tableaux mit Rahmen r ist ein Unterraum, der auch unter Permutationen invariant ist. Dies ist der Unterraum \mathfrak{H}_n^r . Die Restriktion der Observablen auf einen Teilraum \mathfrak{H}_n^t liefert eine Darstellung π_t der Algebra aller Observablen. Wenn zwei Tableaux durch eine Umnummerierung $\sigma \in S_n$ auseinander hervorgehen, so sind die zugehörigen Darstellungen äquivalent,

$$\pi_t(A) = U(\sigma) \pi_{t'}(A) U(\sigma)^{-1},$$

anderenfalls inäquivalent. Relative Phasen zwischen Zustandsvektoren, die zu verschiedenen Räumen \mathfrak{H}_n^r gehören, sind unbeobachtbar, man spricht von einer Superauswahlregel.

Die bekannten Elementarteilchen sind entweder Bosonen oder Fermionen, d.h. sie gehören zur total symmetrischen bzw. total antisymmetrischen Darstellung. Dies gilt allerdings nur, wenn alle Freiheitsgrade berücksichtigt werden. Vernachlässigt man z.B. in der Atomphysik den Spin der Elektronen, so muss die Ortswellenfunktion keineswegs total antisymmetrisch sein. Es gilt

$$\mathfrak{H}_n = \mathfrak{H}_n^{\text{Ort}} \otimes \mathfrak{H}_n^{\text{Spin}}.$$

Daraus folgt für die Darstellung der S_n

$$U = U^{\text{Ort}} \otimes U^{\text{Spin}} .$$

Die möglichen Ortswellenfunktionen und Spinwellenfunktionen haben Symmetrietypen r^{Ort} bzw. r^{Spin} , sodass das Tensorprodukt die total antisymmetrische Darstellung besitzt. Dies ist nur möglich, wenn die Rahmen durch Spiegelung ineinander übergehen. Da der Elektronenspin aber auf einem 2-dimensionalen Hilbertraum dargestellt wird, können nichttriviale Darstellungen der Permutationsgruppe auf den Spinwellenfunktionen nur zu Rahmen mit höchstens 2 Zeilen existieren. Diese entsprechen Werten des Spins $s = (l_1 - l_2)/2$, wenn l_1 und l_2 die Zeilenlängen des Rahmens sind. Daher treten für die Symmetrietypen der Ortswellenfunktion nur Rahmen mit Spaltenlängen $l_1 = s + n/2$, $l_2 = -s + n/2$ auf, wobei s die Spinquantenzahl des n -Teilchensystems ist. Die verschiedenen Symmetrietypen der Ortswellenfunktion können also durch den Wert des Spins gekennzeichnet werden. Auf diese Weise können die Energie-Niveaus spinabhängig werden, auch wenn spinabhängige Wechselwirkungen ignoriert werden. Ein Beispiel bilden die angeregten Zustände des Helium-Atoms.

KAPITEL V

Relativistische Quantenmechanik

1. Die Klein-Gordon-Gleichung

Die relativistische Energie-Impuls-Beziehung

$$E = \sqrt{|\mathbf{p}|^2 + m^2}$$

führt auf die folgende Zeitabhängigkeit für Wellenfunktionen

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

mit $\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{|\mathbf{k}|^2 + m^2}$. ψ erfüllt die folgende Differentialgleichung (Klein-Gordon-Gleichung):

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

Diese Gleichung besitzt aber noch weitere Lösungen, bei denen ω durch $-\omega$ ersetzt wird. Diese Lösungen würden in einer quantenmechanischen Interpretation Teilchen mit negativer Energie entsprechen; da diese nicht beobachtet werden, lassen sich nur die positiven Frequenzlösungen als Teilchen interpretieren.

Die Klein-Gordon-Gleichung besitzt ebenso wie die Schrödingergleichung einen erhaltenen Strom. Sei

$$\rho = \frac{i}{2m} (\bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t}) ,$$

und sei

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2im} (\bar{\psi} \nabla \psi - \psi \nabla \bar{\psi}) .$$

Dann gilt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0 .$$

ρ ist aber i.a. nicht positiv, sodass eine Interpretation als Wahrscheinlichkeitsdichte nicht möglich ist. Das Normierungsintegral aber ist für positive Frequenzlösungen positiv,

$$\int d^3\mathbf{x} \rho(t, \mathbf{x}) = \frac{1}{m} \int d^3\mathbf{k} \omega(\mathbf{k}) |\varphi(\mathbf{k})|^2 > 0 .$$

Die Kopplung an ein elektromagnetisches Potential (ϕ, \mathbf{A}) liefert für ein Teilchen mit Ladung e die Gleichung

$$(E - e\phi)^2 = |\mathbf{p} - e\mathbf{A}|^2 + m^2$$

und damit die Wellengleichung

$$(i\frac{\partial}{\partial t} - e\phi)^2\psi = (|\frac{1}{i}\nabla - e\mathbf{A}|^2 + m^2)\psi .$$

Wir wollen annehmen, dass das Vektorpotential \mathbf{A} zeitunabhängig ist. Der Operator auf der rechten Seite der obigen Gleichung ist positiv und invertierbar und vertauscht mit dem Differentialoperator auf der rechten Seite. Daher kann ψ in eine Summe der Lösungen der beiden Gleichungen

$$(i\frac{\partial}{\partial t} - e\phi)\psi_{\pm} = \pm\sqrt{|\frac{1}{i}\nabla - e\mathbf{A}|^2 + m^2}\psi_{\pm}$$

zerlegt werden. Im nichtrelativistischen Grenzfall kann der Operator auf der rechten Seite durch

$$\pm(m - \frac{1}{2m}|\nabla + ie\mathbf{A}|^2)$$

ersetzt werden, und man erhält für $e^{imt}\psi_{+}$ die nichtrelativistische Schrödingergleichung für ein Teilchen mit Ladung e und mit verschwindendem magnetischen Moment.

Wir wollen die Klein-Gordon-Gleichung für den Fall lösen, dass $\mathbf{A} = 0$ und $e\phi = -\frac{Z\alpha}{r}$. Dies beschreibt ein π_{-} -Meson im Feld eines Kerns mit Kernladungszahl Z . Wie im nichtrelativistischen Fall absorbieren wir Zeit und Winkelabhängigkeit durch den Ansatz

$$\psi(t, r, \theta, \varphi) = e^{-itE}Y_{lm}(\theta, \varphi)\frac{\chi}{r} .$$

Die Radialwellenfunktion χ erfüllt dann die Gleichung

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + m^2\right)\chi = \left(E + \frac{Z\alpha}{r}\right)^2\chi .$$

Diese Gleichung stimmt formal mit der Radialgleichung der nichtrelativistischen Schrödingergleichung überein, wobei der Koeffizient des Coulombterms jetzt $A = \frac{EZ\alpha}{m}$ ist, im Zentrifugalterm l durch l' mit $l'(l'+1) = l(l+1) - Z^2\alpha^2$ ersetzt werden muss und der Eigenwert E' des nichtrelativistischen Problems durch die Formel

$$E' = \frac{E^2}{2m} - \frac{m}{2}$$

gegeben ist.

Aus Quantenmechanik I wissen wir, dass die Eigenwerte E' gegeben sind durch

$$E' = -\frac{A^2m}{2(n_r + 1 + l')^2} , \quad n_r = 0, 1, \dots$$

Hierbei muss vorausgesetzt werden, dass l' reell ist,

$$l' = -\frac{1}{2} + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - Z^2\alpha^2}$$

d.h. es muss gelten

$$Z\alpha < l + \frac{1}{2}.$$

Bei $l = 0$ ist diese Bedingung für schwere Kerne verletzt; bei einem punktförmigen Kern würde das Teilchen in den Ursprung stürzen, die Abweichungen von der Punktförmigkeit werden dann wichtig.

