

# Quantentheorie I

Vorlesung WS 1999/2000

von

H.R. Petry

mit Übungen von A. Wisskirchen

Vorlesungsnachschrift: M. Storcz

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Nichtrelativistische Wellenmechanik</b>	<b>7</b>
1.1	Freie Bewegung . . . . .	8
1.2	Das Langzeitverhalten der Wellenfunktion . . . . .	12
1.3	Erwartungswerte von Ort, Impuls und Energie . . . . .	15
1.4	Prä-HILBERträume, HILBERträume und dichte Teilräume . . . . .	18
1.5	Lineare Operatoren in HILBERträumen . . . . .	20
1.6	Das Oszillatorproblem . . . . .	23
1.7	Normierung und Vollständigkeit der Oszillatorfunktionen . . . . .	29
1.8	Der Zeitentwicklungsoperator des harmonischen Oszillators . . . . .	32
1.9	Matrizenmechanik . . . . .	35
1.10	Übungsaufgaben . . . . .	39
<b>2</b>	<b>Schrödingergl. im Falle sphär. Symmetrie</b>	<b>51</b>
2.1	Der sphärisch symmetrische harmonische Oszillator . . . . .	51
2.2	Die Eigenfunktionen des sphärischen Oszillators und ihre Normierung . . . . .	57
2.3	Die Kugelflächenfunktionen . . . . .	62
2.4	Die Zerlegung von $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ in Eigenräume von $L^2$ und $L_3$ . . . . .	64
2.5	Das quantenmechanische COULOMBproblem . . . . .	67
2.6	Die Vollständigkeit der COULOMBwellenfunktionen . . . . .	70
2.7	Übungsaufgaben . . . . .	75

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	3
<b>3 Formale Grundlagen der Quantenmechanik</b>	<b>84</b>
3.1 Die Schrödingergleichung für $N$ Teilchen . . . . .	84
3.2 Diracnotation: Bras und Kets . . . . .	86
3.3 Selbstadjungierte Operatoren . . . . .	90
3.4 Die Festlegung der Startwellenfunktion: Ein Meßprozeß . . . . .	91
3.5 Störungstheorie . . . . .	94
3.6 Übungsaufgaben . . . . .	99
<b>4 Rotationssymmetrie und Spinoren</b>	<b>103</b>
4.1 Raumspiegelungen und Raumdrehungen . . . . .	103
4.2 Die Generatoren von $SO(3)$ . . . . .	107
4.3 Der ZEEEMAN-Effekt . . . . .	111
4.4 $SU(2)$ und $SO(3)$ : Eine Überlagerungsabbildung . . . . .	115
4.5 Der HILBERTraum der PAULISpinoren . . . . .	119
4.6 PAULIgleichung, Eichinvarianz, minimale Kopplung . . . . .	123
4.7 Übungsaufgaben . . . . .	126
<b>5 <math>N</math>-Elektronensysteme</b>	<b>130</b>
5.1 Das PAULIprinzip . . . . .	130
5.2 Das Heliumatom . . . . .	134
5.3 Die Elektronenstruktur der Atomkerne . . . . .	137
5.4 Optimierung der Wellenfunktionen: Variationsverfahren . . . . .	139
5.5 Übungsaufgaben . . . . .	143
<b>6 Zeitabhängige Störungstheorie</b>	<b>147</b>
6.1 Der Zeitentwicklungsoperator für zeitabhängige HAMILTONOPERATOREN . . . . .	147
6.2 Übergangswahrscheinlichkeiten in BORNScher Näherung . . . . .	150
6.3 Übergänge pro Zeiteinheit und FERMIS Goldene Regel . . . . .	152
6.4 Streuung in BORNScher Näherung . . . . .	154
6.5 Spontane Lichtemission . . . . .	157

# Literatur

## Standardwerke

- G. Baym, *Lectures on Quantum Mechanics*, Perseus 1969, \$ 45.00
- A.S. Davydov, *Quantenmechanik*, Barth 1992, **vergriffen**;  
*Quantum Mechanics*, Pergamon 1965, **vergriffen**
- S. Gasiorowicz, *Quantenphysik*, Oldenbourg 1999, DM 78,-;  
*Quantum Physics*, Wiley/VCH 1995, DM 85,-
- L.D. Landau, E.M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik III: Quantenmechanik*, Harri Deutsch 1992, DM 78,-
- L.D. Landau, *Quantum Mechanics*, Butterworth-Heinemann 1997, \$ 44.95
- A. Messiah, *Quantenmechanik I/II*, de Gruyter 1991/1990, DM 69,-/78,-;  
*Quantum Mechanics I/II*, North Holland 1972/1970, **vergriffen**;  
*Quantum Mechanics*, Dover, \$ 24.95 (erscheint Jan. 2000)

## Deutschsprachige Lehrbücher

- T. Fließbach, *Lehrbuch zur Theoretischen Physik III: Quantenmechanik*, Spektrum 1995, DM 48,-
- G. Grawert, *Quantenmechanik*, Aula 1989, DM 29,80
- W. Greiner, *Quantenmechanik I/II*, Harri Deutsch 1992/1990, DM 58,-/78,-
- R. Jelitto, *Quantenmechanik I/II*, Aula 1993/1988, DM 36,80/36,80
- G. Joos, *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Aula 1989, DM 84,-, **vergriffen**
- W. Nolting, *Quantenmechanik I/II*, Vieweg 1997/1997, DM 54,-/58,-
- H. Rollnik, *Quantentheorie I/II*, Vieweg 1995/1999, DM 49,50/42,-
- F. Schwabl, *Quantenmechanik I/II*, Springer 1998/1997, DM 48,-/59,-

## Englischsprachige Lehrbücher

- A. Böhm, *Quantum Mechanics*, Springer 1993, DM 72,-

- K. Gottfried, *Quantum Mechanics I*, Benjamin 1966, **vergriffen**
- W. Greiner, *Quantum Mechanics I/II*, Springer 1994/1994, DM 78,-/88,-
- H. Kümmer, *Introduction to Quantum Mechanics*, Wissenschaftliche Buchgesellschaft Darmstadt 1984, **vergriffen**
- E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, Wiley/VCH 1998, DM 95,-
- J.J. Sakurai, *Modern/Advanced Quantum Mechanics*, Addison Wesley 1993/1967, \$ 105.45/91.60
- L.J. Schiff, *Quantum Mechanics*, McGraw Hill 1968, \$ 115.63
- F. Schwabl, *Quantum Mechanics/Advanced Quantum Mechanics*, Springer 1995/1999, DM 58,-/98,-

#### Bücher zur Funktionalanalysis

- S. Grossmann, *Funktionalanalysis im Hinblick auf Anwendung in der Physik*, Aula 1988, DM 36,80

#### Bücher zur Relativistischen Quantenmechanik

- W. Greiner, *Relativistische Quantenmechanik*, Harri Deutsch 1987, DM 78,-
- J.D. Björken, S.D. Drell, *Relativistische Quantenmechanik*, Spektrum 1990, DM 38,-

Preise 7/1999, DM-Preise sind Ladenpreise lt. <http://www.buchhandel.de>,  
bei in Deutschland nicht lieferbaren Büchern Dollarpreise lt. <http://www.amazon.de>

# Einleitung

Die **Quantentheorie** oder **Quantenmechanik** wurde in diesem Jahrhundert auf Grund physikalischer Beobachtungen entwickelt, die zunächst nur einige merkwürdige und neuartige Entdeckungen von Eigenschaften betrafen, die das Licht zeigt, wenn es mit Materie wechselwirkt. Die Hohlraumstrahlung und der Photoeffekt beweisen, daß eine Lichtwelle mit der Frequenz  $\nu$  die Energie  $h\nu$  trägt (PLANCK, EINSTEIN).  $h$  ist dabei eine universelle Konstante, das sogenannte PLANCKsche Wirkungsquantum. Die Streuung von Licht an Atomen kann ebenfalls nur erklärt werden, wenn eine Lichtwelle mit Wellenvektor  $k$  den Impuls  $p = \frac{hk}{2\pi}$  besitzt. Licht hat also nicht nur den aus der Elektrodynamik abgeleiteten Wellencharakter, sondern auch Teilcheneigenschaften. Daß auch materielle Teilchen Welleneigenschaften zeigen, konnte experimentell erst sehr viel später demonstriert werden, ist aber heute physikalisches Allgemeingut. Man kann heute sogar Teilchen ebenso wie Licht zum Betrieb von Mikroskopen (Elektronenmikroskop!) benutzen. Die präzise mathematische Beschreibung von solchen „Materiewellen“ verdanken wir (fußend auf wichtigen Arbeiten von BOHR, SOMMERFELD und DE BROGLIE) HEISENBERG, SCHRÖDINGER und DIRAC, die die moderne Quantentheorie oder Quantenmechanik entwickelt haben. In der Vorlesung werden wir SCHRÖDINGERS Weg, der sogenannten Wellenmechanik, folgen. Er beginnt mit der radikalen Aufgabe der NEWTONschen Mechanik und fußt direkt auf der Beschreibung der Teilchenbewegung durch Wellenfunktionen, die eine große formale Ähnlichkeit mit Lichtwellen besitzen. Zunächst werden wir uns in der Vorlesung der Beschreibung solcher Wellen widmen und dabei vor allem herausarbeiten, wie eine solche Welle trotzdem Teilcheneigenschaften beibehält.

# Kapitel 1

## Nichtrelativistische Wellenmechanik

Die quantenmechanische Beschreibung strukturloser materieller Teilchen fußt auf einigen Grundannahmen oder Axiomen, die wir zunächst einmal formulieren und kurz kommentieren wollen. Wir nehmen dabei an, daß die Teilchengeschwindigkeit klein gegenüber der Lichtgeschwindigkeit ist (nichtrelativistische Wellenmechanik), bemerken aber, daß die Berücksichtigung relativistischer Effekte unsere Axiome im Kern nicht verändert.

**Axiom I:** Teilchen werden für jede Zeit  $t$  durch Wellenfunktionen  $\psi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}$  beschrieben, die sich zeitlich nach einem bestimmten Gesetz verändern: Sie genügen der Wellengleichung (SCHRÖDINGERgleichung).

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta \psi)(x, t) + V(x) \psi(x, t) \quad (1.1)$$

- (a)  $\hbar$  ist die PLANCKSche Konstante dividiert durch  $2\pi$ ;  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ .
- (b)  $m$  ist die Masse des Teilchens.
- (c)  $V(x)$  ist das Potential, in dem sich das Teilchen bewegt.

(1.1) ersetzt das NEWTONSche Bewegungsgesetz der Punktmechanik. Die Wellenfunktion  $\psi$  dient zur Berechnung der **Wahrscheinlichkeit**  $P(G, \psi, t)$ , das Teilchen zur Zeit  $t$  in einem Gebiet  $G$  zu finden.

**Axiom II:** Sei  $G \subset \mathbb{R}^3$  ein Gebiet. Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Gebiet  $G$  zu finden, ist gegeben durch:

$$P(G, \psi, t) = \int_G d^3x \underbrace{|\psi(x, t)|^2}_{\text{Wahrscheinlichkeitsdichte}} \quad (1.2)$$

Offenbar kann eine Wahrscheinlichkeit nie durch nur einen einzigen Teilchenachweis ermittelt werden. Die Quantenmechanik macht deshalb über Einzelereignisse prinzipiell keine Aussage, sondern nur über das Ergebnis einer Mittelung über viele Experimente. Dies steht im Gegensatz zur klassischen Physik mit ihrer Aussage: Werden Anfangslage und Anfangsgeschwindigkeit zur Zeit  $t_0$  vorgegeben, so ist die Geschwindigkeit bzw. Lage zur Zeit  $t$  eindeutig bestimmt. Natürlich erfordert die konkrete experimentelle Überprüfung dieses Sachverhaltes auch die statistische Auswertung von Meßergebnissen. Der auftretende Meßfehler sollte aber mit der Zahl der Experimente gegen null streben, und das Ergebnis gegen die exakte Endlage (und keine Wahrscheinlichkeit hierfür) streben. Ein einziges, beliebig genaues Experiment kann also im Prinzip das exakte Resultat eindeutig liefern. Die Quantenmechanik erklärt nun dieses Konzept zu einer mathematischen Fiktion, die prinzipiell in atomaren Dimensionen nicht anwendbar ist, weil Lage und Geschwindigkeit eines Teilchens nicht gleichzeitig beliebig genau gemessen werden können (Später werden wir diese Aussage präziser formulieren können).

## 1.1 Freie Bewegung

Um mehr über die Bedeutung der Axiome I und II zu lernen, muß man deren Konsequenzen näher untersuchen. Axiom II fordert offenbar

$$P(\mathbb{R}^3, \psi, t) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3x |\psi(x, t)|^2 = 1, \quad (1.3)$$

da die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo im Raum zu finden, offenbar gleich eins ist. Es sind also nur solche Lösungen der Wellengleichung interessant, die quadratintegrierbar sind. Wir betrachten zunächst freie Teilchen ( $V = 0$ ) und versuchen den Lösungsansatz

$$\psi(x, t) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int d^3k \tilde{\psi}(k) e^{-i\omega(k)t + i\langle k, x \rangle}.$$

Der Einfachheit wegen sei  $\tilde{\psi}(k) \in S(\mathbb{R}^3)$  eine SCHWARZFUNKTION (d.h. eine beliebig oft differenzierbare Funktion mit genügend raschem Abfall, vergleiche Übung 1.), damit alle Integrale konvergieren. (1.1) ist erfüllt, wenn  $\omega(k) = \frac{\hbar}{2m}k^2$  gilt (Beweis durch Einsetzen in (1.1)).

$\psi(x, t)$  ist also eine Überlagerung von Elementarwellen  $e^{-i\omega(k)t+i\langle k, x \rangle}$  mit den Wellenvektoren  $k$  und der Kreisfrequenz  $\omega(k) = \frac{\hbar}{2m}k^2 \cdot \frac{2\pi}{|k|}$  wird als DE BROGLIE-Wellenlänge bezeichnet (In der Elektrodynamik sind solche Elementarwellen bei der Beschreibung des Lichtes schon aufgetreten, allerdings gilt dort  $\omega(k) = c|k|$ ,  $c$  Lichtgeschwindigkeit). Außer der Annahme  $\tilde{\psi} \in S(\mathbb{R}^3)$  ist  $\tilde{\psi}$  nicht weiter eingeschränkt und recht beliebig. Wir wollen die Zeitabhängigkeit von  $\psi(x, t)$  allein etwas näher untersuchen: Dazu setzen wir für jedes  $\varphi \in S(\mathbb{R}^3)$

$$\begin{aligned} (\Lambda(t)\varphi)(k) &= e^{-i\omega(k)t}\varphi(k) \\ F\varphi(x) &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int d^3k e^{i\langle k, x \rangle} \varphi(k) . \end{aligned}$$

In der letzten Zeile erscheint die Fouriertransformation  $F$ , von der die folgenden Eigenschaften bekannt sind (Vergleiche Übung 1.):

- (a)  $F$  ist linear und bildet  $S(\mathbb{R}^3)$  auf  $S(\mathbb{R}^3)$  ab.
- (b)  $F^{-1}\varphi(k) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int d^3x e^{-i\langle k, x \rangle} \varphi(x)$
- (c)  $\int d^3x \overline{F\varphi_1(x)} F\varphi_2(x) = \int d^3k \overline{\varphi_1(k)} \varphi_2(k)$

Speziell ist also

$$\int d^3x |F\varphi(x)|^2 = \int d^3k |\varphi(k)|^2 .$$

Wir können diese Formel geometrisch interpretieren:

Der komplexe Vektorraum  $S(\mathbb{R}^3)$  enthält vermöge der Formel

$$\langle \varphi_1, \varphi_2 \rangle = \int d^3x \overline{\varphi_1(x)} \varphi_2(x) = \overline{\langle \varphi_2, \varphi_1 \rangle}$$

ein Skalarprodukt, das im ersten Argument antilinear und im zweiten Argument linear ist. Die Norm von  $\varphi \in S(\mathbb{R}^3)$  ist definiert durch  $\|\varphi\| = \langle \varphi, \varphi \rangle^{\frac{1}{2}}$ . Aus (c) folgt

$$\langle F\varphi_1, F\varphi_2 \rangle = \langle \varphi_1, \varphi_2 \rangle ,$$

d.h.  $F$  ist unitär. Im gleichen Sinne ist auch  $\Lambda(t)$  ein unitärer Operator, da ja sogar schon

$$\overline{\Lambda(t)\varphi_1(k)}\Lambda(t)\varphi_2(k) = \overline{\varphi_1(k)}\varphi_2(k)$$

gilt. Außerdem gilt

$$\Lambda(t_1)\Lambda(t_2) = \Lambda(t_1 + t_2)$$

und

$$\Lambda(0) = id .$$

Mit Hilfe der Operatoren  $\Lambda(t)$  und  $F$  schreiben wir

$$\psi(x, t) = (F\Lambda(t)\tilde{\psi})(x)$$

und finden für  $t = 0$

$$\begin{aligned} \psi_0(x) &= \psi(x, 0) = F\tilde{\psi}(x) \\ \Rightarrow \tilde{\psi} &= F^{-1}\psi_0 \\ \Rightarrow \psi(x, t) &= (F\Lambda(t)F^{-1}\psi_0)(x) . \end{aligned}$$

$\psi_0$ , d.h. die Wellenfunktion zur Zeit  $t = 0$ , kann also beliebig vorgegeben werden. Sie muß nur der Bedingung

$$1 = \int d^3x \overline{\psi_0(x)}\psi_0(x) = \|\psi_0\|^2$$

genügen. Durch Anwendung von  $U(t) = F\Lambda(t)F^{-1}$  auf  $\psi_0$  erhalten wir eine zeitabhängige Wellenfunktion  $\psi(x, t) = (U(t)\psi_0)(x)$ , die Gleichung (1.1) erfüllt. Da das Produkt von unitären Operatoren wieder unitär ist, gilt für alle Zeiten  $t$

$$\int d^3x \overline{\psi(x, t)}\psi(x, t) = \|U(t)\psi_0\|^2 = \|\psi_0\|^2 = 1$$

wie gewünscht.