Durch Auflösung nach E erhalten wir die Lösungen

$$E = \pm m \left(1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{\lambda^2} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

mit

$$\lambda = n_r + 1 + l'$$

Entwicklung nach Potenzen von $Z\alpha$ bis zur 4. Ordnung ergibt für die positiven Lösungen

$$E = m \left(1 - \frac{Z^2 \alpha^2}{2n^2} + \frac{Z^4 \alpha^4}{n^4} \left(\frac{3}{8} - \frac{n}{2l+1} \right) \right).$$

mit $n = n_r + 1 + l$. Hierbei ist der erste Term die relativistische Ruhmasse, der zweite die Bindungsenergie des nichtrelativistischen Systems. Der dritte Term ist der Erwartungswert der ersten relativistischen Korrektur zur kinetischen Energie, $-\frac{|\mathbf{p}|^2}{8}$, im entsprechenden Zustand des nichtrelativistischen Systems. Der Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung, der von derselben Größenordnung ist, fehlt, daher beschreibt die Klein-Gordon-Gleichung Teilchen mit Spin 0. Die Tatsache, dass die Feinstruktur des Wasserstoffatoms durch die Klein-Gordon-Gleichung nicht richtig beschrieben wird, veranlasste Schrödinger dazu, diese Gleichung zu verwerfen, und war einer der Ausgangspunkte für die Aufstellung der Dirac-Gleichung.

2. Die Dirac-Gleichung

Der Hamiltonoperator für positive Energie-Lösungen der Klein-Gordon-Gleichung ist

$$H = e\phi + \sqrt{|\mathbf{p} - e\mathbf{A}|^2 + m^2}$$

Dirac's Idee war es, die Quadratwurzel durch einen Term zu ersetzen, der linear in \mathbf{p} ist,

$$H = e\phi + \vec{\alpha} \cdot (\mathbf{p} - e\mathbf{A}) + \beta m$$

mit $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ und β Elementen einer nichtkommutativen Algebra, die mit \mathbf{p} und \mathbf{x} vertauschen. Im Fall eines verschwindenden elektromagnetischen Feldes soll H eine Quadratwurzel von $|\mathbf{p}|^2 + m^2$ sein. Daraus folgen die Relationen

$$\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = \delta_{ij}, \quad \alpha_i \beta + \beta \alpha_i = 0, \quad \beta^2 = 1$$

Die Elemente $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \beta$ erzeugen eine sogenannte Cliffordalgebra. Diese ist durch die angegebenen Relationen eindeutig bestimmt. Eine explizite Darstellung dieser Algebren durch 4×4 -Matrizen ist

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

mit den Paulimatrizen σ_i (als Blockmatrizen mit 2×2 -Matrizen als Einträgen). Bis auf Äquivalenz ist dies die einzige irreduzible Darstellung.

Auf diese Weise findet man die Dirac-Gleichung

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi = (e\phi + \vec{\alpha} \cdot (\mathbf{p} - e\mathbf{A}) + \beta m) \psi$$

mit 4-komponentigen Wellenfunktionen ψ . Ebenso wie die Klein-Gordon-Gleichung besitzt die Diracgleichung einen erhaltenen Strom,

$$j_0(t, \mathbf{x}) = \rho(t, \mathbf{x}) = (\psi(t, \mathbf{x}), \psi(t, \mathbf{x})) = \psi(t, \mathbf{x})^* \psi(t, \mathbf{x})$$

$$j_i(t, \mathbf{x}) = (\psi(t, \mathbf{x}), \alpha_i \psi(t, \mathbf{x})) = \psi(t, \mathbf{x})^* \alpha_i \psi(t, \mathbf{x})$$

Hierbei wird $\psi(t, \mathbf{x})$ als Spaltenmatrix aufgefasst. $\psi(t, \mathbf{x})^*$ ist die dazu adjungierte Zeilenmatrix. Auf den ersten Blick sieht es so aus, als könne man ρ als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretieren und so eines der Probleme der Klein-Gordon-Gleichung vermeiden. Wir werden aber später sehen, dass dies nicht zutrifft.

Um die Lorentz-Invarianz der Diracgleichung zu untersuchen, schreiben wir sie in der äquivalenten Form

$$(\gamma^\mu (\partial_\mu - ieA_\mu) - im) \psi = 0$$

mit $t = x^0$, $\gamma^0 = \beta$, $\gamma^i = \beta \alpha_i$ und $A_0 = \phi$. Wir verwenden immer die Summationskonvention, dass über Indizes, die oben und unten vorkommen, summiert wird. Die γ -Matrizen sind bis auf Äquivalenz eindeutig durch die Antivertauschungsrelationen

$$\{\gamma_\mu, \gamma_\nu\} = 2g_{\mu\nu}$$

bestimmt.

Die obige Gleichung ist offenbar lorentzinvariant, wenn sich die γ -Matrizen wie ein Lorentz-Vektor transformieren. Hierzu benötigen wir eine projektive Darstellung S der Lorentzgruppe auf \mathbb{C}^4 mit der Eigenschaft

$$S(\Lambda)^{-1} \gamma^\mu S(\Lambda) = \Lambda^\mu{}_\nu \gamma^\nu$$

Hierzu ist es bequem, zu einer anderen Darstellung der γ -Matrizen überzugehen. Wir wählen

$$\gamma_0 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ -\sigma_i & 0 \end{pmatrix}$$

Dann gilt

$$x^\mu \gamma_\mu = \begin{pmatrix} 0 & x \\ \tilde{x} & 0 \end{pmatrix}$$

mit den 2×2 -Matrizen

$$\tilde{x} = x^0 + \mathbf{x} \cdot \vec{\sigma}, \tilde{x} = x^0 - \mathbf{x} \cdot \vec{\sigma}$$

Dies sind hermitesche Matrizen mit der Determinante $x^\mu x_\mu$. Lorentztransformationen sind lineare Abbildungen $x \mapsto \Lambda x$ auf dem Minkowski-Raum, die das Lorentzquadrat invariant lassen. Entsprechend suchen wir lineare Abbildungen auf dem Raum der hermiteschen 2×2 -Matrizen, die die Determinante invariant lassen. Solche Abbildungen erhält man z.B. durch

$$h \mapsto AhA^*$$

mit $A \in \text{SL}(2, \mathbb{C})$. Wir finden auf diese Weise einen Homomorphismus $A \mapsto \Lambda(A)$,

$$A \tilde{x} A^* = \Lambda(A) \tilde{x}$$

Schränkt man diesen auf die $\text{SU}(2)$ ein, so erhält man die schon besprochene Überlagerungsabbildung auf die Drehgruppe. Im Fall der Lorentzgruppe erhält man als Bild die eigentlich orthochrone Lorentzgruppe. Dies sind Lorentztransformationen mit Determinante 1, die den Vorwärtslichtkegel in sich abbilden.

Es gilt $\tilde{x} \tilde{x} = x^\mu x_\mu$. Für nicht lichtartige x ist also \tilde{x} ein Vielfaches des Inversen von x . Daher transformiert sich \tilde{x} nach

$$\Lambda(\tilde{A}) \tilde{x} = (\tilde{A}^*)^{-1} \tilde{x} \tilde{A}^{-1}.$$

Die gesuchte projektive Darstellung der Lorentzgruppe ist daher durch die folgende Darstellung der $\text{SL}(2, \mathbb{C})$ gegeben,

$$S(A) = \begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & (A^*)^{-1} \end{pmatrix}$$

Wir wollen zurückkehren zur Hamiltonschen Form der Diracgleichung

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi = H \psi$$

mit dem Hamiltonoperator

$$H = e\phi + \vec{\alpha} \cdot (\mathbf{p} - e\mathbf{A}) + \beta m$$

und wollen sie in Analogie zur Schrödingergleichung als Zeitentwicklungsgleichung auf dem Hilbertraum $\mathfrak{H} = L^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^4)$ deuten.

Die Rotationen werden auf diesem Raum durch eine Darstellung der $SU(2)$ realisiert

$$(U(V)\psi)(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} V & 0 \\ 0 & V \end{pmatrix} \psi(R(V)^{-1}\mathbf{x}) .$$

Unter dieser Transformation ist der Hamiltonoperator invariant, falls $\mathbf{A} = 0$ und ϕ rotationsinvariant ist.

Die infinitesimalen Erzeuger sind

$$J_i = L_i + S_i,$$

wobei L_i die übliche Form des Bahndrehimpulses hat und die Spinoperatoren S_i durch die Matrizen

$$S_i = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \sigma_i & 0 \\ 0 & \sigma_i \end{pmatrix}$$

gegeben sind. Die Diracgleichung beschreibt also Teilchen mit Spin $\frac{1}{2}$.

Bei der Interpretation von H als Hamiltonoperator tritt allerdings das Problem auf, dass dieser Operator auch negatives Spektrum hat. Nur das positive Spektrum kann als Energiespektrum eines physikalischen Teilchens interpretiert werden. Im Fall eines verschwindenden elektromagnetischen Feldes kann der Projektor P_+ auf den positiven Teil des Spektrums leicht in der Impulsdarstellung angegeben werden,

$$P_+ = \frac{\vec{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta m + \sqrt{|\mathbf{p}|^2 + m^2}}{2\sqrt{|\mathbf{p}|^2 + m^2}} .$$

Im nichtrelativistischen Limes kann $|\mathbf{p}|$ gegenüber m vernachlässigt werden, und man findet $P_+ = \frac{1}{2}(\beta + 1)$, die Diracgleichung für positive Energien geht dann in die Schrödingergleichung für 2-komponentige Wellenfunktionen über. (Wird fortgesetzt.)

KAPITEL VI

Streutheorie

1. Zeitabhängige Streutheorie

Bindungszustände von Teilchen, die sich unter dem Einfluss eines kurzreichweitigen Potentials bewegen, können geometrisch dadurch charakterisiert werden, dass sie nie einen endlich ausgedehnten Bereich verlassen, d.h., für alle $\varepsilon > 0$ gibt es ein endlich ausgedehntes Gebiet, außerhalb dessen sich das Teilchen zu keiner Zeit mit einer Wahrscheinlichkeit $> \varepsilon$ aufhält. Superpositionen von Eigenzuständen des Hamiltonoperators besitzen diese Eigenschaft, und man kann zeigen, dass für Potentiale, die sich als Summe einer beschränkten stetigen Funktion und einer quadratisch integrierbaren Funktion schreiben lassen, alle gebundenen Zustände im Unterraum $\mathfrak{H}_P(H)$ liegen, der von den Eigenvektoren von H aufgespannt wird.

Die Vektoren im orthogonalen Komplement von $\mathfrak{H}_P(H)$ beschreiben in diesem Fall Zustände, bei denen das Teilchen im zeitlichen Mittel jedes endlich ausgedehnte Gebiet G verläßt,

$$\frac{1}{2T} \int_{-T}^T dt \int_G d^3\mathbf{x} |\Phi(t, \mathbf{x})|^2 \rightarrow 0 . \quad (\text{VI.1})$$

Wegen der angenommenen Kurzreichweitigkeit des Potentials verhält es sich in großem Abstand vom Ursprung wie ein freies Teilchen. Wir erwarten daher, dass es Wellenfunktionen $\Phi_{\text{ein,aus}}$ gibt mit

$$\|e^{-itH}\Phi - e^{-itH_0}\Phi_{\text{ein,aus}}\| \rightarrow 0$$

für $t \rightarrow \pm\infty$. Dies ist äquivalent zu

$$\Phi = \lim_{t \rightarrow \pm\infty} e^{itH} e^{-itH_0} \Phi_{\text{ein,aus}} .$$

Wir definieren die Mølleroperatoren (auch Wellenoperatoren genannt)

$$\Omega_{\text{ein,aus}} = \lim_{t \rightarrow \pm\infty} e^{itH} e^{-itH_0} .$$

Die Mølleroperatoren sind isometrisch, aber i.a. nicht unitär, da die Bindungszustände nicht in ihrem Bild liegen können.

Für die Existenz der Mølleroperatoren gibt es ein einfaches Kriterium (Cook-Kriterium):

THEOREM VI.1. Seien H und H_0 selbstadjungierte Operatoren mit $\mathfrak{D}(H) = \mathfrak{D}(H_0)$. Ihre Differenz $V = H - H_0$ erfülle die Bedingung $\int \|V e^{-itH_0 t} \Phi\| dt < \infty$ für alle Φ aus einem dichten Teilraum \mathfrak{D} , $\mathfrak{D} \subset \mathfrak{D}(H_0)$. Dann existieren die Mølleroperatoren.

Beweis: Wir wollen zeigen, dass für alle $\Psi \in \mathfrak{H}$ die vektorwertige Funktion

$$t \mapsto e^{itH} e^{-itH_0} \Psi$$

das Cauchy-Kriterium für $t \rightarrow \pm\infty$ erfüllt.

Sei $\Phi \in \mathfrak{D}$. Dann gilt

$$\|e^{itH} e^{-itH_0} \Psi - e^{itH} e^{-itH_0} \Phi\| = \|\Psi - \Phi\| .$$

Für $\Phi \in \mathfrak{D}$ gilt nach Differentiation und anschließender Integration

$$e^{itH} e^{-itH_0} \Psi - e^{isH} e^{-isH_0} \Phi = \int_s^t dt' e^{it'H} iV e^{-it'H_0} \Phi .$$

Die Norm der rechten Seite ist beschränkt durch

$$\int_s^t dt' \|V e^{-it'H_0} \Phi\| .$$

Nach Voraussetzung existiert dieses Integral auch im Limes $s \rightarrow -\infty$, $t \rightarrow +\infty$.

Sei nun $\varepsilon > 0$. Dann wählen wir ein $\Phi \in \mathfrak{D}$ mit $\|\Psi - \Phi\| < \varepsilon/3$ und $T > 0$ mit

$$\int_T^\infty dt' \|V e^{-it'H_0} \Phi\| < \varepsilon/3 .$$

Dann gilt für alle $t, s > T$

$$\|e^{itH} e^{-itH_0} \Psi - e^{isH} e^{-isH_0} \Psi\| < \varepsilon .$$

Damit folgt die Existenz der auslaufenden Mølleroperatoren. Die Existenz der einlaufenden Mølleroperatoren folgt entsprechend. \square

THEOREM VI.2. Das Cook-Kriterium ist erfüllt, wenn H_0 der freie Hamiltonoperator auf \mathbb{R}^n ist und $V = V(\mathbf{x})$ die Abschätzung

$$|V(\mathbf{x})| \leq \frac{c}{(1 + |\mathbf{x}|)^{1+\varepsilon}}$$

mit $\varepsilon > 0$ erfüllt.