Wir zeigen nun noch explizit, was eigentlich plausibel ist:  $U(t)\psi_0$  ist die **einzige** Lösung  $\psi(x, t)$  mit  $\psi(x, 0) = \psi_0$ , die der SCHRÖDINGERgleichung genügt und normierbar ist: Sei nämlich  $\psi'(x, t)$  eine andere Lösung mit

$$\psi'(x, 0) = \psi_0(x) .$$

Wir setzen

$$\varphi(t)(x) = \psi'(x, t) - (U(t)\psi_0)(x) ,$$

$\varphi(t)$  erfüllt die SCHRÖDINGERGleichung, d.h.

$$i\hbar \frac{d}{dt} \varphi(t)(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta \varphi(t))(x) , \quad (1.4)$$

mit

$$\varphi(0)(x) = 0 .$$

Aus (1.4) folgt

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \|\varphi(t)\|^2 &= i \int d^3x \left[ \overline{\varphi(t)(x)} \Delta \varphi(t)(x) - \overline{\Delta \varphi(t)(x)} \varphi(t)(x) \right] \frac{\hbar}{2m} \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int d^3x \operatorname{div} \left[ \overline{\varphi(t)} \nabla \varphi(t) - \nabla \overline{\varphi(t)} \varphi(t) \right] \\ &= 0 , \end{aligned}$$

da das Integral in ein Flächenintegral über eine Kugel­fläche mit beliebig großem Radius umgewandelt werden kann, wo die Wellenfunktionen gegen null streben.

Somit gilt:

$$\begin{aligned} \|\varphi(t)\|^2 &= \|\varphi(0)\|^2 \\ &= 0 , \end{aligned}$$

d.h.

$$\int d^3x |\psi'(x, t) - (U(t)\psi_0)(x)|^2 = 0 .$$

Letzteres impliziert offenbar, wie gewünscht

$$\psi'(x, t) = U(t)\psi_0(x) .$$

**Wir fassen zusammen:** Wenn wir verlangen, daß für alle Zeiten  $\psi(x, t) \in S(\mathbb{R}^3)$  ( $t$  fest) gilt, so gibt es für vorgegebenes  $\psi_0(x) = \psi(x, 0)$  eine eindeutig bestimmte Lösung der SCHRÖDINGERGleichung. Diese hat die Form

$$\psi(x, t) = (U(t)\psi_0)(x) .$$

Es gilt

$$U(t) = F\Lambda(t)F^{-1}$$

ist unitär und es gilt

$$\begin{aligned} U(t_1)U(t_2) &= F\Lambda(t_1)F^{-1}F\Lambda(t_2)F^{-1} \\ &= F\Lambda(t_1+t_2)F^{-1} \\ &= U(t_1+t_2). \end{aligned}$$

$U(t)$  heißt Zeitentwicklungsoperator. **Bemerkung:** Später werden wir zeigen, daß der Zeitentwicklungsoperator  $U(t)$  in der Tat für alle quadratintegrierbaren Funktionen existiert.

## 1.2 Das Langzeitverhalten der Wellenfunktion

Wir haben jetzt eine recht vollständige Übersicht über die mathematische Struktur der Lösungen der Wellengleichungen unter Benutzung der Axiome I und II für den Fall freier Teilchen gewonnen. In der Folge wollen wir uns mit konkreten Eigenschaften der Zeitentwicklung beschäftigen. Für  $t > 0$  liefert die Definition von  $U(t)$

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= (U(t)\psi_0)(x) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k d^3y \psi_0(y) e^{i(k, x-y) - i\frac{\hbar k^2}{2m}t} \\ &= \int d^3y e^{i(x-y)^2 \frac{m}{2\hbar t}} \psi_0(y) \underbrace{\frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{-i\frac{\hbar t}{2m}(k+(y-x)\frac{m}{\hbar t})^2}}_A \end{aligned}$$

Mit der Variablentransformation  $k' = (k + \frac{(y-x)}{\hbar t}m)\sqrt{\frac{\hbar t}{2m}}$  ergibt sich für  $A$

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k' e^{-ik'^2} \left(\frac{2m}{\hbar t}\right)^{\frac{3}{2}} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \left(\frac{2m}{\hbar t}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\lambda^2} d\lambda\right)^3. \end{aligned}$$

Das Integral in der letzten Zeile besitzt den bekannten Wert

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\lambda^2} d\lambda = (1-i)\sqrt{\frac{\pi}{2}} \quad (\text{FRESNEL-Integral}).$$

Also gilt:

$$A = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{m}{\hbar t}\right)^{\frac{3}{2}} c, \quad c = \left(\frac{1-i}{\sqrt{2}}\right)^3, \quad \Rightarrow |c| = 1.$$

Somit ergibt sich endgültig für  $t > 0$

$$\psi(x, t) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{m}{\hbar t}\right)^{\frac{3}{2}} c \int d^3y \psi_0(y) e^{i(x-y)^2 \frac{m}{2\hbar t}}.$$

Für positive Zeiten können wir dies auch so schreiben:

$$\psi(x, t) = \left(\frac{m}{2\pi\hbar t}\right)^{\frac{3}{2}} c \int d^3y \psi_0(y) e^{i\frac{m}{2\hbar t}y^2} e^{-i\langle y, x \rangle \frac{m}{\hbar t} + i\frac{x^2 m}{2\hbar t}}.$$

Wir nehmen jetzt an, daß unser Teilchen zur Zeit  $t = 0$  mit Sicherheit in einem beschränkten Gebiet, z.B. einer Kugel um den Koordinatenursprung mit dem Radius  $R$ , zu finden ist, d.h.  $\psi_0(y) = 0$  außerhalb dieses Gebietes. Für hinreichend große  $t$  mit  $\frac{mR^2}{2\hbar t} \ll 2\pi$  gilt somit

$$\psi_0(y) e^{i\frac{m}{2\hbar t}y^2} = \psi_0(y)$$

mit sehr guter Näherung, da innerhalb dieses Gebietes der Phasenfaktor in sehr guter Näherung gleich eins ist und außerhalb  $\psi_0(y)$  verschwindet. Unter diesen Umständen schließen wir aus der letzten Formel für  $\psi(x, t)$ :

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= c \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int d^3y \psi_0(y) e^{-i\langle y, x \rangle \frac{m}{\hbar t}} e^{i\frac{x^2 m}{2\hbar t}} \left(\frac{m}{\hbar t}\right)^{\frac{3}{2}} \\ &= c \left(\frac{m}{t\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} e^{i\frac{x^2 m}{2\hbar t}} (F^{-1}\psi_0) \left(x \frac{m}{\hbar t}\right). \end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte vereinfacht sich deshalb noch drastischer:

$$|\psi(x, t)|^2 = \left(\frac{m}{t\hbar}\right)^3 \left| (F^{-1}\psi_0) \left(x \frac{m}{\hbar t}\right) \right|^2. \quad (1.5)$$

Wir wollen diese Wahrscheinlichkeitsdichte mit einer entsprechenden Aussage der Punktmechanik vergleichen. Dazu betrachten wir die folgende physikalische Situation: Aus einer Kugel mit kleinem Radius entweichen kräftefreie Teilchen. Ihre Trajektorien sind also gegeben durch

$$x(t) = x_0 + \frac{p}{m}t \quad (p \text{ Teilchenimpuls})$$

Die Impulse seien im Einzelnen nicht genau bekannt, sondern treten mit einer Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho(p)$  auf. Wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit  $W(x, t)$ , zur Zeit  $t$  ein Teilchen am Punkte  $x$  zu finden. Die Antwort lautet

$$W(x, t) = \int d^3p \rho(p) \delta\left(x - \frac{p}{m}t + x_0\right).$$

Für große  $t$  dürfen wir  $x_0$  vernachlässigen und finden

$$\begin{aligned} W(x, t) &= \int d^3p \rho(p) \delta\left(\frac{xm}{t} - p\right) \left(\frac{m}{t}\right)^3 \\ &= \rho\left(\frac{xm}{t}\right) \left(\frac{m}{t}\right)^3. \end{aligned}$$

Betrachten wir nun die Formel (1.5) und interpretieren versuchsweise

$$\rho(p) = \hbar^{-3} \left| (F^{-1}\psi_0)\left(\frac{p}{\hbar}\right) \right|^2$$

als Wahrscheinlichkeitsdichte für den Teilchenimpuls. In diesem Fall erhalten wir also das gleiche Resultat, das die klassische Physik vorhersagt. Unsere versuchsweise Interpretation scheint aber zunächst gar keinen Sinn zu machen: Das Argument der Funktion  $F^{-1}\psi_0$  ist nämlich ein Wellenvektor  $k$ , denn es gilt ja von Anfang an:

$$\psi(x, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k (F^{-1}\psi_0)(k) e^{-i\omega(k)t + i\langle k, x \rangle}.$$

Damit der versuchsweise Ansatz physikalisch korrekt ist, muß **jede Elementarwelle tatsächlich einen Teilchenimpuls  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$  tragen**. Wenn die Elementarwelle den Impuls  $p = \hbar k$  trägt, so sollte sie auch die Energie

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

tragen. Also gilt auch

$$E = \hbar\omega(k).$$

Deshalb fordern wir:

**Axiom III:** Die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Teilchenimpuls errechnet sich aus der Impulsraumwellenfunktion  $F^{-1}\psi(t)(k)$ , wenn  $\psi(t)(x) = \psi(x, t)$  die Ortsraumwellenfunktion ist. Die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Impuls ist gegeben durch

$$\rho(p, t) = \hbar^{-3} \left| F^{-1}\psi(t)\left(\frac{p}{\hbar}\right) \right|^2.$$

Die Wahrscheinlichkeit, unser Teilchen mit einem Impuls  $p$  im Gebiet  $G \subset \mathbb{R}^3$  zu finden, ist

$$\hbar^{-3} \int_G d^3 p \left| F^{-1} \psi(t) \left( \frac{p}{\hbar} \right) \right|^2 .$$

**Bemerkung:** Für  $G = \mathbb{R}^3$  gilt offenbar

$$\begin{aligned} \hbar^{-3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3 p \left| F^{-1} \psi(t) \left( \frac{p}{\hbar} \right) \right|^2 &= \int_{\mathbb{R}^3} d^3 k \left| F^{-1} \psi(t)(k) \right|^2 \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} d^3 x |\psi(x, t)|^2 \\ &= 1 \end{aligned}$$

wie zu erwarten war.

### 1.3 Erwartungswerte von Ort, Impuls und Energie

Wir betrachten wieder die Lösungen der SCHRÖDINGERGleichung und schreiben, wie vorher  $\psi(t, x) = \psi(t)(x)$ . Weiter sei der Einfachheit halber  $\psi(t) \in S(\mathbb{R}^3)$ . Die Wahrscheinlichkeitsdichten für Ort und Impuls erlauben es, für eine gegebene Wellenfunktion  $\psi(t)(x)$  die wahrscheinlichsten Werte oder Mittelwerte der Koordinaten  $x^l$  und der Impulskomponenten  $p^l$  zu berechnen. Es gilt offenbar für diese Mittelwerte:

$$\bar{x}^l(t) = \int d^3 x x^l |\psi(t)(x)|^2 \quad \text{mit } l = 1, 2, 3 \quad (1.6)$$

$$\begin{aligned} \bar{p}^l(t) &= \int d^3 k \hbar k^l \left| F^{-1} \psi(t)(k) \right|^2 \\ &= \int d^3 p p^l \hbar^{-3} \left| F^{-1} \psi(t) \left( \frac{p}{\hbar} \right) \right|^2 \quad (p = \hbar k !). \end{aligned} \quad (1.7)$$

Diese Ausdrücke wollen wir näher untersuchen. Dazu führen wir die Operatoren  $x_{op}^l : S(\mathbb{R}^3) \rightarrow S(\mathbb{R}^3)$  definiert durch

$$(x_{op}^l) \varphi(x) = x^l \varphi(x) \quad l = 1, 2, 3$$

ein.  $x_{op}^l$  ist eine lineare Abbildung (oder linearer Operator), und wir können offenbar für  $\bar{x}^l(t)$  mit Hilfe des bereits eingeführten Skalarproduktes in  $S(\mathbb{R}^3)$

schreiben:

$$\begin{aligned}\bar{x}^l(t) &= \int d^3x \overline{\psi(t)(x)} x^l \psi(t)(x) \\ &= \langle \psi(t), x_{op}^l \psi(t) \rangle .\end{aligned}$$

Weiter gilt

$$\begin{aligned}k^l(F^{-1}\psi(t))(k) &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int d^3x e^{-i\langle k,x \rangle} k^l \psi(t)(x) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} i \int d^3x \frac{\partial}{\partial x^l} (e^{-i\langle k,x \rangle} \psi(t)(x)) + \\ &\quad + \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int d^3x e^{-i\langle k,x \rangle} \left( -i \frac{\partial}{\partial x^l} \psi(t)(x) \right) \\ &= F^{-1} \left( -i \frac{\partial}{\partial x^l} \psi(t)(x) \right) (k) .\end{aligned}$$

Für die mittleren Impulswerte gilt somit

$$\begin{aligned}\bar{p}^l(t) &= \int d^3k \overline{F^{-1}\psi(t)(k)} F^{-1} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x^l} \psi(t) \right) (k) \\ &= \int d^3x \overline{\psi(t)(x)} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial x^l} \psi(t)(x) \right) .\end{aligned}$$

Wir führen jetzt den **Impulsoperator**  $p_{op}^l : S(\mathbb{R}^3) \rightarrow S(\mathbb{R}^3)$ , definiert durch

$$(p_{op}^l) \varphi(x) = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial x^l} \right) \varphi(x)$$

ein.  $p_{op}^l$  ist wie der Ortsoperator linear und es gilt

$$\bar{p}^l(t) = \langle \psi(t), p_{op}^l \psi(t) \rangle .$$

Wir können jetzt natürlich auch nach dem Mittelwert  $\bar{T}$  der kinetischen Energie fragen:

$$\bar{T} = \int d^3p \frac{p^2}{2m} \hbar^{-3} \left| F^{-1}\psi(t) \left( \frac{p}{\hbar} \right) \right|^2 . \quad (p = \hbar k !)$$

Genau mit der gleichen Überlegung wie oben finden wir

$$\bar{E} = \langle \psi(t), T_{op} \psi(t) \rangle ,$$

mit

$$T_{op} = \frac{1}{2m} \left( \sum_{l=1}^3 (p_{op}^l)^2 \right) = \frac{\vec{p}_{op}^2}{2m}.$$

Hieraus folgt:

$$T_{op} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad (\text{kinetischer Energieoperator}).$$

Der Operator  $T_{op} : S(\mathbb{R}^3) \rightarrow S(\mathbb{R}^3)$  ist wieder ein linearer Operator. **Fazit:** Die Berechnung der Mittelwerte für Ort und Impuls, sowie der kinetischen Energie, führt auf formal sehr ähnliche Formeln. Jeweils ist für einen gewissen Operator  $A$  ( $A = x_{op}^i, p_{op}^i, T_{op}$ ) der sogenannte **Erwartungswert**

$$\bar{A} = \langle \psi(t), A\psi(t) \rangle$$

zu bilden. Wir sehen überdies, daß der Operator  $T_{op}$  auch in der SCHRÖDINGERgleichung für kräftefreie Teilchen auftaucht, die sich auch so schreiben läßt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = T_{op} \psi(t).$$

Würde sich das Teilchen in einem Potential  $V$  bewegen, so könnten wir auch  $V$  einen Operator  $V_{op} : S(\mathbb{R}^3) \rightarrow S(\mathbb{R}^3)$  zuordnen mit

$$(V_{op}\varphi)(x) = V(x)\varphi(x) \quad \forall \varphi \in S(\mathbb{R}^3)$$

und mit Hilfe des sogenannten **HAMILTONoperators**

$$H_{op} = T_{op} + V_{op}$$

wieder den Erwartungswert der Energie suchen. Die Antwort ist offenbar

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \langle \psi(t), T_{op}\psi(t) \rangle + \langle \psi(t), V_{op}\psi(t) \rangle \\ &= \langle \psi(t), H_{op}\psi(t) \rangle \end{aligned}$$

und für die SCHRÖDINGERgleichung gilt damit:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = H_{op} \psi(t).$$

Hier tritt nun eine technische Schwierigkeit auf: Im allgemeinen ist  $V_{op}\varphi$  keine SCHWARZfunktion mehr. Beispielsweise ist dies für das physikalisch wichtige Potential  $V(x) = \frac{K}{|x|}$  (COULOMBproblem) der Fall. Um diesem Umstand abzuwehren, müssen wir den Raum der zulässigen Wellenfunktionen erweitern.

## 1.4 Prä-Hilberträume, Hilberträume und dichte Teilräume

Diesem Problem wollen wir uns zunächst stellen: Betrachten wir  $S(\mathbb{R}^3)$ , den Vektorraum der SCHWARZfunktionen und das dort definierte Skalarprodukt

$$\langle \varphi_1(x), \varphi_2(x) \rangle = \int d^3x \overline{\varphi_1(x)} \varphi_2(x) .$$

Offenbar gilt

$$\overline{\langle \varphi_1, \varphi_2 \rangle} = \langle \varphi_2, \varphi_1 \rangle$$

sowie

$$\|\varphi\|^2 = \langle \varphi, \varphi \rangle = 0 \Leftrightarrow \varphi = 0 .$$

Von den bisher betrachteten Wellenfunktionen  $\psi(t)(x)$  wurde eigentlich nur der mathematischen Bequemlichkeit wegen angenommen, daß  $\psi(t) \in S(\mathbb{R}^3)$ . Physikalisch relevant war aber nur die Aussage

$$\int d^3x |\psi(t)(x)|^2 = 1$$

oder allgemein

$$\int d^3x |\psi(t)(x)|^2 < \infty .$$

Betrachten wir nun den Vektorraum  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  von allen Funktionen  $\varphi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}$  für die  $\int d^3x |\varphi(x)|^2 < \infty$  gilt. Offenbar ist dies der größtmögliche Raum, der mit unserem Axiom II verträglich ist. Funktionen in diesem Raum brauchen allerdings weder stetig noch differenzierbar zu sein. Dieser Raum besitzt ebenfalls das Skalarprodukt

$$\begin{aligned} \langle \varphi_1, \varphi_2 \rangle &= \overline{\langle \varphi_2, \varphi_1 \rangle} \\ &= \int d^3x \overline{\varphi_1(x)} \varphi_2(x) . \end{aligned}$$

Es gilt allerdings nicht

$$\|\varphi\|^2 = \int d^3x |\varphi(x)|^2 = 0 \Leftrightarrow \varphi(x) = 0 \quad \forall x \in \mathbb{R}^3 .$$

Es gilt nur: Die Punkte  $x$ , für die  $\varphi(x) \neq 0$  gilt, bilden eine Menge vom Maß Null, beispielsweise eine Menge von diskreten Punkten oder sogar Flächen. Identifizieren wir jedoch Funktionen  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  miteinander, indem wir

$$\varphi_1 = \varphi_2 \quad \text{setzen, falls} \quad \varphi_1(x) \neq \varphi_2(x)$$

nur für Punkte aus einer Menge vom Maß Null gilt, so wird  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  zu einem Vektorraum mit dem oben definierten Skalarprodukt und für die Normfunktion  $\|\varphi\|^2$  gilt tatsächlich

$$\|\varphi\|^2 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \varphi = 0 .$$

Offenbar ist  $S(\mathbb{R}^3) \subset \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ . Was ist der Unterschied zwischen beiden Räumen? Ohne Beweis seien die folgenden mathematischen Eigenschaften zitiert: Sei  $\varphi_\nu$  eine Folge von Elementen  $\varphi_\nu \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  mit der Eigenschaft: Für jedes  $\varepsilon > 0$  gibt es ein  $N$ , so daß  $|\varphi_\mu - \varphi_\nu| < \varepsilon$  für alle  $\mu, \nu > N$ . Eine solche Folge heißt CAUCHYfolge. Für  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  gilt: Jede CAUCHYfolge hat einen Grenzwert in  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ . Für  $S(\mathbb{R}^3)$  gilt dies nicht! Ist  $\varphi_\nu$  eine Folge mit den gleichen Eigenschaften, aber zusätzlich  $\varphi_\nu \in S(\mathbb{R}^3)$ , so folgt natürlich

$$\psi = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \varphi_\nu \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3) ,$$

aber im allgemeinen nicht:  $\psi \in S(\mathbb{R}^3)$ . Präziser gilt:

$$\psi(x) = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \varphi_\nu(x)$$

existiert für alle  $x$  bis auf solche Punkte, die eine Menge vom Maß Null bilden (d.h. „fast überall“). Weiter gilt folgendes: Ist  $\psi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ , so gibt es eine CAUCHYfolge  $\varphi_\nu \in S(\mathbb{R}^3)$  mit  $\psi = \lim_{\nu \rightarrow \infty} \varphi_\nu$ . Jede Funktion  $\psi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  läßt sich somit beliebig gut durch eine SCHWARZfunktion approximieren.

In der Funktionalanalysis werden abstrakt die folgenden Vektorräume untersucht:

- (1) Ein komplexer Vektorraum  $W$  heißt Prä-HILBERTraum, falls er ein Skalarprodukt  $\langle \cdot, \cdot \rangle$  besitzt, so daß  $\|\varphi\|^2 = \langle \varphi, \varphi \rangle = 0$  nur für  $\varphi = 0$  gilt.
- (2)  $W$  heißt HILBERTraum, falls zusätzlich jede CAUCHYfolge in  $W$  konvergiert. Man sagt dann auch,  $W$  sei vollständig.
- (3) Ein Untervektorraum  $V' \subset W$  heißt dichter Teilraum des HILBERTraumes  $W$ , falls jedes  $\psi \in W$  Grenzwert einer CAUCHYfolge in  $V'$  ist.

Dabei sind CAUCHYfolgen genauso definiert, wie in den zu Anfang diskutierten Spezialfällen von Funktionenfolgen  $\varphi_\nu \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ , respektive  $S(\mathbb{R}^3)$ . Offenbar ist  $S(\mathbb{R}^3)$  ein Prä-HILBERTraum,  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  ein HILBERTraum und  $S(\mathbb{R}^3)$  ein dichter Teilraum von  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ .

Wir können jetzt dem Potential  $V$  (z.B.  $V(x) = \frac{K}{|x|}$ ) leicht und mathematisch konsistent den linearen Operator  $V_{op} : S(\mathbb{R}^3) \rightarrow \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  zuordnen:

$$(V_{op}\varphi)(x) = V(x)\varphi(x) ,$$

da  $V_{op}\varphi$  tatsächlich ein Element von  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  ist.

## 1.5 Lineare Operatoren in Hilberträumen

Das letzte Beispiel veranschaulicht die allgemeine Definition von linearen Operatoren in HILBERträumen  $W$  in der Mathematik:

**Definition:** Sei  $V$  dichter Teilraum eines HILBERTraumes  $W$ . Eine lineare Abbildung  $A : V \rightarrow W$  heißt linearer Operator im HILBERTraum  $W$ .

Zu einem linearen Operator in einem HILBERTraum gehört deshalb, streng genommen, immer die Angabe des Definitionsbereiches  $V$ . In der Physik ist man hier im allgemeinen etwas großzügig, um die Notation zu vereinfachen (**Bemerkung:** Hat  $W$  endliche Dimension, so sind alle diese Vorsichtsmaßnahmen überflüssig).

Die oben diskutierten speziellen Beispiele von Operatoren haben eine zusätzliche Eigenschaft: Sie sind symmetrisch, d.h. es gilt ( $A = p_{op}^i, x_{op}^i, T_{op}, H_{op}$ )

$$\langle \varphi_1, A\varphi_2 \rangle = \langle A\varphi_1, \varphi_2 \rangle$$

Für  $x_{op}^i$  ist das offensichtlich:  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  sind SCHWARZfunktionen und es gilt

$$\begin{aligned} \langle \varphi_1, x_{op}^i \varphi_2 \rangle &= \int d^3x \overline{\varphi_1(x)} (x_{op}^i \varphi_2)(x) \\ &= \int d^3x \overline{\varphi_1(x)} x^i \varphi_2(x) \\ &= \int d^3x \overline{(x_{op}^i \varphi_1)(x)} \varphi_2(x) \\ &= \langle x_{op}^i \varphi_1, \varphi_2 \rangle . \end{aligned}$$

Für den Impulsoperator finden wir

$$\begin{aligned} \langle p_{op}^i \varphi_1, \varphi_2 \rangle - \langle \varphi_1, p_{op}^i \varphi_2 \rangle &= \int d^3x \overline{\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x^i} \varphi_1(x)\right)} \varphi_2(x) - \\ &\quad - \int d^3x \overline{\varphi_1(x)} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x^i} \varphi_2(x)\right) \\ &= i\hbar \int d^3x \frac{\partial}{\partial x^i} \left(\overline{\varphi_1(x)} \varphi_2(x)\right) \\ &= 0. \end{aligned}$$

Eine analoge Rechnung zeigt dieselbe Eigenschaft für  $T_{op}$  und  $V_{op}$ , d.h. auch für den HAMILTONOPERATOR. Diese Eigenschaft ist wichtig, da sie garantiert, daß unsere Erwartungswerte, die ja Mittelwerten physikalischer Größen entsprechen, tatsächlich reelle Zahlen sind. Würde dies z.B. für  $p_{op}^i$  nicht gelten und hätten wir für eine Wellenfunktion  $\varphi$

$$\langle \varphi, p_{op}^i \varphi \rangle - \langle p_{op}^i \varphi, \varphi \rangle \neq 0$$

so ist wegen  $\langle p_{op}^i \varphi, \varphi \rangle = \overline{\langle \varphi, p_{op}^i \varphi \rangle}$

$$Im \langle \varphi, p_{op}^i \varphi \rangle \neq 0,$$

was ein physikalischer Widerspruch wäre.

Die analoge Aussage gilt für alle anderen betrachteten Operatoren.

Wir fassen zusammen:

Die Interpretation von  $|\psi(t)(x)|^2$  als Wahrscheinlichkeitsdichte für den Teilchenort und von  $\hbar^{-3} |(F^{-1}\psi(t))(\frac{p}{\hbar})|^2$  als Wahrscheinlichkeitsdichte für den Impuls erlaubt die Berechnung der Mittelwerte für Ort und Impuls und allen hieraus abgeleiteten anderen physikalischen Größen von der Form  $F(x, p) = f(x) + g(p)$ , wobei  $g(p)$  ein Polynom in den Variablen  $p^i$  ist (vergleiche Übung 2.):

$$g(p) = \sum_{m_1, m_2, m_3} C_{m_1 m_2 m_3} (p^1)^{m_1} (p^2)^{m_2} (p^3)^{m_3}.$$

Die Berechnung des wahrscheinlichsten Wertes von  $F$  geschieht wie folgt:  $x^i$  wird der Operator

$$(x_{op}^i \varphi)(x) = x^i \varphi(x)$$

zugeordnet;  $p^k$  wird der Operator

$$(p_{op}^k \varphi)(x) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x^k} \varphi(x)$$

zugeordnet;  $f$  wird der Operator

$$(f_{op}\varphi)(x) = f(x)\varphi(x)$$

zugeordnet und  $g$  wird der Operator

$$(g_{op}\varphi)(x) = \left( \sum_{m_1, m_2, m_3} C_{m_1 m_2 m_3} (p_{op}^1)^{m_1} (p_{op}^2)^{m_2} (p_{op}^3)^{m_3} \varphi \right) (x)$$

zugeordnet. Zum Schluß wird  $F$  der Operator  $g_{op} + f_{op}$  zugeordnet. Der Mittelwert  $\bar{F}$  für die orts- und impulsabhängige Größe  $F$  lautet allgemein

$$\bar{F} = \langle \psi(t), F_{op}\psi(t) \rangle$$

d.h. die Mittelwerte sind Erwartungswerte dieser Operatoren. In der klassischen Mechanik heißt  $F$  oft auch Observable. In der Quantenmechanik wird offenbar nach der oben angegebenen Vorschrift jeder Observablen  $F$  ein Operator zugeordnet. Wir wollen diese Zuordnung auch das **Korrespondenzprinzip** nennen. Diese Zuordnung wird als Quantisierung dieser Observablen bezeichnet. Sie gelingt im allgemeinen für allgemeinere Form von  $F$  nicht. Der Grund ist folgender: Für den sogenannten Kommutator von  $x_{op}^l$  und  $p_{op}^k$

$$[x_{op}^l, p_{op}^k] := (x_{op}^l p_{op}^k - p_{op}^k x_{op}^l)$$

gilt

$$\begin{aligned} [x_{op}^l, p_{op}^k] \varphi(x) &= -i\hbar x^l \frac{\partial}{\partial x^k} \varphi(x) + i\hbar \frac{\partial}{\partial x^k} x^l \varphi(x) \\ &= i\hbar \delta_{kl} \varphi(x), \end{aligned}$$

d.h.

$$[x_{op}^l, p_{op}^k] = i\hbar \delta_{kl}.$$

Der klassischen Observablen  $x^l p^l$  können wir nach unserem Rezept den Operator  $x_{op}^l p_{op}^l$  zuordnen. Wegen  $x^l p^l = p^l x^l$  würde unser Rezept aber auch  $p_{op}^l x_{op}^l$  zulassen. Die Differenz ist offenbar  $i\hbar \neq 0$ . Unser Rezept funktioniert hier offenbar nicht. Es funktioniert mit einem eindeutigen Resultat aber für  $x^l p^k$  ( $l \neq k$ )!

Abschließend wollen wir noch ein Maß für die Abweichung vom Mittelwert diskutieren. Sei  $\varphi$  eine Wellenfunktion ( $\varphi \in S(\mathbb{R}^3)$ ) und

$$\bar{x}^i = \langle \varphi, x_{op}^i \varphi \rangle$$

der Erwartungswert der Koordinate  $x^i$ . Wir betrachten

$$\begin{aligned} (\Delta x^i)^2 &= \overline{(x^i - \bar{x}^i)^2} = \left\langle \varphi, (x_{op}^i - \bar{x}^i)^2 \varphi \right\rangle \\ &= \int d^3x |\varphi(x)|^2 (x^i - \bar{x}^i)^2 . \end{aligned}$$

$(\Delta x^i)$  mißt also, wie weit die Werte der Ortskoordinaten um den Mittelwert  $\bar{x}^i$  streuen.  $(\Delta x^i)$  wird auch als Unschärfe von  $x^i$  bezeichnet. Analog ist die Unschärfe von  $p^i$  definiert

$$(\Delta p^i)^2 = \overline{(p^i - \bar{p}^i)^2} = \left\langle \varphi, (p_{op}^i - \bar{p}^i)^2 \varphi \right\rangle .$$

Die Unschärfen von Ort und Impuls sind nicht voneinander unabhängig. Es gilt die HEISENBERGSche Unschärferelation:

$$\Delta x^i \Delta p^i \geq \frac{\hbar}{2}$$

(vergleiche Übung 1.). Ort und Impuls können also nicht gleichzeitig beliebig genau angegeben und gemessen werden.

## 1.6 Das Oszillatorproblem

Wir wollen jetzt die SCHRÖDINGERGleichung für den Fall untersuchen, daß sich ein Teilchen in einem Potential der Form

$$V(x) = \sum_{k=1}^3 c_k (x^k)^2, \quad c_k > 0$$

befindet. Ein solcher Fall ist oft näherungsweise gegeben, wenn ein allgemeines Potential in einem Punkt  $y_0$  verschwindet und dort ein Minimum besitzt. Näherungsweise gilt dann (TAYLOR-Entwicklung!)

$$V(y) = \underbrace{V(y_0)}_{=0} + \left\langle y - y_0, \underbrace{\nabla V(y_0)}_{=0} \right\rangle + \sum_{k,l} \frac{\partial^2}{\partial y^k \partial y^l} V(y_0) (y^k - y_0^k) (y^l - y_0^l) .$$

Die symmetrische Matrix  $\frac{\partial^2}{\partial y^k \partial y^l} V(y_0)$  läßt sich durch eine Drehmatrix  $O_l^k$  diagonalisieren. Mit neuen Koordinaten

$$x^k = \sum_l O_l^k (y^l - y_0^l)$$

folgt

$$V(x) = \sum_{k=1}^3 c_k (x^k)^2 ,$$

wobei die Konstanten  $c_k$  gleich den Eigenwerten der Matrix  $\frac{\partial^2}{\partial y^k \partial y^l} V(y_0)$  sind. Die Konstanten  $c_k$  sind positiv, weil in  $y_0$  ein Minimum von  $V$  vorliegt. In ganz wenigen Fällen läßt sich ein solches Potential physikalisch exakt realisieren (später wird uns bei der Diskussion von Ionenfallen ein solches Beispiel allerdings noch begegnen). Das Oszillatorproblem eignet sich für uns zunächst hervorragend, um weitere Einsichten in die Struktur der Quantenmechanik zu gewinnen. Wir betrachten also die SCHRÖDINGERGleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(t, x) + V(x) \psi(t, x) \quad (1.8)$$

und definieren die Konstanten  $c_k$  der weiteren Bequemlichkeit wegen in der Form  $c_k = \frac{m}{2} \omega_k^2$ , so daß jetzt

$$V(x) = \sum_{k=1}^3 \frac{m}{2} \omega_k^2 (x^k)^2$$

gilt. Wir versuchen es wieder mit einem speziellen Lösungsansatz:

$$\psi(t, x) = \prod_{k=1}^3 \psi_k(t, x^k) ,$$

und fordern zunächst

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_k(t, x^k) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{(\partial x^k)^2} \psi_k(t, x^k) + \frac{m}{2} \omega_k^2 (x^k)^2 \psi_k(t, x^k) \quad (k = 1, 2, 3) \quad (1.9)$$

(Eindimensionales Oszillatorproblem).

Dann ist (Beweis durch Einsetzen in (1.8)) die SCHRÖDINGERGleichung für die Funktion  $\psi(t, x)$  erfüllt. Für  $\psi_k(t, x^k)$  machen wir dann den noch spezielleren Ansatz:

$$\psi_k(t, x^k) = e^{-\frac{\omega_k m}{2\hbar} (x^k)^2 + a_k(t) x^k + b_k(t)} ,$$

wobei  $a_k(t)$  und  $b_k(t)$  komplexwertige Funktionen der Zeit sein sollen. Zunächst gilt

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_k(t, x^k) = i\hbar \left( \dot{a}_k(t) x^k + \dot{b}_k(t) \right) \psi_k(t, x^k)$$

und

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{(\partial x^k)^2} + \frac{m}{2} \omega_k^2 (x^k)^2 \right) \psi_k(t, x^k) \\ = & \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \left( -\frac{m\omega_k}{\hbar} x^k + a_k(t) \right)^2 - \frac{m\omega_k}{\hbar} \right) + \frac{m}{2} \omega_k^2 (x^k)^2 \right] \psi_k(t, x^k) \\ = & \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} a_k(t)^2 + \frac{1}{2} \hbar \omega_k + x^k a_k(t) \omega_k \hbar \right] \psi_k(t, x^k) . \end{aligned}$$

Die Gleichung (1.9) ist offenbar erfüllt, wenn

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{a}_k(t) &= \hbar \omega_k a_k(t) \\ \Rightarrow a_k(t) &= a_{0k} e^{-i\omega_k t} , \\ i\hbar \dot{b}_k(t) &= -\frac{\hbar^2}{2m} a_k(t)^2 + \frac{1}{2} \hbar \omega_k \\ \Rightarrow b_k(t) &= -\frac{\hbar}{4m\omega_k} a_{0k}^2 e^{-2i\omega_k t} - i \frac{\omega_k}{2} t + b_{0k} \\ \Rightarrow b_k(t) &= -\frac{\hbar}{4m\omega_k} a_k(t)^2 - i \frac{\omega_k}{2} t + b_{0k} , \end{aligned}$$

mit  $b_{0k} = \text{const} \in \mathbb{C}$ .

Eine Lösung der SCHRÖDINGERGleichung liegt somit vor, wenn gilt:

$$\psi_k(t, x^k) = e^{-\frac{m\omega_k}{2\hbar} (x^k)^2 + a_k(t) x^k - \frac{\hbar}{4m\omega_k} a_k(t)^2 - i \frac{\omega_k}{2} t + b_{0k}} ,$$

mit  $a_k(t) = a_{0k} e^{-i\omega_k t}$ .