Beweis: Der Beweis beruht auf den Eigenschaften der Zeitentwicklung freier Wellenpakete, wie sie in Quantenmechanik I diskutiert worden ist. Als Bereich \mathfrak{D} wählen wir

$$\mathfrak{D} = \{\Phi \in L^2(\mathbb{R}^n), \hat{\Phi} \in \mathcal{C}^\infty(\mathbb{R}^n), \text{supp } \hat{\Phi} \text{ kompakt}, 0 \notin \text{supp } \hat{\Phi}\} .$$

Sei $\Phi \in \mathfrak{D}$, $\|\Phi\| = 1$, und sei

$$v = \inf\left\{\frac{|\mathbf{p}|}{m}, \mathbf{p} \in \text{supp } \hat{\Phi}\right\}$$

die kleinste im Zustand Φ auftretende Geschwindigkeit. Dann verschwindet die Wellenfunktion

$$\Phi(t, \mathbf{x}) = (e^{-itH_0} \Phi)(\mathbf{x})$$

innerhalb des Kegels

$$C = \{(t, \mathbf{x}), |\mathbf{x}| < v|t|/2\}$$

schneller als jede Potenz,

$$|\Phi(t, \mathbf{x})| < c_N |t|^{-N}, \quad N \in \mathbb{N}.$$

Bei der Berechnung von

$$\|V e^{-itH_0} \Phi\|^2 = \int d^n \mathbf{x} |V(\mathbf{x})|^2 |\Phi(t, \mathbf{x})|^2$$

teilen wir den Integrationsbereich in die Teile $|\mathbf{x}| < v|t|/2$ und $|\mathbf{x}| \geq v|t|/2$ auf. Im ersten Term nutzen wir den schnellen Abfall von Φ in C aus und finden, dass er durch

$$c c_N v^n 2^{-n} C_n |t|^{n-N}$$

beschränkt ist, mit dem Volumen C_n der Einheitskugel in n Dimensionen. Im zweiten Term nutzen wir aus, dass V für große Argumente verschwindet, und erhalten die Schranke

$$\frac{c}{(1 + v|t|/2)^{1+\varepsilon}}$$

Der erste Term ist integrierbar (wir wählen $N > n + 1$) ebenso wie der zweite, damit ist die Behauptung gezeigt. \square

Die Mølleroperatoren sind isometrische Abbildungen des Hilbertraums \mathfrak{H} auf Teilräume $\mathfrak{H}_{\text{ein}}$ bzw. $\mathfrak{H}_{\text{aus}}$. Die Vektoren in diesen Teilräumen beschreiben Zustände, deren Zeitentwicklung zu sehr frühen, bzw. sehr späten Zeiten durch den freien Hamiltonoperator beschrieben werden kann,

$$\sup_{s>0} \|(e^{-isH} - e^{-isH_0}) e^{-itH} \Omega_{\text{aus}} \Phi\| \rightarrow 0, \quad t \rightarrow \infty.$$

und entsprechend für den einlaufenden Fall. Die obige Abschätzung ist eine direkte Konsequenz der Existenz der Mølleroperatoren. Denn für jedes $\varepsilon > 0$ gibt es ein $t > 0$, sodass für alle $t' > t$ gilt

$$\|(\Omega_{\text{aus}} - e^{it'H} e^{-it'H_0}) \Phi\| < \varepsilon/2.$$

Wir schreiben

$$\begin{aligned} (e^{-isH} - e^{-isH_0}) e^{-itH} \Omega_{\text{aus}} \Phi &= \\ (e^{-i(s+t)H} \Omega_{\text{aus}} - e^{-i(s+t)H_0}) \Phi &+ \\ e^{-isH_0} (e^{-itH_0} - e^{-itH} \Omega_{\text{aus}}) \Phi & \end{aligned}$$

Beide Terme auf der rechten Seite lassen sich durch $\varepsilon/2$ abschätzen. Damit folgt die Behauptung.

Die Mølleroperatoren erfüllen die folgenden Verkettungsrelationen

$$e^{-itH} \Omega_{\text{ein,aus}} = \lim_{s \rightarrow \pm\infty} e^{i(s-t)H} e^{-isH_0} = \Omega_{\text{ein,aus}} e^{-itH_0}.$$

Der Hamiltonoperator H auf den Teilräumen $\mathfrak{H}_{\text{ein,aus}}$ ist also unitär äquivalent zu H_0 . Dies werden wir im nächsten Abschnitt ausnutzen, um eine verallgemeinerte Eigenbasis von H zu finden.

Eine wichtige und schwierige Frage ist, ob jeder Zustand im orthogonalen Komplement des Raums der Bindungszustände zu asymptotischen Zeiten der freien Zeitentwicklung genügt, d.h. ob gilt

$$\mathfrak{H}_{\text{ein}} = \mathfrak{H}_{\text{aus}} = \mathfrak{H}_P^\perp ?$$

(Asymptotische Vollständigkeit.) Aus der klassischen Mechanik ist bekannt, dass es Zustände gibt, die aus dem Unendlichen kommen und dann für alle Zeiten im Endlichen bleiben. Dieser Fall tritt z.B. bei Zentralpotentialen ein, wenn die Energie gerade gleich einem Maximum des effektiven Potentials ist. Auch in der Quantenmechanik kann man für sehr spezielle Potentiale eine solche Situation finden. Es ist aber vor etwa 20 Jahren vor allem durch die Arbeiten von Enss gelungen, zu zeigen, dass für genügend reguläre Potentiale asymptotische Vollständigkeit gilt. Einen Beweis findet man im Reed-Simon.

Im folgenden wollen wir annehmen, dass die asymptotische Vollständigkeit erfüllt ist. In diesem Fall kann man die S-Matrix durch

$$S = \Omega_{\text{aus}}^* \Omega_{\text{ein}}$$

als unitären Operator in \mathfrak{H} definieren. Wegen der Verkettungsrelationen der Mølleroperatoren vertauscht die S-Matrix mit H_0 . Die Matrixelemente der S-Matrix,

$$(\Psi, S\Phi) = (\Omega_{\text{aus}}\Psi, \Omega_{\text{ein}}\Phi)$$

interpretiert man als die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, dass ein Zustand, der zu frühen Zeiten wie der sich frei entwickelnde Zustand Φ aussieht, zu späten Zeiten wie der sich frei entwickelnde Zustand Ψ aussieht.

2. Zeitunabhängige Streutheorie

In der zeitunabhängigen Streutheorie, wie wir sie in Quantenmechanik I behandelt haben, betrachtet man Lösungen $\chi_{\mathbf{k}}$ der zeitunabhängigen Schrödingergleichung zum Energieeigenwert $E(\mathbf{k}) = |\mathbf{k}|^2/(2m)$, deren asymptotisches Verhalten für $|\mathbf{x}| \rightarrow \infty$ von der Form

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

ist, mit $r = |\mathbf{x}|$ und $k = |\mathbf{k}|$. Wir wollen diese Lösungen mit Hilfe der einlaufenden Mølleroperatoren konstruieren. Sei $\chi_{\mathbf{k}}^{(0)} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$ eine ebene Welle, die einem schwachen Eigenvektor von H_0 zum Eigenwert $E(\mathbf{k})$ entspricht. $\chi_k^{(0)}$ kann als lineares Funktional auf dem dichten Teilraum

$$\mathfrak{D}_0 = \{\Phi \in L^2(\mathbb{R}^3), \hat{\Phi} \text{ stetig}\}$$

durch

$$(\chi_{\mathbf{k}}^{(0)}, \Phi) = (2\pi)^{3/2} \hat{\Phi}(\mathbf{k})$$

definiert werden. Wir setzen $\mathfrak{D} = \mathfrak{H}_P + \Omega_{\text{ein}} \mathfrak{D}_0$. Dann gilt $\Omega_{\text{ein}}^* \mathfrak{D} = \mathfrak{D}_0$. Wir definieren den Streuzustand, der zu frühen Zeiten wie die ebene Welle $\chi_{\mathbf{k}}^{(0)}$ aussieht, als lineares Funktional auf \mathfrak{D} durch

$$(\chi_{\mathbf{k}}^{\text{ein}}, \Phi) = (\chi_{\mathbf{k}}^{(0)}, \Omega_{\text{ein}}^* \Phi) .$$

Offenbar bilden die Funktionale $\chi_{\mathbf{k}}^{\text{ein}}$, $\mathbf{k} \in \mathbb{R}^3$ eine verallgemeinerte Orthonormalbasis von $\mathfrak{H}_{\text{ein}}$, die aus schwachen Eigenvektoren von H besteht.

Wir wollen jetzt annehmen, dass $\mathfrak{D} \subset \mathfrak{D}_0$ ist (dies sollte für genügend kurzreichweitige Potentiale erfüllt sein). Die folgenden Rechnungen sind nur heuristisch.

Zur Berechnung von $\chi_{\mathbf{k}}^{\text{ein}}$ machen wir vom sogenannten abelschen Limes Gebrauch. Sei $f(t)$ eine beschränkte stetige Funktion mit $\lim_{t \rightarrow 0} f(t) = a$. Dann gilt

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon \int_0^{\infty} dt e^{-\varepsilon t} f(t) = a .$$

Denn sei $\delta > 0$ beliebig. Dann existiert nach Voraussetzung ein $T > 0$ mit $|f(t) - a| < \delta$ für alle $t > T$. Also gilt

$$\begin{aligned} |\varepsilon \int_0^{\infty} dt e^{-\varepsilon t} f(t) - a| &= |\int_0^{\infty} dt e^{-t} (f(\frac{t}{\varepsilon}) - a)| \\ &\leq \int_0^{\varepsilon T} dt e^{-t} \sup |f - a| + \int_{\varepsilon T}^{\infty} dt e^{-t} \delta \\ &\leq \varepsilon T \sup |f - a| + \delta \rightarrow \delta \text{ für } \varepsilon \rightarrow 0 . \end{aligned}$$

Wir schreiben daher

$$\begin{aligned} \chi_{\mathbf{k}}^{\text{ein}} &= \lim_{t \rightarrow -\infty} e^{itH} e^{-itH_0} \chi_{\mathbf{k}}^{(0)} \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon \int dt e^{-it(H-E(\mathbf{k})-i\varepsilon)} \chi_{\mathbf{k}}^{(0)} = -i \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon R_H(E(\mathbf{k}) + i\varepsilon) \chi_{\mathbf{k}}^{(0)} \end{aligned}$$

mit der Resolvente R_H von H . Mit der zweiten Resolventengleichung

$$R_H(z) - R_{H_0}(z) = -R_H(z) V R_{H_0}(z)$$

und mit

$$R_{H_0}(E(\mathbf{k}) + i\varepsilon) \chi_{\mathbf{k}}^{(0)} = (-i\varepsilon)^{-1} \chi_{\mathbf{k}}^{(0)}$$

folgt

$$\chi_{\mathbf{k}}^{\text{ein}} = \chi_{\mathbf{k}}^{(0)} - \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} R_H(E(\mathbf{k}) + i\varepsilon) V \chi_{\mathbf{k}}^{(0)} .$$

Entsprechend findet man

$$\chi_{\mathbf{k}}^{(0)} = \Omega_{\text{ein}}^* \chi_{\mathbf{k}}^{\text{ein}} = \chi_{\mathbf{k}}^{\text{ein}} + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} R_{H_0}(E(\mathbf{k}) + i\varepsilon) V \chi_{\mathbf{k}}^{\text{ein}}$$

und damit die Lippmann-Schwinger-Gleichung

$$\chi_{\mathbf{k}}^{\text{ein}} = \chi_{\mathbf{k}}^{(0)} - \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} R_{H_0}(E(\mathbf{k}) + i\varepsilon)V\chi_{\mathbf{k}}^{\text{ein}} .$$

Der Integralkern von $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} R_{H_0}(E(\mathbf{k}) + i\varepsilon)$ im Ortsraum ist gerade die aus der Quantenmechanik I bekannte Greensche Funktion

$$\frac{m}{2\pi} \frac{e^{i|\mathbf{k}||\mathbf{x}-\mathbf{y}|}}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} ,$$

die Lippmann-Schwinger-Gleichung ist die dort gefundene Integralgleichung für eine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung mit Eigenwert $E(\mathbf{k})$ und dem für einlaufende Wellen asymptotischen Verhalten bei unendlich. Die durch Iteration gewonnene Lösung der Integralgleichung (Bornsche Reihe) ist gerade die Reihe, die sich ergibt, wenn man für die Resolvente die Neumannsche Reihe einsetzt.

Eine entsprechende Formel für die auslaufenden Streulösungen erhält man, wenn man ε durch $-\varepsilon$ ersetzt.

Da die S-Matrix mit H_0 vertauscht, kann ihr Impulsraum-Integralkern in der Form

$$S(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') - 2\pi i \delta(E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}'))T(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$$

geschrieben werden, wobei die sogenannte Übergangsmatrix T zunächst nur für $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ („on shell“) definiert ist. Es gilt

$$\begin{aligned} (\chi_{\mathbf{k}}^{(0)}, (S - 1)\chi_{\mathbf{k}'}^{(0)}) &= ((\Omega_{\text{aus}} - \Omega_{\text{ein}})\chi_{\mathbf{k}}^{(0)}, \Omega_{\text{ein}}\chi_{\mathbf{k}'}^{(0)}) \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} ((R_H(E(\mathbf{k}) + i\varepsilon) - R_H(E(\mathbf{k}) - i\varepsilon))V\chi_{\mathbf{k}}^{(0)}, \chi_{\mathbf{k}'}^{\text{ein}}) \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{-2i\varepsilon}{(E - E')^2 + \varepsilon^2} (\chi_{\mathbf{k}}^{(0)}, V\chi_{\mathbf{k}'}^{\text{ein}}) \\ &= -2\pi i \delta(E - E') (\chi_{\mathbf{k}}^{(0)}, V\chi_{\mathbf{k}'}^{\text{ein}}) . \end{aligned}$$

Wir definieren daher die T-Matrix für alle \mathbf{k}, \mathbf{k}' durch

$$T(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = (\chi_{\mathbf{k}}^{(0)}, V\chi_{\mathbf{k}'}^{\text{ein}}) .$$

Aus der Lippmann-Schwinger-Gleichung erhält man die Integralgleichung für T

$$T(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = (\chi_{\mathbf{k}}^{(0)}, V\chi_{\mathbf{k}'}^{(0)}) - \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int d^3\mathbf{k}'' \frac{(\chi_{\mathbf{k}}^{(0)}, V\chi_{\mathbf{k}''}^{(0)})}{E'' - E - i\varepsilon} T(\mathbf{k}'', \mathbf{k}') .$$

Diese Gleichung kann man wieder durch Iteration lösen. Die Übergangsmatrix T entspricht für $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ bis auf einen Faktor der Streuamplitude f . Es gilt

$$\begin{aligned} f(\mathbf{k}, \mathbf{n}) &= -\frac{m}{2\pi} \int d^3\mathbf{x} e^{-i\mathbf{n}\cdot\mathbf{x}|\mathbf{k}|} V(\mathbf{x})\chi_{\mathbf{k}}^{\text{ein}}(\mathbf{x}) \\ &= -\frac{m}{2\pi} (\chi_{\mathbf{n}|\mathbf{k}|}, V\chi_{\mathbf{k}}^{\text{ein}}) = -\frac{m}{2\pi} T(\mathbf{n}|\mathbf{k}|, \mathbf{k}) . \end{aligned}$$

Insbesondere ergibt sich für den differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f|^2 = \frac{m^2}{4\pi^2} |T|^2 .$$

Wir definieren jetzt die operatorwertige Funktion

$$T(z) = V - VR_H(z)V .$$

Sie hängt mit der T-Matrix zusammen durch

$$T(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (\chi_{\mathbf{k}}^{(0)}, T(E(\mathbf{k}') + i\varepsilon) \chi_{\mathbf{k}'}^{(0)}) .$$