Die Konstanten  $a_{0k}$  und  $b_{0k} \in \mathbb{C}$  sind vorläufig völlig frei wählbar. Für

$$\rho_k(t, x^k) = |\psi_k(t, x^k)|^2$$

finden wir weiter

$$\rho_k(t, x^k) = e^{-\frac{m\omega_k}{\hbar} \left( x^k - \frac{\hbar}{m\omega_k} \text{Re} a_k(t) \right)^2 + 2 \text{Re} b_{0k} + \frac{\hbar}{2m\omega_k} |a_{0k}|^2} .$$

Durch geeignete Wahl von  $b_{0k}$  können wir leicht erreichen, daß

$$\int dx^k \rho_k(t, x^k) = 1$$

gilt. Die Gesamtwellenfunktion ist dann laut Ansatz

$$\psi(t, x) = \prod_{k=1}^3 \psi_k(t, x^k) ,$$

und es gilt:

$$|\psi(t, x)|^2 = \prod_{k=1}^3 \rho_k(t, x^k) ,$$

sowie

$$\int d^3x |\psi(t, x)|^2 = 1 .$$

Diese Ausdrücke lassen sich unmittelbar interpretieren:

Für eine klassische Lösung der Bewegungsgleichung gilt bekanntlich

$$x^k(t) = x_0^k \cos(\omega_k t) + \frac{v_0^k}{\omega_k} \sin(\omega_k t) .$$

$x_0^k$  und  $v_0^k$  sind die Komponenten von Anfangsort und Anfangsgeschwindigkeit. Setzen wir

$$a_{0k} = \frac{m\omega_k}{\hbar} \left( x_0^k - i \frac{v_0^k}{\omega_k} \right) ,$$

so gilt

$$x^k(t) = \operatorname{Re} a_k(t) \frac{\hbar}{m\omega_k} \quad !$$

und somit

$$\rho_k(t, x^k) = c_k e^{-\frac{m\omega_k}{\hbar} (x^k - x^k(t))^2}$$

mit

$$c_k = e^{2\operatorname{Re} b_{0k} + \frac{\hbar}{2m\omega_k} |a_{0k}|^2} .$$

Unsere Lösung liefert also eine GAUSSverteilung für die Wahrscheinlichkeitsdichte. Das Maximum liegt exakt auf einer klassischen Bahnkurve  $x^k(t)$  und die Breite der Verteilung (bestimmt durch  $\frac{m\omega_k}{\hbar}$ ) ändert sich zeitlich nicht. Das vorliegende Wellenfunktionspaket zerfließt deshalb auch nicht, sondern oszilliert längs einer klassischen Bahn hin und her. Dies ist noch nicht alles. Wir

werden gleich sehen, daß unser Ansatz tatsächlich alle möglichen Lösungen der SCHRÖDINGERGleichung bestimmt. Dazu ist die folgende Überlegung angebracht: Betrachte die Funktion  $e^{-z^2+2yz}$ ,  $z \in \mathbb{C}$ ,  $y \in \mathbb{R}$  und entwickle nach  $z$ :

$$e^{-z^2+2yz} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{z^l}{l!} \left( \sum_{2m+n=l} (-1)^m 2^n \frac{y^n l!}{m!n!} \right).$$

Der Ausdruck in Klammern stellt offenbar ein Polynom in  $y$  dar, dessen maximaler Grad gleich  $l$  ist. Deshalb sind alle diese Polynome linear unabhängige Funktionen. Wir schreiben somit

$$e^{-z^2+2yz} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{z^l}{l!} H_l(y),$$

und erhalten für alle Polynome eine Basis  $H_l(y)$ , die HERMITE-Polynome genannt werden. Wir wenden dieses Resultat auf  $\psi_k(t, x^k)$  an und erhalten, indem wir  $z$  mit  $\frac{a_k(t)}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_k}}$  und  $y$  mit  $\sqrt{\frac{m\omega_k}{\hbar}} x^k$  identifizieren:

$$\psi(t, x^k) = \left( \sum_{l=0}^{\infty} e^{-\frac{m\omega_k}{2\hbar} (x^k)^2} H_l \left( \sqrt{\frac{m\omega_k}{\hbar}} x^k \right) \right) \frac{\left( \frac{a_k(t)}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_k}} \right)^l}{l!} e^{-i\omega_k \frac{t}{2} + b_{0k}}.$$

Mit  $\hat{a}_k = \frac{1}{2} a_{0k} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_k}}$ ,  $c_k = e^{b_{0k}}$  und der Funktion

$$\varphi_l(y) = e^{-\frac{1}{2}y^2} H_l(y)$$

erhalten wir die einfache Form

$$\psi_k(t, x^k) = c_k \sum_{l=0}^{\infty} e^{-i(l+\frac{1}{2})\omega_k t} \varphi_l \left( x^k \sqrt{\frac{m\omega_k}{\hbar}} \right) \frac{(\hat{a}_k)^l}{l!}.$$

Dieser Ausdruck stellt eine Potenzreihe in der komplexen Variablen  $\hat{a}_k$  dar. Damit die Gleichung (1.9) für  $\psi_k(t, x^k)$  gilt (was ja bewiesen wurde), muß also jeder Koeffizient von  $(\hat{a}_k)^l$  selbst diese Gleichung erfüllen, d.h.

$$\psi_k(t, x^k) = e^{-i(l+\frac{1}{2})\omega_k t} \varphi_l \left( x^k \sqrt{\frac{m\omega_k}{\hbar}} \right)$$

erfüllt selbst

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_k(t, x^k) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial}{\partial x^k} \right)^2 + \frac{m}{2} \omega_k^2 (x^k)^2 \right) \psi_k(t, x^k).$$

Hieraus folgt sofort

$$\begin{aligned} \hbar\omega_k \left( l + \frac{1}{2} \right) \varphi_l \left( x^k \sqrt{\frac{m\omega_k}{\hbar}} \right) &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial}{\partial x^k} \right)^2 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{m}{2} \omega_k (x^k)^2 \right) \varphi_l \left( x^k \sqrt{\frac{m\omega_k}{\hbar}} \right). \end{aligned}$$

Ebenso können wir sofort folgern, daß für drei Raumdimensionen mit beliebigen  $l_1, l_2, l_3$  eine Funktion der Form

$$\begin{aligned} \psi(t, x) &= e^{-it((l_1+\frac{1}{2})\omega_1+(l_2+\frac{1}{2})\omega_2+(l_3+\frac{1}{2})\omega_3)} \varphi_{l_1} \left( x_1 \sqrt{\frac{m\omega_1}{\hbar}} \right) \cdot \\ &\quad \cdot \varphi_{l_2} \left( x_2 \sqrt{\frac{m\omega_2}{\hbar}} \right) \varphi_{l_3} \left( x_3 \sqrt{\frac{m\omega_3}{\hbar}} \right) \end{aligned}$$

Lösung der SCHRÖDINGERGleichung ist.

Eine solche Lösung hat offenbar die besondere Eigenschaft

$$H_{op}\psi = E\psi$$

mit  $E = \hbar \left( (l_1 + \frac{1}{2}) \omega_1 + (l_2 + \frac{1}{2}) \omega_2 + (l_3 + \frac{1}{2}) \omega_3 \right)$ . Sie ist ein Eigenvektor (oder Eigenzustand) des HAMILTONoperators zum Eigenwert  $E$ . Betrachten wir den Mittelwert  $\bar{E}$  der Energie, so gilt

$$\bar{E} = \langle \psi, H_{op}\psi \rangle = E$$

und für die Unschärfe finden wir

$$\begin{aligned} (\Delta E)^2 &= \langle \psi, (H_{op} - \bar{E})^2 \psi \rangle \\ &= \langle (H_{op} - E) \psi, (H_{op} - E) \psi \rangle \\ &= 0. \end{aligned}$$

Die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion  $\psi$  wird durch eine komplexe, zeitlich veränderliche, Phase beschrieben; die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $|\psi(t, x)|^2$  ändert sich deshalb zeitlich nicht. Man sagt daher auch: Die Wellenfunktion beschreibt einen stationären Zustand oder eine stehende Welle.

Es läßt sich nun noch mehr beweisen:

Jede Lösung der SCHRÖDINGERGleichung (1.8) hat die Form:

$$\begin{aligned} \psi(t, x) &= \sum_{l_1, l_2, l_3 \geq 0} c_{l_1, l_2, l_3} e^{-it(l_1\omega_1+l_2\omega_2+l_3\omega_3)} \varphi_{l_1} \left( x_1 \sqrt{\frac{m\omega_1}{\hbar}} \right) \cdot \\ &\quad \cdot \varphi_{l_2} \left( x_2 \sqrt{\frac{m\omega_2}{\hbar}} \right) \varphi_{l_3} \left( x_3 \sqrt{\frac{m\omega_3}{\hbar}} \right) \end{aligned}$$

mit  $c_{l_1, l_2, l_3} \in \mathbb{C}$ . Sowie:

Die Funktionen  $\varphi_{l_1} \left( x_1 \sqrt{\frac{m\omega_1}{\hbar}} \right)$ ,  $\varphi_{l_2} \left( x_2 \sqrt{\frac{m\omega_2}{\hbar}} \right)$ ,  $\varphi_{l_3} \left( x_3 \sqrt{\frac{m\omega_3}{\hbar}} \right)$  bilden bis auf eine geeignete Normierung eine Orthonormalbasis von  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ .

## 1.7 Normierung und Vollständigkeit der Oszillatorfunktionen

Um die zuletzt ausgesprochenen Behauptungen zu beweisen, betrachten wir die zuvor eingeführten Funktionen  $\varphi_l(y)$ , ( $y \in \mathbb{R}$ ), sowie die Funktion

$$\psi(y, z) = \exp \left[ -\frac{y^2}{2} + 2zy - z^2 \right],$$

für die nach den Ergebnissen des letzten Abschnitts gilt:

$$\psi(y, z) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{z^l}{l!} \varphi_l(y).$$

Damit finden wir zunächst

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dy \overline{\psi(y, z)} \psi(y, z) = \sum_{l, l'=0}^{\infty} \frac{\bar{z}^l z^{l'}}{l! l'!} \langle \varphi_l, \varphi_{l'} \rangle \quad (1.10)$$

mit

$$\langle \varphi_l, \varphi_{l'} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dy \overline{\varphi_l(y)} \varphi_{l'}(y).$$

Andererseits können wir die linke Seite in Gleichung (1.10) direkt berechnen:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \overline{\psi(y, z)} \psi(y, z) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dy \exp \left[ -y^2 - \bar{z}^2 - z^2 + 2(z + \bar{z})y \right] \\ &= e^{2z\bar{z}} \int_{-\infty}^{+\infty} dy \exp \left[ -(y - z - \bar{z})^2 \right] \\ &= e^{2z\bar{z}} \sqrt{\pi}. \end{aligned}$$

Somit gilt

$$\sum_{l,l'=0}^{\infty} \frac{\bar{z}^l z^{l'}}{l!l'!} \langle \varphi_l, \varphi_{l'} \rangle = \sqrt{\pi} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(z\bar{z})^l}{l!} 2^l$$

Beide Seiten dieser Gleichung stellen eine Potenzreihe in den Variablen  $z$  und  $\bar{z}$  dar; der Koeffizientenvergleich dieser Reihe ergibt sofort:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_l, \varphi_{l'} \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\varphi_l(y)} \varphi_{l'}(y) dy \\ &= \delta_{ll'} 2^l l! \sqrt{\pi} . \end{aligned}$$

Ersetzen wir in  $\varphi_l$  die Variable  $y$  durch  $\lambda y$ , ( $\lambda \in \mathbb{R}$ ,  $\lambda > 0$ ), so folgt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dy \overline{\varphi_l(\lambda y)} \varphi_{l'}(\lambda y) = \delta_{ll'} 2^l l! \sqrt{\pi} \lambda^{-1} .$$

Die Funktionen  $\varphi_{l_1 l_2 l_3} : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}$  mit

$$\varphi_{l_1 l_2 l_3}(x) = \prod_{i=1}^3 \varphi_{l_i}(\lambda_i x^i) ,$$

wobei

$$\lambda_i = \sqrt{\frac{m\omega_i}{\hbar}} ,$$

die wir im letzten Abschnitt als Eigenfunktionen des Oszillator-HAMILTONoperators gefunden haben erfüllen deshalb:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{l_1 l_2 l_3}, \varphi_{l'_1 l'_2 l'_3} \rangle &= \prod_{i=1}^3 \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\varphi_{l_i}(\lambda_i x^i)} \varphi_{l'_i}(\lambda_i x^i) dx^i \right) \\ &= N_{l_1 l_2 l_3}^2 \delta_{l_1 l'_1} \delta_{l_2 l'_2} \delta_{l_3 l'_3} , \end{aligned}$$

mit

$$N_{l_1 l_2 l_3}^2 = \left( \prod_{i=1}^3 \frac{2^{l_i} l_i!}{\lambda_i} \right) \pi^{\frac{3}{2}} .$$

Hieraus ersehen wir: Die Funktionen  $\frac{\varphi_{l_1 l_2 l_3}}{N_{l_1 l_2 l_3}}$  stehen bezüglich des Skalarproduktes im HILBERTraum  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  senkrecht aufeinander und besitzen die

Norm 1. Wir werden jetzt zeigen, daß sie sogar eine Orthonormalbasis dieses HILBERTRAUMES bilden. Dazu ist nur zu zeigen, daß ein Vektor  $\varphi$ , der auf allen Funktionen  $\varphi_{l_1 l_2 l_3}$  senkrecht steht, identisch verschwindet, d.h. es gilt

$$\langle \varphi_{l_1 l_2 l_3}, \varphi \rangle = 0 \Leftrightarrow \varphi = 0 .$$

O.B.d.A. können wir annehmen, daß  $\varphi$  eine SCHWARZFUNKTION ist, da jeder Vektor beliebig genau durch eine SCHWARZFUNKTION approximiert werden kann. Zum Beweis unserer Behauptung setzen wir für  $x, v \in \mathbb{R}^3$

$$G(x, v) = \prod_{k=1}^3 \psi \left( \lambda_k x^k, -i \frac{v^k}{2} \right) ,$$

wobei  $\psi(y, z)$  die zu Anfang betrachtete Funktion der reellen Variablen  $y$  und der komplexen Variablen  $z$  ist. Die Potenzreihenentwicklung dieser Funktion ergibt jetzt:

$$G(x, v) = \sum_{l_1 l_2 l_3} \frac{\left(\frac{-iv^1}{2}\right)^{l_1}}{l_1!} \frac{\left(\frac{-iv^2}{2}\right)^{l_2}}{l_2!} \frac{\left(\frac{-iv^3}{2}\right)^{l_3}}{l_3!} \varphi_{l_1 l_2 l_3}(x) ,$$

und damit

$$\int d^3x \overline{G(x, v)} \varphi(x) = \sum_{l_1 l_2 l_3} \frac{\left(\frac{iv^1}{2}\right)^{l_1}}{l_1!} \frac{\left(\frac{iv^2}{2}\right)^{l_2}}{l_2!} \frac{\left(\frac{iv^3}{2}\right)^{l_3}}{l_3!} \langle \varphi_{l_1 l_2 l_3}, \varphi \rangle .$$

Nach Voraussetzung ist  $\langle \varphi_{l_1 l_2 l_3}, \varphi \rangle = 0$ . d.h.

$$\int d^3x \overline{G(x, v)} \varphi(x) = 0$$

für alle  $v \in \mathbb{R}^3$ . Wir berechnen dieses Integral nun direkt und finden sofort:

$$\int d^3x \overline{G(x, v)} \varphi(x) = e^{\frac{|v|^2}{4}} \int d^3x e^{i\langle v', x \rangle} \widehat{\varphi}(x)$$

mit  $v' = (\lambda_1 v^1, \lambda_2 v^2, \lambda_3 v^3)$  und

$$\widehat{\varphi}(x) = \varphi(x) \exp \left[ -\frac{\lambda_1 (x^1)^2 + \lambda_2 (x^2)^2 + \lambda_3 (x^3)^2}{2} \right] .$$

Es gilt also für alle  $v$ :

$$\int d^3x \overline{G(x, v)} \varphi(x) = e^{\frac{|v|^2}{4}} (2\pi)^{\frac{3}{2}} (F\widehat{\varphi})(v') ,$$

wobei  $F$  wieder die Fouriertransformation bezeichnet. Wir haben zuvor gezeigt, daß die linke Seite für alle  $v$  verschwindet. Damit gilt:

$$\langle G, \hat{\varphi} \rangle = 0 \Leftrightarrow \hat{\varphi} = 0 \Leftrightarrow \varphi = 0 \text{ q.e.d.}$$

Dieses wichtige Resultat zeigt uns, daß in der Tat jeder Vektor  $\varphi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  nach der Funktionenbasis  $\varphi_{l_1 l_2 l_3}$  entwickelt werden kann:

$$\varphi(x) = \sum_{l_1 l_2 l_3} c_{l_1 l_2 l_3} \varphi_{l_1 l_2 l_3} .$$

Für die Entwicklungskoeffizienten gilt

$$c_{l_1 l_2 l_3} = \frac{1}{N_{l_1 l_2 l_3}^2} \langle \varphi_{l_1 l_2 l_3}, \varphi \rangle ,$$

weil die Vektoren  $\frac{1}{N_{l_1 l_2 l_3}} \varphi_{l_1 l_2 l_3}$ , wie zuvor gezeigt, eine Orthonormalbasis in  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  bilden.