Diese Funktion ist auf der längs der positiven reellen Achse aufgeschnittenen komplexen Ebene meromorph mit Polen an den Eigenwerten von H auf der negativen reellen Achse. Für genügend schnell abfallende Potentiale V lässt sie sich über den Schnitt ins zweite Blatt fortsetzen. Dort auftretende Pole lassen sich als Resonanzen deuten. Ist $E - \frac{i}{2}\Gamma$ eine solche Resonanz, $E > 0$, $\Gamma > 0$ genügend klein, so gilt für E' nahe bei E

$$T(E') = (E - \frac{i}{2}\Gamma - E')^{-1} A + Q(E')$$

mit Q analytisch. Daher folgt für die Übergangsamplitude

$$T(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = (E - \frac{i}{2}\Gamma - E(\mathbf{k}'))^{-1} (\chi_{\mathbf{k}}^{(0)}, A \chi_{\mathbf{k}'}^{(0)}) + (\chi_{\mathbf{k}}^{(0)}, Q(E(\mathbf{k}')) \chi_{\mathbf{k}'}^{(0)})$$

und damit für den totalen Wirkungsquerschnitt

$$\sigma(E') = \frac{m}{2\pi} \text{Im} T(\mathbf{k}', \mathbf{k}') = ((E - E')^2 + \frac{\Gamma^2}{4})^{-1} \text{const} + D(E') .$$

D hängt typischer Weise nur wenig von E' ab. Der Wirkungsquerschnitt hat daher in der Nähe einer Resonanz ein ausgeprägtes Maximum mit Halbwertsbreite Γ .

Wir wollen die Größen der Streutheorie für ein einfaches, etwas künstliches Beispiel bestimmen. Sei V ein sogenanntes separables Potential, d.h. $V = |\Phi\rangle\langle\Phi|$ mit einem $\Phi \in L^2(\mathbb{R}^3)$, z.B. $\Phi(\mathbf{x}) = e^{-\mu|\mathbf{x}|}$, $\mu > 0$.

Für die Resolvente ergibt sich

$$\begin{aligned} R_H(z) - R_{H_0}(z) &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n (R_{H_0}(z)V)^n R_{H_0}(z) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n (R_{H_0}(z)|\Phi\rangle\langle\Phi|R_{H_0}(z)|\Phi\rangle)^{n-1} \langle\Phi| \\ &= -(1 + (\Phi, R_{H_0}(z)\Phi))^{-1} R_{H_0}(z)|\Phi\rangle\langle\Phi|R_{H_0}(z) . \end{aligned}$$

und damit

$$T(E) = V - VR_H(E)V = \frac{|\Phi\rangle\langle\Phi|}{1 + (\Phi, R_{H_0}(E)\Phi)} .$$

Damit ergibt sich für den Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{m^2}{4\pi^2} \left| \frac{(2\pi)^3 \overline{\hat{\Phi}(\mathbf{k})} \hat{\Phi}(\mathbf{k}')}{1 + (\Phi, R_{H_0}(E)\Phi)} \right|^2 .$$

Falls die asymptotische Vollständigkeit erfüllt ist, ist die S-Matrix unitär. Für die T-Matrix folgt daraus die Relation

$$T(\mathbf{k}, \mathbf{k}') - \overline{T(\mathbf{k}', \mathbf{k})} = -2\pi m k \int_{S^2} d^2\mathbf{n} \overline{T(k\mathbf{n}, \mathbf{k})} T(k\mathbf{n}, \mathbf{k}') ,$$

mit $k = |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$. Für $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ ergibt sich gerade das optische Theorem.

Wenn das Potential rotations-symmetrisch ist, vertauscht die S-Matrix mit den Rotationen, also auch mit den Drehimpulsoperatoren. Zerlegen wir den Hilbertraum $\mathfrak{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$ nach Drehimpulsquantenzahlen, so erhalten wir eine entsprechende Zerlegung der S-Matrix. Die S-Matrix vertauscht auch mit H_0 . Man kann zeigen, dass bei vorgegebener Drehimpulsquantenzahl l alle Operatoren, die rotationsinvariant sind und mit H_0 vertauschen, Funktionen von H_0 sind. In der Energiedarstellung wirkt S daher als Multiplikationsoperator mit einer Funktion $S_l(E)$. Es gilt

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

mit der in Quantenmechanik I definierten Streuphase.

3. Vielkanalstreuung

Bei Mehrteilchenproblemen ist das asymptotische Verhalten sehr kompliziert. Zwar hat der Hamiltonoperator dieselbe Form wie im Ein-
teilchenproblem,

$$H = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2m_i} \Delta_{\mathbf{x}_i} + \sum_{i<j} V_{ij}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) ,$$

das Potential fällt aber selbst bei kurzreichweitigen 2-Körper-Potentialen nicht in alle Richtungen des $3n$ -dimensionalen Raumes schnell ab. Üblicher Weise teilt man das asymptotische Verhalten in sogenannte Kanäle ein. Dazu zerlegt man das n -Teilchen-System in Cluster

$$\{1, \dots, n\} = C_1 \cup \dots \cup C_k ,$$

mit $C_i \cap C_j = \emptyset$ für $i \neq j$ und wählt für jeden Cluster einen Bindungszustand. Betrachtet etwa das 3-Nukleonensystem, das aus zwei Neutronen und einem Proton besteht, so gibt es die Kanäle (ppn) , (dp) , (t) .

Bei einem 2-Teilchensystem zerlegt man den Hamiltonoperator in Schwerpunkt- und Relativkoordinaten und erhält

$$H = \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m} + H_{\text{rel}}$$

mit dem Schwerpunktsimpuls \mathbf{p} und der Gesamtmasse m . Bindungszustände sind dabei Eigenzustände des Operators H_{rel} .

Auch bei einem n -Teilchensystem mit $n > 2$ kann der Hamiltonoperator in Schwerpunkt- und Relativanteil geteilt werden. Im Gegensatz zum 2-Teilchensystem gibt es aber kein ausgezeichnetes System unabhängiger Relativkoordinaten. n -Teilchen-Bindungszustände können aber einfach als Eigenzustände des Operators $H - \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m}$ definiert werden.

Wir betrachten jetzt zu jedem Cluster $C \subset \{1, \dots, n\}$ den Raum der Bindungszustände

$$\mathfrak{H}_C \subset \bigotimes_{i \in C} \mathfrak{H}_i$$

mit dem Zustandsraum \mathfrak{H}_i des i -ten Teilchens. Sei $I_C, \mathcal{C} = \{C_1, \dots, C_k\}$ die natürliche Einbettung

$$I_C : \mathfrak{H}_C = \mathfrak{H}_{C_1} \otimes \cdots \otimes \mathfrak{H}_{C_k} \rightarrow \mathfrak{H} := \bigotimes_{i=1}^n \mathfrak{H}_i .$$

Wir definieren den zum Kanal \mathcal{C} gehörigen Hamiltonoperator H_C dadurch, dass alle Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Clustern weggelassen werden. Dann sind die zu diesem Kanal gehörigen Mølleroperatoren durch

$$\Omega_{\text{aus,ein}}^{(\mathcal{C})} = \lim_{t \rightarrow \pm\infty} e^{itH} e^{-itH_C} I_C$$

Für verschiedene Kanäle sind die Bilder der Mølleroperatoren orthogonal. Daher können die vollen Mølleroperatoren als isometrische Abbildungen

$$\Omega_{\text{aus,ein}} : \mathfrak{H}_0 \rightarrow \mathfrak{H} , \quad \mathfrak{H}_0 = \bigoplus_{\mathcal{C}} \mathfrak{H}_C$$

durch

$$\Omega_{\text{aus,ein}} \upharpoonright_{\mathfrak{H}_C} = \Omega_{\text{aus,ein}}^{(\mathcal{C})}$$

erklärt werden. Die S-Matrix wird dann durch $S = \Omega_{\text{aus}}^* \Omega_{\text{ein}}$. Sie ist unitär, wenn die Bilder der beiden Mølleroperatoren übereinstimmen.

Wenn jeder Zustand asymptotisch eine Superposition von Kanalzuständen ist,

$$\mathfrak{H} = \Omega_{\text{ein}} \mathfrak{H}_0 = \Omega_{\text{aus}} \mathfrak{H}_0 ,$$

spricht man von asymptotischer Vollständigkeit. Man beachte, dass dabei auch die n -Teilchen-Bindungszustände im Bild der Mølleroperatoren liegen. Auf ihnen ist der Kanal-Hamiltonoperator gleich dem vollen Hamiltonoperator, daher ist die S-Matrix dort gleich $\mathbf{1}$.

Die asymptotische Vollständigkeit von n -Teilchensystemen wurde für genügend schnell abfallende 2-Körperpotentiale von Sigal und Soffer gezeigt.

KAPITEL VII

Näherungsverfahren für Mehrteilchenprobleme

1. Hartree-Fock-Verfahren

Wir betrachten ein Atom mit n Elektronen und einem unendlich schweren Kern mit Ladung Ze . Der Hamiltonoperator hat die Form

$$H = -\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_{\mathbf{x}_i} - \frac{Ze^2}{4\pi} \sum_{i=1}^n \frac{1}{|\mathbf{x}_i|} + \frac{e^2}{4\pi} \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} .$$

Vernachlässigt man die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, so ist der Grundzustand ein antisymmetrisiertes Produkt von Einteilchenwellenfunktionen („Slater-Determinante“),

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{\sigma \in S_n} \text{sign}(\sigma) \Psi_{\sigma^{-1}(1)} \otimes \cdots \otimes \Psi_{\sigma^{-1}(n)} .$$

Hierbei sind Ψ_1, \dots, Ψ_n normierte Eigenfunktionen des Einteilchen-Hamiltonoperators

$$H_1 = -\frac{1}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi |\mathbf{x}|}$$

zu den n ersten Eigenwerten (unter Berücksichtigung der Spinfreiheitsgrade).

Zur näherungsweise Bestimmung der Grundzustandsenergie und der zugehörigen Wellenfunktionen macht man den Ansatz, dass die n -Teilchen-Wellenfunktion auch im wechselwirkenden Fall als Slater-Determinante geschrieben werden kann. Nach dem Variationsprinzip ist der Erwartungswert in einem beliebigen Zustand eine obere Schranke für die Grundzustandsenergie. Beim Hartree-Fock-Verfahren sucht man das Minimum der Erwartungswerte im Raum der Slater-Determinanten.

Sei Ψ wie oben mit beliebigen orthonormierten Einteilchenwellenfunktionen Ψ_i , $i = 1, \dots, n$. Der Erwartungswert von H ist

$$(\Psi, H\Psi) = \sum_i (\Psi_i, H_1\Psi_i) + \sum_{i<j} (\Psi_{ij}, V\Psi_{ij})$$

mit den 2-Teilchenzuständen

$$\Psi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_i \otimes \Psi_j - \Psi_j \otimes \Psi_i)$$

und der 2-Teilchenwechselwirkung

$$(V\Phi)(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{e^2}{4\pi} \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \Phi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) .$$

Wir suchen jetzt stationäre Punkte bei Variation der Einteilchenwellenfunktionen Ψ_i unter den Nebenbedingungen $(\Psi, \Psi_j) = \delta_{ij}$.

Wir erhalten die Gleichungen

$$H_\Psi \Psi_i = \sum_j \lambda_{ij} \Psi_j$$

mit den Lagrangeparametern λ_{ij} und

$$H_\Psi = H_1 + U_\Psi - K_\Psi ,$$

Hierbei ist

$$U_\Psi(\mathbf{x}) = \int d^3\mathbf{y} \sum_i (\Psi_i(\mathbf{y}), \Psi_j(\mathbf{y})) \frac{e^2}{4\pi|\mathbf{x} - \mathbf{y}|}$$

das von der Ladungsdichte der Elektronen erzeugte Potential, und

$$(K_\Psi \Phi)(\mathbf{x}) = \int d^3\mathbf{y} \sum_i (\Psi_i(\mathbf{y}), \Phi(\mathbf{y})) \frac{e^2}{4\pi|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} \Psi_i(\mathbf{x})$$

ist der von der Fermistatistik herrührende Austauschterm.

Die Matrix der Lagrangeparameter ist hermitesch, da H_Ψ hermitesch ist. Wir können sie daher durch eine unitäre Matrix diagonalisieren. U_Ψ und K_Ψ behalten dabei ihre Form.

Die Aufgabe besteht jetzt darin, die ersten n Eigenfunktionen Ψ'_1, \dots, Ψ'_n von H_Ψ zu finden, sodass die Selbstkonsistenzbedingung

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{\sigma \in S_n} \text{sign}(\sigma) \Psi'_{\sigma^{-1}(1)} \otimes \dots \otimes \Psi'_{\sigma^{-1}(n)}$$

erfüllt ist.

Praktisch löst man das Gleichungssystem approximativ durch Iteration und erhält in jeder Stufe exakte obere Schranken an die Bindungsenergie. Die erhaltenen Werte stimmen, von relativistischen Effekten abgesehen, die zusätzlich berücksichtigt werden müssen, bis auf wenige Prozent mit den experimentellen Werten überein.

Die Existenz einer Lösung konnte für $n \leq Z$ (neutrale Atome und positiv geladene Ionen) gezeigt werden (Lieb, Simon, Commun. Math. Phys. **53**, 185 (1977)).

2. Thomas-Fermi-Gleichung

Bei großen Atomen mit vielen Elektronen liegt es nahe, die Elektronen durch eine kontinuierliche Ladungsdichte ρ zu beschreiben. Ausgangspunkt für eine Bestimmung von ρ ist die halbklassische Zustandsdichte im Phasenraum. Für ein Elektron mit Impuls $|\mathbf{p}| \leq p_0$ im Volumen V gibt es danach

$$n = 2 \cdot \frac{\frac{4}{3}\pi p_0^3 V}{h^3}$$

Zustände. Bei voller Ausnutzung des Phasenraums (Grundzustand) erhält man daher für die Ladungsdichte

$$\rho = \frac{-ne}{V} = -\frac{e}{3\pi^2} p_0^3.$$

Sei nun φ das elektrostatische Potential des Atoms (mit $\varphi(r) \rightarrow 0$ für $r \rightarrow \infty$), und sei $E_0 \leq 0$ der Maximalwert der Energie eines Bindungselektrons. Dann gilt für den Maximalwert der kinetischen Energie

$$\frac{p_0^2}{2m} = e\varphi + E_0$$

Da im Grundzustand die Ladungsverteilung kugelsymmetrisch ist, verschwindet das Potential φ bei einem neutralen Atom am Rand, also ist $E_0 = 0$, und wir erhalten für die Ladungsdichte

$$\rho = -c\varphi^{3/2}$$

mit $c = \frac{1}{3\pi^2} e^{5/2} (2m)^{3/2}$.