## 1.8 Der Zeitentwicklungsoperator des harmonischen Oszillators

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir bewiesen, daß der HAMILTONoperator  $H_{op}$  des Oszillatorproblems die Eigenfunktionen

$$\varphi_{l_1 l_2 l_3}(x) = \prod_{i=1}^3 \frac{\varphi_{l_i}(\lambda_i x^i)}{N_{l_i}}$$

besitzt. Im Unterschied zum letzten Abschnitt haben wir jetzt den Normierungsfaktor  $N_{l_i}$  zur größeren Bequemlichkeit in die Definition von  $\varphi_{l_1 l_2 l_3}$  eingeschlossen. Es gilt

$$\varphi_{l_i}(y) = e^{-\frac{y^2}{2}} H_{l_i}(y)$$

und

$$N_{l_i}^2 = \frac{l_i! 2^{l_i} \sqrt{\pi}}{\lambda_i} .$$

$\lambda_i$  ist durch die Oszillatorfrequenzen  $\omega_i$  bestimmt:

$$\lambda_i = \sqrt{\frac{m\omega_i}{\hbar}} ,$$

und es gilt weiter

$$H_{op}\varphi_{l_1l_2l_3} = E_{l_1l_2l_3}\varphi_{l_1l_2l_3} , \quad (1.11)$$

mit

$$E_{l_1l_2l_3} = \sum_{i=1}^3 \hbar\omega_i \left( l_i + \frac{1}{2} \right) .$$

Die Funktionen bilden eine Orthonormalbasis von  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ . Ist daher  $\psi(x, t)$  eine Lösung der SCHRÖDINGERgleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = H_{op}\psi(x, t) , \quad (1.12)$$

so läßt sich  $\psi(x, t)$  nach dieser Basis entwickeln:

$$\psi(x, t) = \sum_{l_1l_2l_3} c_{l_1l_2l_3}(t) \varphi_{l_1l_2l_3}(x)$$

und wir finden wegen (1.11) und (1.12):

$$\sum_{l_1l_2l_3} \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_{l_1l_2l_3}(t) - E_{l_1l_2l_3} c_{l_1l_2l_3}(t) \right) \varphi_{l_1l_2l_3}(x) = 0 ,$$

d.h.

$$c_{l_1l_2l_3}(t) = e^{-i \frac{E_{l_1l_2l_3} t}{\hbar}} c_{l_1l_2l_3}(0) .$$

Die komplexen Zahlen  $c_{l_1l_2l_3}(0)$  stellen offenbar die Entwicklungskoeffizienten von  $\psi(x, 0)$ , d.h. der Wellenfunktion zur Anfangszeit  $t = 0$ , dar. Es gilt deshalb

$$c_{l_1l_2l_3}(0) = \langle \varphi_{l_1l_2l_3}, \psi_0 \rangle ,$$

wie man unmittelbar aus den Orthonormalitätsrelationen der Funktionen  $\varphi_{l_1l_2l_3}$  ersieht. Man kann daher, wie im Fall der kräftefreien SCHRÖDINGERgleichung einen Zeitentwicklungsoperator  $U(t)$  definieren; dazu setzt man für alle  $\varphi_0 \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$

$$P_{l_1l_2l_3}\psi_0 = \varphi_{l_1l_2l_3} \langle \varphi_{l_1l_2l_3}, \psi_0 \rangle$$

sowie

$$U(t) = \sum_{l_1l_2l_3} P_{l_1l_2l_3} e^{-i \frac{E_{l_1l_2l_3} t}{\hbar}}$$

und findet unmittelbar durch Einsetzen:

$$\psi(x, t) = U(t)\psi_0(x) .$$

$P_{l_1 l_2 l_3}$  ist ein linearer Operator. Die Gesamtheit dieser Operatoren erfüllt

$$P_{l_1 l_2 l_3} P_{l'_1 l'_2 l'_3} = \delta_{l_1 l'_1} \delta_{l_2 l'_2} \delta_{l_3 l'_3} P_{l_1 l_2 l_3} ,$$

d.h. die Operatoren stellen eine Familie von Projektionsoperatoren auf die Eigenfunktionen  $\varphi_{l_1 l_2 l_3}$  dar. Hieraus ergibt sich sofort

$$\begin{aligned} U(t_1) U(t_2) &= \sum_{l_1 l_2 l_3} \sum_{l'_1 l'_2 l'_3} e^{-i \frac{t_1 E_{l_1 l_2 l_3}}{\hbar}} e^{-i \frac{t_2 E_{l'_1 l'_2 l'_3}}{\hbar}} P_{l_1 l_2 l_3} P_{l'_1 l'_2 l'_3} \\ &= \sum_{l_1 l_2 l_3} e^{-i \frac{(t_1 + t_2) E_{l_1 l_2 l_3}}{\hbar}} P_{l_1 l_2 l_3} \\ &= U(t_1 + t_2) . \end{aligned}$$

Außerdem ist

$$\begin{aligned} U(0) &= \sum_{l_1 l_2 l_3} P_{l_1 l_2 l_3} \\ &= id , \end{aligned}$$

da die  $\varphi_{l_1 l_2 l_3}$  eine vollständige Basis bilden. Wir schließen aus den beiden letzten Resultaten

$$U(t)^{-1} = U(-t)$$

und finden außerdem durch Einsetzen der Definition von  $U(t)$ :

$$\langle U(t)\psi'_0, U(t)\psi_0 \rangle = \langle \psi'_0, \psi_0 \rangle ,$$

d.h.  $U(t)$  ist ein unitärer Operator mit

$$U(t_1) U(t_2) = U(t_1 + t_2) .$$

Der Zeitentwicklungsoperator hat für den harmonischen Oszillator die gleichen formalen Eigenschaften, wie der Zeitentwicklungsoperator der freien SCHRÖDINGERgleichung. Insbesondere erzeugt er bei beliebiger Vorgabe einer Startwellenfunktion  $\psi_0$  zur Zeit  $t = 0$  eine Lösung der zeitabhängigen SCHRÖDINGERgleichung für das Oszillatorproblem nach der Formel

$$\psi(x, t) = U(t)\psi_0(x)$$

und erlaubt somit eine vollständige Übersicht über die Gesamtheit aller Lösungen, die jeweils durch Vorgabe einer Startwellenfunktion eindeutig bestimmt sind.

## 1.9 Matrizenmechanik

Die orthogonale Funktionenbasis  $\varphi_{l_1 l_2 l_3}$  ist offenbar abzählbar. Wir haben deshalb in den vorhergehenden Abschnitten nebenbei das nichttriviale mathematische Resultat bewiesen, daß der HILBERTraum  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  eine abzählbare Basis besitzt. HILBERTräume müssen i.A. nicht diese Eigenschaft haben; trifft sie zu, heißt ein solcher HILBERTraum separabel. Natürlich ist eine solche Orthonormalbasis nicht eindeutig bestimmt; es gibt i.a. beliebig viele solcher Basen. Fixieren wir jedoch eine solche Basis und bezeichnen wir sie mit  $\varphi_\alpha$  (wobei speziell im Oszillatorproblem  $\alpha$  für das Zahlentripel  $(l_1 l_2 l_3)$  steht), so ist jedes Element  $\varphi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  durch die Koeffizienten  $c_\alpha$  in der Entwicklung

$$\varphi = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \varphi_{\alpha}$$

eindeutig bestimmt.  $\varphi$  läßt sich somit durch einen Vektor

$$c = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

mit unendlich vielen Komponenten darstellen. Offenbar gilt

$$c_{\alpha} = \langle \varphi_{\alpha}, \varphi \rangle .$$

Ist  $A$  ein linearer Operator, so gilt ferner:

$$A\varphi = \sum_{\alpha} c'_{\alpha} \varphi_{\alpha} ,$$

mit

$$\begin{aligned} c'_{\alpha} &= \langle \varphi_{\alpha}, A\varphi \rangle \\ &= \sum_{\beta} \langle \varphi_{\alpha}, A\varphi_{\beta} \rangle c_{\beta} , \end{aligned}$$

d.h.  $A\varphi$  ist durch den Vektor

$$c' = \begin{pmatrix} c'_1 \\ c'_2 \\ c'_3 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

darstellbar und es gilt in Matrixschreibweise

$$c' = \hat{A}c ,$$

wobei die Matrixelemente  $\hat{A}_{\alpha\beta}$  von  $\hat{A}$  durch

$$\hat{A}_{\alpha\beta} = \langle \varphi_\alpha, A\varphi_\beta \rangle$$

gegeben sind. Für die SCHRÖDINGERwellenfunktion  $\varphi(x, t)$  selbst sind (wie zuvor mehrfach benutzt) die Koeffizienten  $c_\alpha(t)$  zeitabhängig und die SCHRÖDINGERGleichung ist äquivalent zu der Matrixgleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c(t) = \hat{H}c(t) ,$$

wobei die Matrixelemente  $\hat{H}_{\alpha\beta}$  von  $\hat{H}$  durch

$$\hat{H}_{\alpha\beta} = \langle \varphi_\alpha, H_{op}\varphi_\beta \rangle$$

gegeben sind. (Diese allgemeine, für jede Basis gültige äquivalente Matrixform der SCHRÖDINGERGleichung beweist man sofort durch Einsetzen der Entwicklung der zeitabhängigen Wellenfunktion nach den Basisfunktionen für jeden HAMILTONoperator!) Im allgemeinen ist diese Matrixform allerdings durch das mathematische Problem belastet, daß die Matrixmultiplikation eine unendliche Summe enthält und damit Konvergenzprobleme aufwirft. Werden diese Probleme zunächst nicht beachtet, so ergibt sich die Lösung des SCHRÖDINGERproblems formal jedoch in besonders einfacher Form:

$$c(t) = \hat{U}(t)c(0) ,$$

mit

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

wie aus der Theorie der linearen Differentialgleichungssysteme wohlbekannt ist.  $\hat{U}(t)$  stellt die Matrixform des Zeitentwicklungsoperators  $U(t)$  dar, der uns aus Beispielen bereits bekannt ist: Präziser gilt

$$\hat{U}_{\alpha\beta}(t) = \langle \varphi_\alpha, U(t)\varphi_\beta \rangle$$

für jeden HAMILTONoperator. Zu beachten ist jedoch, daß jetzt die auftretende Exponentialreihe mehrfache unendliche Summen enthält, über deren

Konvergenz zunächst nichts ausgesagt werden kann. Diese Schwierigkeit tritt nicht auf, wenn  $\widehat{H}$  eine Diagonalmatrix ist, d.h.

$$\begin{aligned} H_{\alpha\beta} &= \langle \varphi_\alpha, H_{op}\varphi_\beta \rangle \\ &= E_\alpha \delta_{\alpha\beta} . \end{aligned}$$

In diesem Fall gilt offenbar:

$$\widehat{U}_{\alpha\beta} = e^{-i\frac{tE_\alpha}{\hbar}} \delta_{\alpha\beta}$$

und wir erkennen sofort die Lösungen des harmonischen Oszillators wieder, wenn wir  $\varphi_\alpha$  mit  $\varphi_{l_1 l_2 l_3}$  und  $E_\alpha$  mit  $E_{l_1 l_2 l_3}$  identifizieren. Um in der Praxis ein SCHRÖDINGERproblem zu lösen, ist es immer nötig, die formale Exponentialreihe durch eine geschickte Basiswahl so zu vereinfachen, daß in der Tat  $H_{\alpha\beta}$  eine Diagonalmatrix darstellt; man sagt auch: Die Lösung der SCHRÖDINGERGEGLICHUNG wird durch Diagonalisierung des HAMILTONoperators erzeugt. Damit ist gemeint, daß die Basisfunktionen  $\varphi_\alpha$  die Eigenschaft

$$\langle \varphi_\alpha, H_{op}\varphi_\beta \rangle = E_\alpha \delta_{\alpha\beta}$$

besitzen. Diese Forderung ist äquivalent zu

$$H_{op}\varphi_\alpha = E_\alpha\varphi_\alpha ,$$

d.h. zur Bestimmung einer vollständigen Basis von Eigenfunktionen von  $H_{op}$ . Für den harmonischen Oszillator haben wir diese Aufgabe vollständig durchgeführt. Für die freie SCHRÖDINGERGEGLICHUNG existiert eine solche Basis von Eigenfunktionen zunächst allerdings nicht, obwohl wir einen Zeitentwicklungsoperator angeben konnten:

$$(U(t)\varphi_0)(x) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k d^3y e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m}t} e^{i\langle k, x-y \rangle} \varphi_0(y) .$$

Aus dieser Formel läßt sich ersehen, daß im besten Fall die Funktionen

$$\varphi_k(x) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\langle k, x \rangle}$$

die Rolle der Basisfunktionen  $\varphi_\alpha$  übernehmen können. In der Tat gilt dann

$$H_{op}\varphi_k(x) = E_k\varphi_k(x)$$

mit  $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . Formal gilt auch

$$U(t)\varphi_0(x) = \int d^3k \varphi_k(x) \langle \varphi_k, \varphi_0 \rangle e^{-i\frac{E_k t}{\hbar}} ,$$

wenn wir definieren:

$$\begin{aligned}\langle \varphi_k, \varphi_0 \rangle &= \int d^3y \overline{\varphi_k(y)} \varphi_0(y) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int d^3y e^{-i\langle k, y \rangle} \varphi_0(y) .\end{aligned}$$

Allerdings ist die ebene Welle  $\varphi_k(x)$  keine quadratintegrierbare Wellenfunktion. Die Ähnlichkeit mit dem Zeitentwicklungsoperator für den Oszillator, den wir im letzten Abschnitt gefunden haben, ist jedoch insofern ermutigend, als jetzt lediglich die Summe über die Oszillatorquanten  $(l_1 l_2 l_3)$  durch ein Integral über  $k = (k^1, k^2, k^3)$  ersetzt ist. Setzen wir jetzt noch

$$\langle \varphi_k, \varphi_{k'} \rangle = \delta(k - k')$$

und damit

$$\langle \varphi_k, H_{op} \varphi_{k'} \rangle = \delta(k - k') E_k$$

sowie

$$\langle \varphi_k, U(t) \varphi_{k'} \rangle = e^{(-itE_k)/\hbar} \delta(k - k')$$

so erhalten wir, daß auch im Fall der freien Bewegung der HAMILTONoperator im oben beschriebenen Sinne diagonalisiert werden kann; allerdings ist die Funktionenbasis nicht mehr durch quadratintegrierbare Funktionen gegeben, sondern durch Wellen, die durch einen kontinuierlichen Parameter (den Wellenvektor  $k$ ) charakterisiert sind. Die „Normierung“ dieser Wellen wird durch das „Skalarprodukt“

$$\langle \varphi_k, \varphi_{k'} \rangle = \delta(k - k')$$

definiert. Die Lösung des SCHRÖDINGERproblems erfordert deshalb bereits im Fall der freien Teilchenbewegung eine Verallgemeinerung des oben beschriebenen Rezeptes, den HAMILTONoperator „zu diagonalisieren“, daß wir zunächst mathematisch gar nicht weiter präzisieren wollen. Stattdessen beachten wir, daß in der Zukunft neben gewöhnlichen quadratintegrierbaren Eigenfunktionen des HAMILTONoperators auch nicht quadratintegrierbare Eigenfunktionen mit Wellencharakter berücksichtigt werden müssen. Im nächsten Kapitel werden wir finden, daß beide Lösungstypen sogar für den gleichen HAMILTONoperator gemeinsam auftreten können.

Die Matrixformulierung der Wellenmechanik ist deshalb für die Praxis nicht

immer von grundlegendem Interesse, obwohl sie an sich vollkommen äquivalent zur SCHRÖDINGERGleichung ist. Historisch steht sie allerdings am Anfang der Quantenmechanik. W. HEISENBERG hat sie zunächst benutzt, um die Operatoren  $x_{op}$  und  $p_{op}$  in Matrixform zu realisieren. Ausgangspunkt waren dabei für ihn die Vertauschungsrelationen

$$[x_{op}^k, p_{op}^l] = i\hbar\delta_{kl},$$

mit deren Hilfe er die Matrixgestalt von  $x_{op}^k$  und  $p_{op}^k$  abgeleitet hat (Vergleiche Übung 2.), ohne die von uns eingeführte wellenmechanische Definition

$$\begin{aligned} x_{op}^k \varphi(x) &= x^k \varphi(x) \\ p_{op}^k \varphi(x) &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x^k} \varphi(x) \end{aligned}$$

explizit zu benutzen. W. PAULI konnte, hierauf aufbauend, noch vor SCHRÖDINGERS Wellenmechanik die Energieeigenwerte des Wasserstoffatoms berechnen.

## 1.10 Übungsaufgaben

Der Funktionenraum  $S(\mathbb{R}^n)$ , der sog. SCHWARZ-Raum, besteht aus denjenigen Funktionen  $\varphi: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{C}$ , die folgende Eigenschaften besitzen:

- (a)  $\varphi$  ist beliebig oft partiell differenzierbar („glatt“).
- (b) Für jeden Multiindex  $\mu = (\mu_1, \dots, \mu_n)$ ,  $\nu = (\nu_1, \dots, \nu_n)$  gibt es eine Zahl  $C_{\mu\nu} > 0$  mit

$$|x_1^{\mu_1} \cdots x_n^{\mu_n} \left(\frac{\partial}{\partial x_1}\right)^{\nu_1} \cdots \left(\frac{\partial}{\partial x_n}\right)^{\nu_n} \varphi(x)| < C_{\mu\nu} \quad \forall x \in \mathbb{R}^n.$$

Offenbar folgt daraus, daß  $\varphi$  und alle Ableitungen für  $|x| \rightarrow \infty$  stärker als jede Potenz abklingen. Ein Beispiel für eine solche Funktion ist  $\varphi(x) = e^{-\lambda x^2} P(x)$ , wobei  $\lambda > 0$  und  $P(x)$  ein beliebiges Polynom ist.

Die *Fouriertransformation* von  $\varphi \in S(\mathbb{R}^n)$  ist definiert durch

$$(F\varphi)(y) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} \int d^n x e^{i(y,x)} \varphi(x).$$

Es gilt  $F(\alpha\varphi_1 + \beta\varphi_2) = \alpha F\varphi_1 + \beta F\varphi_2$ , d.h.  $F\varphi$  ist linear in  $\varphi$ . Ferner ist  $F\varphi \in S(\mathbb{R}^n)$ .

**A1.1** *Eigenschaften der Fouriertransformation*

(1) Sei  $\psi(x) = \varphi(x + a)$ ,  $\chi(x) = \varphi(\lambda x)$ ,  $\lambda \in \mathbb{R}$ ,  $\lambda \neq 0$ . Zeige

$$(F\psi)(y) = e^{-i\langle y, a \rangle} (F\varphi)(y), \quad (F\chi)(y) = |\lambda|^{-n} (F\varphi)\left(\frac{y}{\lambda}\right).$$

(2) Zeige

$$\frac{\partial}{\partial y^k} (F\varphi)(y) = i(F(x^k \varphi))(y), \quad \left(F\left(\frac{\partial}{\partial x^k} \varphi\right)\right)(y) = -iy^k (F\varphi)(y).$$

(3) Benutze  $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{1}{2}x^2} = \sqrt{2\pi}$ , um zu zeigen: für  $\varphi(x) = e^{-\frac{1}{2}x^2}$  ist  $F\varphi = \varphi$ .

(4) Zeige: für  $\lambda > 0$  und  $\psi(x) = e^{-\frac{1}{2}(x+a)^2 \lambda^2}$  gilt  $(F\psi)(y) = \lambda^{-n} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\lambda}\right)^2} e^{-i\langle a, y \rangle}$ .