Mit der Poissongleichung

$$\Delta\varphi(\mathbf{x}) = -\rho(\mathbf{x}) - Ze\delta(\mathbf{x})$$

erhält man für φ die Integralgleichung

$$\varphi(\mathbf{x}) = -\frac{c}{4\pi} \int d^3\mathbf{y} \frac{\varphi^{3/2}}{|\mathbf{x} - \mathbf{y}|} + \frac{Ze}{4\pi|\mathbf{x}|}$$

mit $\varphi(\mathbf{x}) \rightarrow 0$ für $\mathbf{x} \rightarrow \infty$ und $|\mathbf{x}|\varphi(\mathbf{x}) \rightarrow \frac{Ze}{4\pi}$ für $\mathbf{x} \rightarrow 0$. Wir suchen eine kugelsymmetrische Lösung. Sei $\chi_0(r) = r\varphi(r)$. Dann erfüllt χ_0 die Differentialgleichung

$$\frac{d^2}{dr^2}\chi_0(r) = -r\rho(r) = cr^{-1/2}\chi_0^{3/2}(r)$$

mit den Randbedingungen $\chi_0(0) = \frac{Ze}{4\pi}$ und $\chi_0(r) \rightarrow 0$ für $r \rightarrow \infty$.

χ_0 ist eine positive monoton abnehmende konvexe Funktion. Setzen wir

$$\chi(r) = Z^{-1}\chi_0(rZ^{-1/3})$$

so erfüllt χ dieselbe Differentialgleichung wie oben, aber mit der Randbedingung $\chi(0) = \frac{\epsilon}{4\pi}$. Im Rahmen der Thomas-Fermi-Theorie sind also alle Atome ähnlich gebaut.

Um aus der obigen Ladungsverteilung die Bindungsenergie zu berechnen, bestimmt man zunächst die elektrostatische Energie

$$\begin{aligned}
E_{\text{stat}} &= \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{y} \frac{\rho(\mathbf{x})\rho(\mathbf{y})}{4\pi|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} + \int d^3\mathbf{x} \frac{\rho(\mathbf{x})Ze}{4\pi|\mathbf{x}|} \\
&= \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) \left(\varphi(\mathbf{x}) + \frac{Ze}{4\pi|\mathbf{x}|} \right) \\
&= -2\pi c \int dr \left(r^2 \varphi(r)^{5/2} + \frac{r\varphi(r)^{3/2}Ze}{4\pi} \right) \\
&= -2\pi c \int dr \left(r^{-1/2} (\chi_0(r)^{5/2} + \frac{\chi_0(r)^{3/2}Ze}{4\pi}) \right) \\
&= -2\pi c \int dr \left(r^{-1/2} (\chi(r)^{5/2} + \frac{\chi(r)^{3/2}Ze}{4\pi}) \right) Z^{7/3} .
\end{aligned}$$

Nach dem Virialtheorem ist für ein System von Teilchen, die mit Coulombkräften wechselwirken, die kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = -\frac{1}{2} E_{\text{stat}} .$$

Damit ergibt sich für die Bindungsenergie

$$E = E_{\text{kin}} + E_{\text{stat}} = \frac{1}{2} E_{\text{stat}}$$

Numerisch erhält man $E \approx -Z^{7/3} \cdot 20,8 \text{eV}$. Die experimentellen Werte liegen bei $E \approx -Z^{7/3} \cdot 16 \text{eV}$.

Interessanter Weise kann man mit Hilfe der Thomas-Fermi-Methode exakte untere Schranken für die Bindungsenergie erhalten. Man nutzt dabei aus, dass die elektrostatische Energie für eine beliebige kontinuierliche Ladungsverteilung positiv ist. Sei ρ_q die quantenmechanische Ladungsverteilung (eine operatorwertige Funktion). Sei ρ_c eine beliebige numerische Ladungsverteilung.

Dann gilt

$$0 \leq \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{y} (\rho_q(\mathbf{x}) - \rho_c(\mathbf{x})) \frac{1}{4\pi|\mathbf{x}-\mathbf{y}|} (\rho_q(\mathbf{y}) - \rho_c(\mathbf{y})) = E_{qq} - E_{qc} + E_{cc} .$$

Die Wechselwirkungsenergie E_{qq} der quantenmechanischen Ladungsdichte kann daher durch die Wechselwirkungsenergie mit einer klassischen Ladungsdichte und deren Selbstenergie abgeschätzt werden,

$$E_{qq} \geq E_{qc} - E_{cc} .$$

E_{cc} ist für gegebenes ρ_c ein Vielfaches der Eins. Die quantenmechanische Ladungsdichte ist

$$\rho_q(\mathbf{x}) = -e \sum_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) ,$$

wobei $(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)$ das Argument der 1-Teilchenwellenfunktion ist. Daher ist E_{qc} eine Summe von Einteilchenoperatoren. Der Wechselwirkungsterm läßt sich also nach unten durch eine Summe von Einteilchentermen abschätzen.

Leider ist die obige Betrachtung wegen der Divergenz der Selbstwechselwirkungen der Punktladungen nicht anwendbar. In der quantenmechanischen Wechselwirkungsenergie hatten wir diese Terme weglassen, während sie in der obigen Herleitung für die Positivität des Ausdrucks benötigt wurde.

Man kann dieses Problem in der folgenden Weise umgehen. Wir schätzen das Coulombpotential nach unten durch ein Potential ab, das bei 0 nicht divergiert

$$V(\mathbf{x}) = \frac{1}{4\pi r}(1 - e^{-\mu r}) .$$

wobei $\mu > 0$ ein später zu optimierender Parameter ist. Auch V besitzt die Positivitätseigenschaft

$$\int d^3\mathbf{x}d^3\mathbf{y}\rho(\mathbf{x})\rho(\mathbf{y})V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) .$$

Damit ergibt sich für den Wechselwirkungsterm die Abschätzung

$$\begin{aligned} H_I &= \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \geq \frac{1}{2} \sum_{ij} e^2 V(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) - \frac{n}{2} e^2 V(0) \\ &\geq -\frac{n}{2} e^2 V(0) + \sum_i \int d^3\mathbf{x} \rho_c(\mathbf{x}) e V(\mathbf{x} - \mathbf{x}_i) - \frac{1}{2} \int d\mathbf{x} \int d^3\mathbf{y} \rho_c(\mathbf{x}) \rho_c(\mathbf{y}) V(\mathbf{x} - \mathbf{y}) . \end{aligned}$$

Wir setzen

$$\varphi(\mathbf{x}) = \int d^3\mathbf{y} \rho_c(\mathbf{y}) V(\mathbf{y} - \mathbf{x}) , \quad \rho(\mathbf{x}) = -\Delta\varphi(\mathbf{x}) .$$

Es gilt

$$\rho_c = \frac{1}{\mu^2} \Delta(\Delta - \mu^2)\varphi .$$

Eliminiert man jetzt ρ_c aus der Abschätzung von H_I , so ergibt sich

$$H_I \geq -\frac{n}{2} \frac{e^2}{4\pi} \mu + \sum_i e\varphi(\mathbf{x}_i) - \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} \left(\varphi(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}) + \frac{\rho(\mathbf{x})^2}{\mu^2} \right) .$$

Das Minimum der rechten Seite als Funktion von μ (bei festgehaltenem φ (und damit auch ρ)) wird angenommen bei

$$\mu = \left(\frac{8\pi \int d^3\mathbf{x} \rho(\mathbf{x})^2}{n e^2} \right)^{1/3} .$$

Einsetzen ergibt die Abschätzung

$$H_I \geq \sum e\varphi(\mathbf{x}_i) - \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} \varphi(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}) - \left(\int d^3\mathbf{x} \rho(\mathbf{x})^2 \right)^{1/3} - \frac{3}{2} \left(\frac{n e^2}{8\pi} \right)^{2/3} .$$

In dieser Abschätzung ist φ ein geeignet zu wählendes Potential. Für jede Wahl erhält man untere Schranken für die Grundzustandsenergie, wenn man die ersten n Eigenzustände des Einteilchenoperators

$$H_\varphi = H_1 + e\varphi$$

bestimmt. Gute Abschätzungen erhält man, wenn man für φ das Potential der Elektronendichte der Thomas-Fermi-Theorie wählt.