**A1.2** *Inverse Fouriertransformation*

Für  $\varepsilon > 0$  definiere  $\varphi_\varepsilon(x) = e^{-\frac{1}{2}\varepsilon^2 x^2}$ . Ferner sei  $\widehat{\psi}(x) = (F\psi)(-x)$  für  $\psi \in S(\mathbb{R}^n)$ . Zeige

$$(F(\varphi_\varepsilon \widehat{\psi}))(x) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} \int d^n y (F\varphi_\varepsilon)(x - y) \psi(y)$$

sowie

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (F\varphi_\varepsilon)(x - y) = (2\pi)^{\frac{n}{2}} \delta^{(n)}(x - y)$$

und schließe hieraus:

$$(F^{-1}\psi)(x) = (F\psi)(-x) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} \int d^n y e^{-i\langle x, y \rangle} \psi(y).$$

**H1.1** *Fouriertransformation und Skalarprodukt*

Definiere für  $\varphi_1, \varphi_2 \in S(\mathbb{R}^n)$  ein Skalarprodukt vermöge

$$\langle \varphi_1, \varphi_2 \rangle = \int d^n x \overline{\varphi_1(x)} \varphi_2(x).$$

Zeige

$$\langle F\varphi_1, \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_1, F^{-1}\varphi_2 \rangle \quad \text{und folgere} \quad \langle \varphi_1, \varphi_2 \rangle = \langle F\varphi_1, F\varphi_2 \rangle.$$

**H1.2** *Faltung von Funktionen*

Es seien  $\varphi_1, \varphi_2 \in S(\mathbb{R}^n)$ . Die *Faltung*  $\varphi_1 * \varphi_2$  von  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  ist definiert als

$$(\varphi_1 * \varphi_2)(x) = \int d^n y \varphi_1(x - y) \varphi_2(y).$$

Zeige

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x^k}(\varphi_1 * \varphi_2) &= \frac{\partial}{\partial x^k} \varphi_1 * \varphi_2 = \varphi_1 * \frac{\partial}{\partial x^k} \varphi_2, \\ F(\varphi_1 * \varphi_2)(x) &= (2\pi)^{\frac{n}{2}} (F\varphi_1)(x) (F\varphi_2)(x). \end{aligned}$$

**H1.3** *Unschärferelation*

Sei  $\varphi \in S(\mathbb{R}^n)$  eine Wellenfunktion. Die Mittelwerte der Koordinaten  $x^k$  und der Impulskomponenten  $p^k$  sind gegeben durch:

$$\begin{aligned} \bar{x}^k &= \langle \varphi, x_{\text{op}}^k \varphi \rangle = \int d^3 x x^k |\varphi(x)|^2, \\ \bar{p}^k &= \langle \varphi, p_{\text{op}}^k \varphi \rangle = \int d^3 x \overline{\varphi(x)} (-i\hbar) \frac{\partial}{\partial x^k} \varphi(x). \end{aligned}$$

Die mittleren quadratischen Abweichungen lauten

$$(\Delta x^k)^2 = \int d^3 x (x^k - \bar{x}^k)^2 |\varphi(x)|^2, \quad (\Delta p^k)^2 = \int d^3 x \overline{\varphi(x)} (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x^k} - \bar{p}^k)^2 \varphi(x)$$

Sei

$$\psi_\alpha = \alpha(x^k - \bar{x}^k)\varphi + \frac{i}{\hbar}(p^k - \bar{p}^k)\varphi = \alpha(x^k - \bar{x}^k)\varphi + \left( \frac{\partial}{\partial x^k} - \frac{i}{\hbar}\bar{p}^k \right) \varphi$$

mit  $\alpha \in \mathbb{R}$ . Zeige

$$\langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle = \alpha^2 (\Delta x^k)^2 - \alpha + \frac{(\Delta p^k)^2}{\hbar^2}$$

und schließe daraus auf die Unschärferelation

$$\Delta x^k \Delta p^k \geq \frac{\hbar}{2}.$$

**H1.4 Größenordnungen**

Betrachte folgende Systeme: fliegender Golfball, Elektron im Wasserstoffatom und Leitungselektron im Festkörper. Vergleiche die de Broglie–Wellenlänge mit der typischen Längenskala. Entscheide, ob sie als klassisch oder quantenmechanisch anzusehen sind.

**A2.1 Kommutatoren**

Wir ordnen den Teilchenkoordinaten  $x^k$  und den Impulsen  $p^k$  die Operatoren  $x_{\text{op}}^k$  und  $p_{\text{op}}^k$  zu, d.h. für alle Wellenfunktionen  $\varphi$  gilt:

$$(x_{\text{op}}^k \varphi)(x) = x^k \varphi(x) \quad \text{und} \quad (p_{\text{op}}^k \varphi)(x) = -i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial x^k} \varphi \right) (x).$$

Für zwei Operatoren  $A$  und  $B$  ist der *Kommutator*  $[A, B]$  definiert:

$$[A, B] = AB - BA = -[B, A].$$

- (1) Berechne die Kommutatoren  $[x_{\text{op}}^i, p_{\text{op}}^j]$  und  $[(x_{\text{op}}^i)^N, p_{\text{op}}^j]$ . Zeige dazu zunächst

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

- (2) Zeige: ist  $F(x) = \sum_{(m_1, m_2, m_3)} C_{m_1, m_2, m_3} (x^1)^{m_1} (x^2)^{m_2} (x^3)^{m_3}$  ein Polynom und der Operator  $F_{\text{op}} = F(x_{\text{op}})$  durch Einsetzen erklärt, so ist  $[F_{\text{op}}, p_{\text{op}}^k] = i\hbar \left( \frac{\partial F}{\partial x^k} \right)_{\text{op}}$ .

- (3) Berechne  $[F_{\text{op}}, (p_{\text{op}}^i)^2]$  und somit  $[F_{\text{op}}, H_0]$  mit  $H_0 = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^3 (p_{\text{op}}^i)^2$ .

- (4) Die *Drehimpulsoperatoren*  $L_i$  sind durch

$$L_i = \varepsilon_{ijk} x_{\text{op}}^j p_{\text{op}}^k$$

erklärt. Berechne  $[L_i, L_j]$  und  $[L_i, L^2]$ , wobei  $L^2 = \sum_{i=1}^3 L_i^2$ .

**A2.2 Die Baker/Campbell/Hausdorff–Formel**

Für jeden linearen Operator  $A$  kann man den Operator  $e^{iAt} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{i^k t^k}{k!} A^k$  definieren.

- (1) Zeige  $\frac{d}{dt} e^{iAt} = iAe^{iAt} = ie^{iAt}A$ .

- (2) Für einen zweiten linearen Operator  $B$  setzen wir  $B(t) = e^{iAt} B e^{-iAt}$ .  
 Zeige

$$B(t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{i^k t^k}{k!} B_k \quad \text{mit} \quad B_k = \underbrace{[A[A[\dots[A, B]] \dots]]}_{k\text{-mal}}.$$

Zeige dazu zunächst, daß die beiden Ausdrücke für  $B(t)$  der gleichen Differentialgleichung genügen und beide  $B(0) = B$  erfüllen.

- (3) Setze  $A = \frac{1}{\hbar} H_0$  und  $B = x_{\text{op}}^i$  bzw.  $p_{\text{op}}^i$ . Berechne  $x_{\text{op}}^i(t)$  bzw.  $p_{\text{op}}^i(t)$ .

**H2.1** Ein Teilchen im konstanten elektrischen Feld

Ein Teilchen mit Ladung  $q$  bewegt sich in einem konstanten elektrischen Feld  $E \in \mathbb{R}^3$ . Es wirkt die Kraft  $qE$  und die Schrödingergleichung mit dem Potential  $V = -q\langle E, x \rangle$  lautet

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi - q\langle E, x \rangle \psi. \quad (*)$$

- (1) Sei  $\varphi(t, x)$  eine Lösung der freien Schrödingergleichung  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \varphi$ .  
 Finde eine reellwertige Funktion  $\lambda(t, x)$ , so daß eine Lösung von (\*) lautet:

$$\psi(t, x) = e^{i\lambda} \varphi \left( t, x - \frac{qEt^2}{2m} \right).$$

- (2) Wir wissen aus der Vorlesung, daß  $\varphi(t, x)$  die Form  $\varphi(t, x) = (U(t)\varphi_0)(x)$  besitzt, wobei  $U(t) : S(\mathbb{R}^3) \rightarrow S(\mathbb{R}^3)$  für alle Zeiten  $t$  ein unitärer Operator ist mit  $U(0) = id$ . Bestimme explizit einen unitären Operator  $\widehat{U}(t) : S(\mathbb{R}^3) \rightarrow S(\mathbb{R}^3)$  mit  $\widehat{U}(0) = id$ , so daß für beliebiges  $\psi_0 \in S(\mathbb{R}^3)$

$$\psi(t, x) = (\widehat{U}(t)\psi_0)(x)$$

die Schrödingergleichung (\*) löst.

- (3) Es sei  $\psi_0(x) = 0$  für  $|x| > R$ . Zeige, daß für große Zeiten in sehr guter Näherung

$$|\psi(t, x)|^2 = \left( \frac{m}{\hbar t} \right)^3 \left| (F^{-1}\psi_0) \left( \frac{m}{\hbar t} \left( x - \frac{qEt^2}{2m} \right) \right) \right|^2$$

gilt und interpretiere dieses Resultat. Benutze dazu ein entsprechendes Resultat für die freie Schrödingergleichung aus der Vorlesung.

**H2.2** Gaußsche Wellenpakete

Betrachte die Ausbreitung eines Materiewellenpaketes, das zu  $t = 0$  eine Gaußsche Form hat:

$$\psi_0(x) = A e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2a^2} + i\langle k_0, x \rangle}.$$

Die Ausbreitung der Welle ist dann gegeben durch (vgl. Vorlesung)

$$\psi(t, x) = (F(e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m}t}(F^{-1}\psi_0)))(x) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \int d^3k d^3y e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m}t + i\langle k, x-y \rangle} \psi_0(y). \quad (**)$$

- (1) Bestimme zunächst den Normierungsfaktor  $A$ , so daß  $\langle \psi_0, \psi_0 \rangle = 1$ .
- (2) Berechne die Wellenzahlverteilung für  $t = 0$ , d.h.  $\widehat{\psi}(k) = (F^{-1}\psi_0)(k)$ .
- (3) Berechne explizit  $\psi(t, x)$  durch Ausführen der Integration in (\*\*).
- (4) Berechne den Mittelwert von  $x$ , definiert durch

$$\bar{x}^i(t) = \int d^3x |\psi(t, x)|^2 x^i.$$

Bestimme  $\frac{d}{dt}\bar{x}(t)$ . Berechne auch den Wellenzahl-Mittelwert

$$\bar{k}^i(t) = \int d^3k |\widehat{\psi}(t, k)|^2 k^i$$

mit  $\widehat{\psi}(t, k) = e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m}t} \widehat{\psi}(k)$ . Interpretiere das Ergebnis.

- (5) Berechne die Streuung für Ort und Wellenzahl, definiert durch

$$\begin{aligned} (\Delta x)^2(t) &= \int d^3x |\psi(t, x)|^2 (x - \bar{x}(t))^2, \\ (\Delta k)^2(t) &= \int d^3k |\widehat{\psi}(t, k)|^2 (k - \bar{k}(t))^2. \end{aligned}$$

Interpretiere das Ergebnis.

- (6) Nach welcher Strecke ist  $\Delta x(t) = 1\mu$  für einen Elektronenstrahl ( $E = 1\text{eV}$ ,  $a = 10\text{\AA}$ )?

**A3.1** *Der eindimensionale harmonische Oszillator (algebraische Lösung)*

Für eine Raumdimension lautet die Schrödingergleichung für das Oszillatorproblem:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, x) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m}{2} \omega^2 x^2 \right) \psi(t, x). \quad (*)$$

Die Operatoren  $a^+$  und  $a$  sind wie folgt erklärt:

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \lambda x_{\text{op}} + \frac{i}{\hbar \lambda} p_{\text{op}} \right), \quad a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \lambda x_{\text{op}} - \frac{i}{\hbar \lambda} p_{\text{op}} \right) \quad \text{mit} \quad \lambda = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}.$$

(1) Zeige, daß der HAMILTONoperator in Gleichung (\*) erfüllt:

$$H_{\text{op}} = \hbar\omega \left( a^+ a + \frac{1}{2} id \right).$$

(2) Zeige, daß

$$[a, a^+] = id.$$

(3) Bestimme die normierte Lösung  $\varphi_0(x)$  der Gleichung

$$a\varphi_0 = 0.$$

(4) Zeige (vgl. A2.1):

$$[H_{\text{op}}, a^+] = \hbar\omega a^+.$$

(5) Berechne

$$H_{\text{op}}(a^+)^n \varphi_0.$$

(6) Sei

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} t H_{\text{op}}}.$$

Setze

$$\varphi_n = (a^+)^n \varphi_0$$

und zeige, daß

$$\psi_n(t, x) = (U(t)\varphi_n)(x)$$

(\*) löst. Ist diese Lösung quadratintegrierbar, d.h.

$$\int |\psi_n(t, x)|^2 dx < \infty \quad ?$$

Es gilt für  $z \in \mathbb{C}$ ,  $y \in \mathbb{R}$

$$e^{-z^2+2zy} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{k!} H_k(y),$$

wobei  $H_k(y)$  ein sog. *Hermite-Polynom* ist (vgl. Vorlesung).

(7) Zeige

$$H_k(y) = (-1)^k e^{y^2} \frac{d^k}{dy^k} e^{-y^2}.$$

(8) Zeige (mit  $y = \lambda x$ ):

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2}^n} e^{-\frac{1}{2}\lambda^2 x^2} H_n(\lambda x).$$

### H3.1 Stationäre Zustände im eindimensionalen Kastenpotential

Wir betrachten die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, x) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(t, x) \quad (**)$$

in einer Raumdimension.  $V(x)$  sei ein Kastenpotential:

$$V(x) = \begin{cases} -V_0, & \text{falls } |x| < a \\ 0, & \text{falls } |x| \geq a \end{cases} \quad \text{mit } V_0 > 0.$$

Mit Hilfe des Lösungsansatzes

$$\psi(t, x) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \varphi(x), \quad E \in \mathbb{R}$$

sollen stationäre Lösungen der Gleichung (\*\*) bestimmt werden, d.h. es muß gelten  $\int |\varphi(x)|^2 dx < \infty$ . Zudem verlangen wir, daß  $\varphi(x)$  überall stetig differenzierbar ist.

(1) Zeige unter diesen Voraussetzungen: damit eine solche normierbare, stetig differenzierbare Lösung existiert, muß  $E < 0$  sein und es muß gelten:

$$\varphi(x) = \begin{cases} Ae^{\lambda x}, & \text{falls } x \leq -a \\ Be^{-\lambda x}, & \text{falls } x \geq a \end{cases} \quad \text{mit } \lambda = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m|E|}, \quad A, B \in \mathbb{C}.$$

(2) Zeige, daß für  $|x| < a$  gilt:

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= \alpha e^{\lambda'x} + \beta e^{-\lambda'x}, \quad \alpha, \beta \in \mathbb{C}, \\ \lambda' &= \begin{cases} \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m|E + V_0|}, & \text{falls } E + V_0 < 0 \\ \frac{i}{\hbar} \sqrt{2m|E + V_0|}, & \text{falls } E + V_0 > 0 \end{cases} \end{aligned}$$

(3) Zeige, daß  $\varphi(x)$  genau dann stetig differenzierbar ist, falls gilt:

$$\begin{aligned} Ae^{-\lambda a} &= \alpha e^{-\lambda'a} + \beta e^{\lambda'a} \\ Be^{-\lambda a} &= \alpha e^{\lambda'a} + \beta e^{-\lambda'a} \\ \begin{pmatrix} (1 - \frac{\lambda'}{\lambda}) e^{-\lambda'a} & (1 + \frac{\lambda'}{\lambda}) e^{\lambda'a} \\ (1 + \frac{\lambda'}{\lambda}) e^{\lambda'a} & (1 - \frac{\lambda'}{\lambda}) e^{-\lambda'a} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} &= 0. \end{aligned}$$

Schließe hieraus, daß die Determinante der obigen  $2 \times 2$ -Matrix verschwinden muß, damit überhaupt eine nichttriviale Lösung vorliegt.

(4) Leite hieraus eine Gleichung für  $E$  ab und zeige, daß  $E + V_0 > 0$  sein muß sowie nur für endlich viele Werte von  $E$  eine Lösung existiert.

(5) Gib schließlich die vollständige Lösung an, indem  $A$ ,  $B$  und  $\beta$  durch  $\alpha$  ausgedrückt werden. Wer möchte, kann auch die Norm der Wellenfunktion berechnen.

(6) Für welche Lösungen hat man eine definierte Parität, d.h. wann gilt

$$\varphi(-x) = \varphi(x) \quad \text{bzw.} \quad \varphi(x) = -\varphi(-x)?$$

(7) Welcher Wert von  $E$  wurde bislang nicht diskutiert?

(8) Welche Lösung erhält man für das  $E$  aus (7)?  
Wiederhole hierfür (2)–(6).

#### A4.1 Der eindimensionale Tunneleffekt

Betrachte eine eindimensionale rechteckige Potentialbarriere, d.h.

$$V(x) = \begin{cases} 0, & |x| \geq a \\ V_0, & |x| < a \end{cases} \quad \text{mit } V_0 > 0.$$

(1) Löse die Schrödingergleichung mit dem Separationsansatz  $\psi(t, x) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \varphi(x)$ ,  $E \in \mathbb{R}$ . Zeige, daß die Lösung folgende Form hat (es sei  $E < V_0$ ):

$$\varphi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x \leq a \\ Ce^{-\kappa x} + De^{\kappa x}, & |x| < a \\ Fe^{ikx} + Ge^{-ikx}, & x \geq a \end{cases} \quad \text{mit } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}.$$

- (2) Wie in H3.1 wird  $\varphi(x)$  als stetig differenzierbar angenommen. Zeige, daß diese Annahme auf die folgenden linearen Gleichungssysteme führt:

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = M(a) \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = M(-a) \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}$$

mit 
$$M(a) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \left(1 + \frac{i\kappa}{k}\right) e^{\kappa a + ika} & \left(1 - \frac{i\kappa}{k}\right) e^{-\kappa a + ika} \\ \left(1 - \frac{i\kappa}{k}\right) e^{\kappa a - ika} & \left(1 + \frac{i\kappa}{k}\right) e^{-\kappa a - ika} \end{pmatrix}.$$

- (3) Folgere aus (2) folgende Beziehung, wobei  $\varepsilon = \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}$  und  $\eta = \frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}$ :

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\cosh 2\kappa a + \frac{i\varepsilon}{2} \sinh 2\kappa a) e^{2ika} & \frac{i\eta}{2} \sinh 2\kappa a \\ -\frac{i\eta}{2} \sinh 2\kappa a & (\cosh 2\kappa a - \frac{i\varepsilon}{2} \sinh 2\kappa a) e^{-2ika} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix}$$

- (4) Speziell laufe ein Teilchen von  $x = -\infty$  ein. Warum ist dann  $G = 0$ ? Wieso bezeichnet man  $T(E) = \frac{F}{A}$  als *Transmissionsamplitude*? Zeige für den *Transmissionskoeffizienten*

$$|T(E)|^2 = \frac{1}{1 + (1 + \frac{\varepsilon^2}{4}) \sinh^2 2\kappa a}.$$

Skizziere  $|T(E)|^2$  und interpretiere das Ergebnis physikalisch.

- (5) Zeige  $|T(E)|^2 + |R(E)|^2 = 1$  und diskutiere diese Identität. Dabei heißt die Größe  $R(E) = \frac{B}{A}$  *Reflektionsamplitude* (warum?) und  $|R(E)|^2$  *Reflektionskoeffizient*.

#### H4.1 "Tunneleffekt mit $E > V_0$

- (1) Für  $E > V_0$  kommt ein Teilchen auch klassisch über den Kasten aus A4.1. Inwieweit ist das Gleichungssystem in A4.1.3 weiterhin gültig? Zeige mit Hilfe dieses Systems und mit den Identitäten  $\cosh ix = \cos x$ ,  $\sinh ix = i \sin x$  für  $x \in \mathbb{R}$ , daß

$$|T(E)|^2 = \frac{4E(E - V_0)}{4E(E - V_0) + V_0^2 \sin^2 \frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)}}.$$

- (2) Skizziere und diskutiere  $|T(E)|^2$  als Funktion von  $\frac{E - V_0}{E_0}$  mit  $E_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$ .

**H4.2** *Tunneleffekt ( $E < V_0$ ) beim kontinuierlichen Potential*

- (1) Zeige für eine breite und hohe Potentialbarriere (d.h.  $\kappa a \gg 1$ ):

$$|T(E)|^2 \approx e^{-\frac{4a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0-E)}}. \quad (*)$$

Nutze  $\sinh x \approx \frac{e^x}{2} \gg 1$  ( $x \gg 1$ ) und vernachlässige  $\ln x$  gegenüber  $\sqrt{x}$  ( $x \gg 0$ ).

- (2) Zerlege für einen kontinuierlichen Potentialberg  $V(x)$  mit  $V(x) = 0$  für  $|x| > a$  das Potential in  $N$  Kästen der gleichen Breite  $\Delta x = \frac{2a}{N}$ . Berechne in der Näherung (\*) für das System der  $N$  Kästen die Transmission  $|T(E)|^2$ . Zeige so

$$|T(E)|^2 \approx e^{-\frac{2}{\hbar} \int_{-a}^a dx \sqrt{2m(V(x)-E)}}.$$

**H4.3** *Matrizendarstellung von Orts- und Impulsoperator*

Die eindimensionalen Oszillatorfunktionen  $\psi_\ell(x)$  sind gegeben durch (vgl. A3.1.8):

$$\psi_\ell(x) = \frac{1}{N_\ell} e^{-\frac{1}{2}\lambda^2 x^2} H_\ell(\lambda x), \quad \text{wobei} \quad \lambda = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}, \quad N_\ell = \sqrt{\frac{2^\ell \ell!}{\lambda}} \sqrt{\pi},$$

mit der Normierung  $N_\ell$ . Sie erfüllen die Orthonormalitätsrelation

$$\langle \psi_\ell, \psi_{\ell'} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \overline{\psi_\ell(x)} \psi_{\ell'}(x) dx = \delta_{\ell\ell'}.$$

Weiter gilt nach A3.1.6 die Identität

$$\begin{aligned} \psi_\ell &= \frac{1}{N_\ell^{\text{alg}}} (a^+)^{\ell} \psi_0, \quad \text{wobei} \quad a\psi_0 = 0, \quad \|\psi_0\| = 1 \quad \text{sowie} \\ a &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda x_{\text{op}} + \frac{i}{\hbar\lambda} p_{\text{op}}) \quad \text{und} \quad a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\lambda x_{\text{op}} - \frac{i}{\hbar\lambda} p_{\text{op}}). \end{aligned}$$

- (1) Zeige mit algebraischen Mitteln (d.h. berechne  $\|(a^+)^n \psi_0\|$ ), daß  $N_\ell^{\text{alg}} = \sqrt{\ell!}$ .

- (2) Berechne die Matrixdarstellung von  $x_{\text{op}}$  und  $p_{\text{op}}$  in dieser Basis, d.h. berechne

$$\langle \psi_\ell, x_{\text{op}} \psi_{\ell'} \rangle \quad \text{und} \quad \langle \psi_\ell, p_{\text{op}} \psi_{\ell'} \rangle.$$

- (3) Warum kann man  $x_{\text{op}}$  und  $p_{\text{op}}$  nicht als endlichdimensionale Matrizen schreiben?

**H4.4** *Teilchen im Kegel*

Für große Zeiten gilt (vgl. Vorlesung) für die Wellenfunktion eines freien Teilchens

$$\psi(x, t) = \left( \frac{1-i}{\sqrt{2}} \right)^3 e^{\frac{imx^2}{2\hbar t}} \left( \frac{m}{\hbar t} \right)^{\frac{3}{2}} (F^{-1}\psi_0) \left( \frac{xm}{\hbar t} \right),$$

wobei  $\psi_0(x) = \psi(x, 0)$  die Wellenfunktion zur Zeit  $t = 0$  ist mit  $\|\psi_0\| = 1$ .

Zeige: ist  $K$  ein Kegel mit Spitze im Koordinatenursprung, so ist die Wahrscheinlichkeit  $P(K, \psi_0)$ , das Teilchen für große Zeiten im Kegel  $K$  zu finden, durch

$$P(K, \psi_0) = \int_K d^3k |(F^{-1}\psi_0)(k)|^2$$

gegeben. Interpretiere dieses Resultat unter Berücksichtigung der Beziehung  $p = \hbar k$ .

# Kapitel 2

## Die Schrödingergleichung im Falle sphärischer Symmetrie

### 2.1 Der sphärisch symmetrische harmonische Oszillator

Im Fall eines sphärischen Oszillatorpotentials gilt  $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$  und wir wissen:

Der HAMILTONoperator  $H_{op}$  mit

$$(H_{op}\varphi)(x) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \frac{m}{2}\omega|x|^2 \right) \varphi(x)$$

hat genau die folgenden Eigenlösungen

$$\varphi(x) = \varphi_{l_1}(\lambda x^1) \varphi_{l_2}(\lambda x^2) \varphi_{l_3}(\lambda x^3) \quad , \quad \lambda = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

mit

$$\varphi_l(y) = e^{-\frac{y^2}{2}} H_l(y)$$

und den zugehörigen Eigenwerten

$$E_{l_1 l_2 l_3} = \hbar\omega \left( l_1 + l_2 + l_3 + \frac{3}{2} \right).$$

Für verschiedene Werte von  $l_1, l_2$  und  $l_3$  kann offenbar der gleiche Eigenwert auftreten, nämlich genau für alle Werte  $l_i$  mit

$$l_1 + l_2 + l_3 = N .$$

Der Eigenwert heißt deshalb entartet und die Zahl der zugehörigen Eigenlösungen ist:

$$\begin{aligned} \sum_{l_1+l_2+l_3=N} 1 &= \sum_{\mu=0}^N \sum_{\nu=0}^{\mu} 1 \\ &= \sum_{\mu=0}^N (\mu + 1) \\ &= \frac{1}{2}(N + 1)(N + 2) . \end{aligned}$$

Die Form von  $\varphi(x)$  lautet explizit

$$\varphi(x) = e^{-\frac{\lambda^2|x|^2}{2}} H_{l_1}(\lambda x^1) H_{l_2}(\lambda x^2) H_{l_3}(\lambda x^3) ,$$

d.h.  $\varphi$  ist ein Polynom multipliziert mit  $e^{-\frac{\lambda^2|x|^2}{2}}$ . Wir werden nun einen anderen Ansatz dieser Form untersuchen, nämlich

$$\psi = e^{-\frac{\lambda^2|x|^2}{2}} f(\lambda^2|x|^2) F ,$$

wobei  $f(u)$  ein Polynom in der Variablen  $u = \lambda^2|x|^2$  und  $F$  ein homogenes Polynom in  $\mathbb{R}^3$  vom Grade  $l$  ist, d.h. es gilt, für alle  $\alpha \in \mathbb{R}$

$$F(\alpha x) = \alpha^l F(x) . \tag{2.1}$$

Außerdem verlangen wir:

$$\Delta F = 0 . \tag{2.2}$$

Unter diesen Behauptungen wollen wir nun beweisen:

- (I) Die Zahl der linear unabhängigen homogenen Polynome mit obigen Eigenschaften ist gleich  $(2l + 1)$ .
- (II) Ist  $N > l$  und  $(N - l) = 2m$  eine gerade Zahl, so gibt es, bis auf eine multiplikative Konstante, genau ein Polynom  $f$ , so daß für

$$\psi = e^{-\frac{\lambda^2|x|^2}{2}} f(\lambda^2|x|^2) F$$

gilt:

$$H_{op}\psi = \hbar\omega \left( N + \frac{3}{2} \right) \psi .$$

(III) Die Zahl  $Z_N$  der linear unabhängigen Funktionen  $\psi$ , die so konstruiert wurden, ist gleich  $\frac{1}{2}(N+1)(N+2)$ , d.h. genau so groß wie die Zahl der zuvor betrachteten Eigenfunktionen  $\varphi$  zum gleichen Eigenwert.

**Bemerkung:** (III) bedeutet, daß wir beim Übergang von den Funktionen  $\varphi$  zu den Funktionen  $\psi$  lediglich von einem Satz linear unabhängiger Polynome zu einem anderen Satz linear unabhängiger Polynome übergehen. Insbesondere bedeutet dies, daß damit auch die Funktionen  $\psi$  eine Basis von  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  liefern! Dieser Punkt wird später das wichtigste Resultat liefern.

Wir liefern nun die Beweise in umgekehrter Reihenfolge:

Zu (III): Falls (I) und (II) gelten, so gilt nach (II) für gerades  $N = 2\kappa$ , daß die Werte von  $l$  gerade sind; d.h.  $l = 2\mu$  und  $0 \leq \mu \leq \kappa$ . Es folgt aus (I)

$$\begin{aligned} Z_N &= \sum_{\mu=0}^{\kappa} (4\mu + 1) \\ &= \kappa + 1 + 4 \frac{\kappa(\kappa + 1)}{2} \\ &= (2\kappa + 1)(\kappa + 1) \\ &= \frac{1}{2}(N + 1)(N + 2) . \end{aligned}$$

Für ungerades  $N$  folgt analog das gleiche Resultat.

Zu (II): Wir müssen  $H_{op}\psi$  berechnen und verlangen, daß

$$H_{op}\psi = \hbar\omega \left( 2n + l + \frac{3}{2} \right) \psi$$

gilt. Aus (2.1) folgt zunächst

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\alpha} F(\alpha x) &= (x \cdot \nabla F)(\alpha x) \\ &= l\alpha^{l-1} F(x) . \end{aligned}$$

Setze  $\alpha = 1$  und es folgt

$$x \cdot \nabla F = lF . \tag{2.3}$$

Mit  $u = \lambda^2 |x|^2$  und

$$\varphi_0(u) = e^{-\frac{u}{2}} f(u)$$

gilt jetzt:

$$\begin{aligned}\Delta\psi(x) &= (\Delta\varphi_0)F + 2\nabla\varphi_0\nabla F + \underbrace{\varphi_0\Delta F}_{=0} \\ &= (\Delta\varphi_0)F + 4\lambda^2\varphi'_0 \cdot (x\nabla F) \text{ , nach (2.3)} \\ &= (\Delta\varphi_0 + 4\lambda^2l\varphi'_0)F \text{ .}\end{aligned}$$

Mit

$$\Delta\varphi_0 = 2\lambda^2 \operatorname{div}(x\varphi'_0) = 6\lambda^2\varphi'_0 + 4\lambda^4|x|^2\varphi''_0$$

ergibt dies

$$\Delta\psi(x) = 4\lambda^2F(x) \left( u\varphi''_0(u) + \left( l + \frac{3}{2} \right) \varphi'_0(u) \right) \text{ , } (u = \lambda^2|x|^2) \text{ .}$$

Wir ersetzen  $\varphi_0$  durch  $e^{-\frac{u}{2}}f(u)$ :

$$\Rightarrow \Delta\psi(x) = 4\lambda^2e^{-\frac{u}{2}}F(x) \left( uf'' - uf' + \frac{1}{4}uf + \left( l + \frac{3}{2} \right) f' - \frac{1}{2} \left( l + \frac{3}{2} \right) f \right) \text{ .}$$

Die Bedingung

$$\begin{aligned}H_{op}\psi &= \left( -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + \frac{m\omega^2}{2}|x|^2\psi \right) \\ &= \hbar\omega \left( 2n + l + \frac{3}{2} \right) \psi\end{aligned}$$

führt jetzt leicht zu der Gleichung

$$uf'' + \left( l + \frac{3}{2} - u \right) f' + nf = 0 \text{ .}$$

Wir suchen eine Polynomlösung

$$f(u) = \sum_{\mu=0}^{\infty} c_{\mu}u^{\mu}$$

und finden

$$\begin{aligned}0 &= \sum_{\mu=0}^{\infty} \left( c_{\mu}u^{\mu-1} \left[ \mu(\mu-1) + \left( l + \frac{3}{2} \right) \mu \right] + c_{\mu}u^{\mu}(n-\mu) \right) \\ &= \sum_{\mu=0}^{\infty} u^{\mu} \left( c_{\mu+1} \left[ \mu(\mu+1) + (\mu+1) \left( l + \frac{3}{2} \right) \right] + c_{\mu}(n-\mu) \right) \\ \Rightarrow c_{\mu+1} &= -c_{\mu}(n-\mu) \left[ \mu(\mu+1) + (\mu+1) \left( l + \frac{3}{2} \right) \right]^{-1} \text{ .}\end{aligned}$$

Offenbar wird  $c_{n+1} = 0$ . Die Reihe bricht wie gewünscht ab, und wir können die Koeffizienten bei willkürlicher Vorgabe von  $c_0$  rekursiv definieren. Wir haben somit (II) bewiesen.

**Bemerkung:** Die oben bestimmte Funktion  $f$  ist eindeutig festgelegt, wenn für  $f(0)$  ein Wert vorgegeben wird. Mit der Konvention

$$f(0) = \frac{\Gamma\left(n + l + \frac{3}{2}\right)}{n! \Gamma\left(l + \frac{3}{2}\right)}$$

ist  $f$  ein sogenanntes LAGUERRESches Polynom und wird mit  $L_n^{(l+\frac{1}{2})}(u)$  bezeichnet.

Nun folgt der Beweis von (I):

Zu bestimmen sind die Polynome  $F(x)$  mit  $F(\alpha x) = \alpha^l F(x)$  ( $x \in \mathbb{R}^3$ ) und  $\Delta F = 0$ . Jedes Polynom können wir in der Form

$$F(w, z) = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} c_{\alpha\beta\gamma} w^\alpha \bar{w}^\beta z^\gamma$$

schreiben, mit der Definition:  $w = x^1 + ix^2$ ,  $z = x^3$ , ( $x = (x^1, x^2, x^3)$ ).

Der LAPLACEoperator  $\Delta$  erhält damit die Form:

$$\Delta = 4 \frac{\partial^2}{\partial w \partial \bar{w}} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} .$$

Für ein homogenes Polynom  $P$  vom Grade  $l$  gilt ferner der allgemeine Ansatz

$$\begin{aligned} P(w, z) = & \sum_{m=0}^l \sum_{\mu=0}^{\lfloor \frac{l-m}{2} \rfloor} w^{m+\mu} \bar{w}^\mu z^{l-m-2\mu} c_{lm\mu} + \\ & + \sum_{m=1}^l \sum_{\mu=0}^{\lfloor \frac{l-m}{2} \rfloor} w^\mu \bar{w}^{m+\mu} z^{l-m-2\mu} c_{l-m\mu} , \end{aligned}$$

wobei  $[a]$  diejenige ganze Zahl  $n$  ist mit  $n \leq a$ .

Mit  $\lambda = e^{i\varphi}$  folgt dann: Ist  $\tilde{P}$  das homogene Polynom mit

$$\tilde{P}(w, z) = P(\lambda w, z) ,$$

so gilt

$$(\Delta \tilde{P})(w, z) = (\Delta P)(\lambda w, z) ,$$

d.h. ist  $\Delta P = 0$ , so gilt dies auch für  $\tilde{P}$ .

Hieraus errechnet sich leicht:

$$\begin{aligned}
 0 &= \Delta \tilde{P}(w, z) \\
 &= \sum_{m=0}^l e^{im\varphi} \Delta \sum_{\mu=0}^{\lfloor \frac{l-m}{2} \rfloor} w^{m+\mu} \bar{w}^{\mu} z^{l-m-2\mu} c_{lm\mu} + \\
 &\quad + \sum_{m=1}^l e^{-im\varphi} \Delta \sum_{\mu=0}^{\lfloor \frac{l-m}{2} \rfloor} w^{\mu} \bar{w}^{m+\mu} z^{l-m-2\mu} c_{l-m\mu},
 \end{aligned}$$

und wir schließen aus der völlig freien Wahl von  $\varphi$ , daß jeder Koeffizient von  $e^{im\varphi}$  selbst verschwinden muß. Für festes  $m$  gilt somit bereits

$$\Delta \sum_{\mu=0}^{\lfloor \frac{l-m}{2} \rfloor} w^{m+\mu} \bar{w}^{\mu} z^{l-m-2\mu} c_{lm\mu} = 0 \quad (2.4)$$

bzw.

$$\Delta \sum_{\mu=0}^{\lfloor \frac{l-m}{2} \rfloor} w^{\mu} \bar{w}^{m+\mu} z^{l-m-2\mu} c_{l-m\mu} = 0 \quad (2.5)$$

Aus (2.4) folgt

$$\begin{aligned}
 0 &= \sum_{\mu=0}^{\lfloor \frac{l-m}{2} \rfloor} \left( w^{m+\mu-1} \bar{w}^{\mu-1} z^{l-m-2\mu} c_{lm\mu} 4\mu(m+\mu) + \right. \\
 &\quad \left. + w^{m+\mu} \bar{w}^{\mu} z^{l-m-2(\mu+1)} c_{lm\mu} (l-m-2\mu)(l-m-2\mu-1) \right) \\
 &= \sum_{\mu=0}^{\lfloor \frac{l-m}{2} \rfloor} w^{m+\mu} \bar{w}^{\mu} z^{l-m-2(\mu+1)} [c_{lm\mu+1} 4(\mu+1)(m+\mu+1) + \\
 &\quad + c_{lm\mu} (l-m-2\mu)(l-m-2\mu-1)]
 \end{aligned}$$

und damit

$$\Rightarrow c_{l,m,\mu+1} = -\frac{1}{4} \frac{(l-m-2\mu)(l-m-2\mu-1)}{(\mu+1)(m+\mu+1)} c_{lm\mu}.$$

Diese Rekursionsformel ergibt

$$\Rightarrow c_{lm\mu} = (-4)^{-\mu} c_{lm} [\mu!(m+\mu)!(l-m-2\mu)!]^{-1},$$

wobei  $c_{lm}$  eine freie Konstante darstellt.

Aus (2.5) ergibt sich offenbar das gleiche Resultat durch Vertauschen von  $w$  und  $\bar{w}$ :

$$c_{l-m\mu} = (-4)^\mu c_{l-m} [\mu!(m+\mu)!(l-m-2\mu)!]^{-1}.$$

Insgesamt haben wir also genau  $2l+1$  homogene Polynome  $F_{lm}$  vom Grad  $l$  mit  $\Delta F_{lm} = 0$  gefunden und sogar die Koeffizienten  $c_{lm\mu}$  dieser Polynome explizit angegeben. Damit ist auch (I) bewiesen.

Wie zu Anfang bemerkt, bilden die Funktionen

$$\psi_{nlm}(x) = e^{-\frac{\lambda^2|x|^2}{2}} L_n^{(l+\frac{1}{2})}(\lambda^2|x|^2) F_{lm}(x)$$

eine neue Basis von  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ . Wir werden sogar zeigen, daß bis auf eine geeignete Normierung eine Orthonormalbasis von  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  vorliegt, d.h. es gilt

$$\langle \psi_{nlm}, \psi_{n'l'm'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} N_{nlm}^2.$$

Überdies gilt, wie bewiesen

$$H_{op} \psi_{nlm} = \hbar\omega \left( 2n + l + \frac{3}{2} \right) \psi_{nlm}.$$

## 2.2 Die Eigenfunktionen des sphärischen Oszillators und ihre Normierung

Die Funktionen  $F_{lm}$  besitzen einige angenehme Eigenschaften bezüglich der Drehimpulsoperatoren  $L_k$ . Diese Operatoren sind durch die Gleichungen

$$L_k = \epsilon_{klm} x_{op}^l p_{op}^m$$

definiert, wobei wir hier und in der Folge über doppelt auftretende Indizes summieren. Es gilt also

$$L_k = -i\hbar \epsilon_{klm} x^l \frac{\partial}{\partial x^m}.$$

Die Drehimpulsoperatoren entstehen aus den klassischen Drehimpulsen durch den in Abschnitt 1. beschriebenen Übergang zu quantenmechanischen Operatoren. Wie in Übung 2. gezeigt wurde, erfüllen sie

$$[L_k, L_m] = i\hbar\epsilon_{kmn}L_n ,$$

und es gilt für  $L^2 = \sum_{i=1}^3 L_i^2$

$$[L^2, L_i] = 0.$$

Zusätzlich finden wir bei Summation über gleiche Indizes:

$$\begin{aligned} L^2 &= -\hbar^2 \epsilon_{ikl} \epsilon_{ik'l'} x^k \frac{\partial}{\partial x^l} x^{k'} \frac{\partial}{\partial x^{l'}} \\ &= -\hbar^2 \left( x^k \frac{\partial}{\partial x^l} x^k \frac{\partial}{\partial x^l} - x^k \frac{\partial}{\partial x^l} x^l \frac{\partial}{\partial x^k} \right) \\ &= -\hbar^2 \left( x^2 \Delta + x \cdot \nabla - 3x \cdot \nabla - x^k x^l \frac{\partial^2}{\partial x^k \partial x^l} \right) \\ &= -\hbar^2 (x^2 \Delta - 2x \cdot \nabla - (x \cdot \nabla)^2 + x \cdot \nabla) \\ &= -\hbar^2 (x^2 \Delta - (x \cdot \nabla)^2 - x \cdot \nabla) . \end{aligned}$$

Somit gilt

$$L^2 F_{lm} = -\hbar^2 x^2 \Delta F_{lm} + \hbar^2 ((x \cdot \nabla)^2 F_{lm} + (x \cdot \nabla) F_{lm}) .$$

Aus dem letzten Abschnitt wissen wir, daß

$$\Delta F_{lm} = 0$$

und

$$x \nabla F_{lm} = l F_{lm}$$

gilt. Somit finden wir

$$L^2 F_{lm} = \hbar^2 l(l+1) F_{lm} .$$

Für  $L_3$  gilt ( $x^1 = x, x^2 = y, x^3 = z$ )

$$L_3 = -i\hbar \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) .$$

In den Variablen  $w$  und  $\bar{w}$  hat  $L_3$  die Form:

$$L_3 = \hbar \left( w \frac{\partial}{\partial w} - \bar{w} \frac{\partial}{\partial \bar{w}} \right)$$

und damit

$$L_3 F_{lm} = \hbar \left( w \frac{\partial}{\partial w} - \bar{w} \frac{\partial}{\partial \bar{w}} \right) c_{lm} \sum_{\alpha=0}^{\lfloor \frac{l-m}{2} \rfloor} \frac{1}{(-4)^\alpha \alpha! (\alpha+m)! (l-m-2\alpha)!} w^{\alpha+m} \bar{w}^\alpha z^{l-m-2\alpha},$$

woraus

$$L_3 F_{lm} = m \hbar F_{lm}$$

folgt. Wir können jetzt leicht zeigen, daß die Basisfunktionen des letzten Abschnitts orthogonal sind: Für sie gilt

$$\psi_{nlm}(x) = e^{-\frac{\lambda^2 |x|^2}{2}} L_n^{(l+\frac{1}{2})} (\lambda^2 |x|^2) F_{lm}(x).$$

Für eine **beliebige** Funktion  $f(|x|^2)$  finden wir

$$L_k f(|x|^2) F_{lm}(x) = L_k f(|x|^2) F_{lm} + f(|x|^2) L_k F_{lm}(x).$$

Nun gilt:

$$\begin{aligned} L_k f(|x|^2) &= -i \hbar \epsilon_{klm} x^l \frac{\partial}{\partial x^m} f(|x|^2) \\ &= -i \hbar 2 \epsilon_{klm} x^l x^m f'(|x|^2) \\ &= 0, \end{aligned}$$

d.h.

$$L_k f(|x|^2) F_{lm} = f(|x|^2) L_k F_{lm}$$

und somit

$$\begin{aligned} L^2 f(|x|^2) F_{lm}(x) &= \hbar^2 l(l+1) f(|x|^2) F_{lm}(x) \\ L_3 f(|x|^2) F_{lm} &= \hbar m f(|x|^2) F_{lm} \end{aligned}$$

Die Operatoren  $L_k$ ,  $L^2$  und  $H_{op}$  sind symmetrisch; es gilt deshalb:

$$\begin{aligned} 0 &= \langle L_3 \psi_{nlm}, \psi_{n'l'm'} \rangle - \langle \psi_{nlm}, L_3 \psi_{n'l'm'} \rangle \\ &= \hbar (m - m') \langle \psi_{nlm}, \psi_{n'l'm'} \rangle \\ 0 &= \langle L^2 \psi_{nlm}, \psi_{n'l'm'} \rangle - \langle \psi_{nlm}, L^2 \psi_{n'l'm'} \rangle \\ &= \hbar^2 (l(l+1) - l'(l'+1)) \langle \psi_{nlm}, \psi_{n'l'm'} \rangle \\ 0 &= \langle H_{op} \psi_{nlm}, \psi_{n'l'm'} \rangle - \langle \psi_{nlm}, H_{op} \psi_{n'l'm'} \rangle \\ &= \hbar \omega (2n + l - 2n' - l') \langle \psi_{nlm}, \psi_{n'l'm'} \rangle. \end{aligned}$$

Dies bedeutet

$$\langle \psi_{nlm}, \psi_{n'l'm'} \rangle = 0,$$

es sei denn  $n = n'$ ,  $l = l'$  und  $m = m'$  ist gleichzeitig erfüllt; somit folgt:

$$\langle \psi_{nlm}, \psi_{n'l'm'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} N_{nlm}^2.$$

Die positive Zahl  $N_{nlm}$  muß natürlich noch bestimmt werden; wir wissen aber jetzt bereits, daß die Funktionen  $\psi_{nlm}/N_{nlm}$  eine orthonormale Basis in  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  darstellen. Für die folgenden Überlegungen ist es zweckmäßig, die Konstanten  $c_{lm}$  in den Funktionen  $F_{lm}$  zu spezifizieren.

Wir setzen ( $0 \leq m \leq l$ )

$$\begin{aligned} F_{lm} &= \mathcal{Y}_{lm} \\ &= (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} 2^{-m} [(l+m)!(l-m)!]^{\frac{1}{2}} \cdot \\ &\quad \cdot \sum_{\alpha=0}^{\lfloor \frac{l-m}{2} \rfloor} (-4)^{-\alpha} \frac{w^{m+\alpha} \bar{w}^\alpha z^{l-m-2\alpha}}{\alpha!(\alpha+m)!(l-m-2\alpha)!} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} F_{l,-m} &= \mathcal{Y}_{l,-m} \\ &= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} 2^{-m} [(l+m)!(l-m)!]^{\frac{1}{2}} \cdot \\ &\quad \cdot \sum_{\alpha=0}^{\lfloor \frac{l-m}{2} \rfloor} (-4)^{-\alpha} \frac{\bar{w}^{m+\alpha} w^\alpha z^{l-m-2\alpha}}{\alpha!(\alpha+m)!(l-m-2\alpha)!}. \end{aligned}$$

Damit gilt

$$F_{l,-m} = (-1)^m \overline{\mathcal{Y}_{lm}}.$$

Die so vollständig definierten homogenen Polynome werden in der englischen Literatur „solid spherical harmonics“ genannt, in der deutschen Literatur heißen sie Kugelfunktionen. Sie haben sehr angenehme Eigenschaften:

(a) Für die Operatoren  $L_{\pm} = L_1 \pm iL_2$  gilt (Vergleiche Übung 5.):

$$L_- \mathcal{Y}_{lm} = \hbar [l(l+1) - m(m-1)]^{\frac{1}{2}} \mathcal{Y}_{l,m-1}$$

(b) Es ist

$$\begin{aligned} L_+L_- &= L_1^2 + L_2^2 - i[L_1, L_2] \\ &= L^2 - L_3^2 + \hbar L_3 . \end{aligned}$$

Hieraus folgt für

$$\psi_{nlm}(x) = e^{-\frac{\lambda^2|x|^2}{2}} L_n^{(l+\frac{1}{2})}(\lambda^2|x|^2) \mathcal{Y}_{lm}(x)$$

die Gleichung:

$$\begin{aligned} L_- \psi_{nlm}(x) &= e^{-\frac{\lambda^2|x|^2}{2}} L_n^{(l+\frac{1}{2})}(\lambda^2|x|^2) (L_- \mathcal{Y}_{lm})(x) \\ &= \hbar [l(l+1) - m(m-1)]^{\frac{1}{2}} \psi_{nl, m-1} , \end{aligned}$$

sowie

$$\begin{aligned} L_+L_- \psi_{nlm}(x) &= e^{-\frac{\lambda^2|x|^2}{2}} L_n^{(l+\frac{1}{2})}(\lambda^2|x|^2) (L_+L_- \mathcal{Y}_{lm})(x) \\ &= \hbar^2 [l(l+1) - m(m-1)] \psi_{nlm} . \end{aligned}$$

Weil die Operatoren  $L_k$  symmetrisch sind, gilt

$$\begin{aligned} \hbar^2 [l(l+1) - m(m-1)] \langle \psi_{nlm}, \psi_{nlm} \rangle &= \langle \psi_{nlm}, L_+L_- \psi_{nlm} \rangle \\ &= \langle L_- \psi_{nlm}, L_- \psi_{nlm} \rangle \\ &= \langle \psi_{nl, m-1}, \psi_{nl, m-1} \rangle \cdot \\ &\quad \cdot \hbar^2 [l(l+1) - m(m-1)] \\ \Rightarrow \langle \psi_{nlm}, \psi_{nlm} \rangle &= \langle \psi_{nl, m-1}, \psi_{nl, m-1} \rangle \\ &= \langle \psi_{nl}, \psi_{nl} \rangle . \end{aligned}$$

Um dieses Skalarprodukt auszurechnen, benutzt man am besten Polarkoordinaten und beachtet

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_l &= (-1)^l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \frac{(2l!)^{\frac{1}{2}}}{l!} (x+iy)^l \\ &= c_l r^l e^{il\varphi} (\sin \theta)^l \end{aligned}$$

mit

$$c_l = (-1)^l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \frac{(2l!)^{\frac{1}{2}}}{l!}$$

folgt

$$\psi_{nl} = c_l e^{-\frac{\lambda^2 r^2}{2}} L_n^{(l+\frac{1}{2})}(\lambda^2 r^2) (\sin \theta)^l e^{il\varphi}$$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \langle \psi_{nl}, \psi_{nl} \rangle &= \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi c_l^2 e^{-\lambda^2 r^2} \left( L_n^{(l+\frac{1}{2})}(\lambda^2 r^2) \right)^2 (\sin \theta)^{2l} r^{2l} \\
 &= \left[ \int_0^\infty dr r^{2(l+1)} e^{-\lambda^2 r^2} \left( L_n^{(l+\frac{1}{2})}(\lambda^2 r^2) \right)^2 \right] 2\pi c_l^2 \int_0^\pi (\sin \theta)^{2l+1} d\theta .
 \end{aligned}$$

Die auftretenden Integrale sind alle bekannt:

$$\begin{aligned}
 \int_0^\infty dr r^{2(l+1)} e^{-\lambda^2 r^2} \left( L_n^{(l+\frac{1}{2})}(\lambda^2 r^2) \right)^2 &= \frac{1}{2} \lambda^{-2l-3} \int_0^\infty dx x^{l+\frac{1}{2}} e^{-x} \left( L_n^{(l+\frac{1}{2})}(x) \right)^2 \\
 &= \lambda^{-2l-3} \frac{\Gamma(l + \frac{3}{2} + n)}{n!} \frac{1}{2}
 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
 \int_0^\pi (\sin \theta)^{2l+1} d\theta &= \frac{2(l!)^2}{(2l+1)!} \\
 &= \frac{1}{2\pi c_l^2} .
 \end{aligned}$$

Wir finden somit

$$\langle \psi_{nl}, \psi_{nl} \rangle = \lambda^{-2l-3} \frac{\Gamma(l + \frac{3}{2} + n)}{n!} \frac{1}{2}$$

und damit endgültig

$$\langle \psi_{nlm}, \psi_{n'l'm'} \rangle = \delta_{ll'} \delta_{nn'} \delta_{mm'} \lambda^{-2l-3} \frac{\Gamma(l + \frac{3}{2} + n)}{2n!} .$$

## 2.3 Die Kugelflächenfunktionen

Die homogenen Polynome  $\mathcal{Y}_{lm}(x)$  lassen sich offenbar wie folgt schreiben ( $x_0 = \frac{x}{r}$ ,  $r = |x|$ ):

$$\begin{aligned}
 \mathcal{Y}_{lm}(x) &= \mathcal{Y}_{lm}(rx_0) \\
 &= r^l \mathcal{Y}_{lm}(x_0) .
 \end{aligned}$$

Die Funktionen  $\mathcal{Y}_{lm}(x_0)$  sind allein Funktionen der Raumwinkel und werden mit  $Y_{lm}(x_0)$  bezeichnet, um sie besser von den homogenen Polynomen zu unterscheiden. Sie heißen Kugelflächenfunktionen. Wir beweisen nun:

- (a)  $\int dx^0 \overline{Y_{lm}} Y_{l'm'} = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$ , ( $dx^0 = \sin\theta d\theta d\varphi$  Volumenelement der 2-Sphäre).
- (b) Die Funktionen  $Y_{lm}$  bilden eine Orthonormalbasis im Raum aller quadratintegrierbaren Funktionen  $\varphi : S^2 \rightarrow \mathbb{C}$ .

(a) folgt direkt aus dem letzten Abschnitt:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{0lm}, \psi_{0l'm'} \rangle &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} \lambda^{-2l-3} \frac{\Gamma(l + \frac{3}{2})}{2} \\ &= \left[ \int_0^\infty r^2 dr e^{-\lambda^2 r^2} r^{2l} \right] \int dx^0 \overline{Y_{lm}}(x_0) Y_{l'm'} \end{aligned}$$

Der Term in eckigen Klammern ist aber genau gleich  $\lambda^{-2l-3} \frac{\Gamma(l + \frac{3}{2})}{2}$ , wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde.

$$\Rightarrow \int dx^0 \overline{Y_{lm}}(x_0) Y_{lm}(x_0) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} .$$

(b) folgt aus folgender Überlegung:

Sind die Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}$  **keine** Basis der quadratintegrierbaren Funktionen auf  $S^2$ , so gibt es eine Funktion  $\varphi_0 : S^2 \rightarrow \mathbb{C}$  mit

$$\int dx^0 \overline{Y_{lm}}(x_0) \varphi_0(x_0) = 0$$

für alle  $Y_{lm}$ .

Für die quadratintegrierbare Funktion

$$\psi(x) = e^{-\frac{\lambda^2 |x|^2}{2}} \varphi\left(\frac{x}{|x|}\right)$$

gilt dann:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{nlm}, \psi \rangle &= \int_0^\infty r^2 dr r^l e^{-\lambda^2 r^2} L_n^{(l+\frac{1}{2})}(\lambda^2 r^2) \int dx^0 \overline{Y_{lm}}(x_0) \varphi(x_0) \\ &= 0 \end{aligned}$$

für alle  $n, l$  und  $m$ . Da die  $\psi_{nlm}$  eine Basis in  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  bilden, muß  $\psi(x) = 0$  sein, was offensichtlich ein Widerspruch ist.

Wie im letzten Abschnitt gezeigt, gilt für jede Funktion  $f(r)$ :

$$L_k f(r) \mathcal{Y}_{lm} = f(r) L_k \mathcal{Y}_{lm} ,$$

sowie

$$\begin{aligned} L^2 \mathcal{Y}_{lm} &= \hbar^2 l(l+1) \mathcal{Y}_{lm} , \\ L_3 \mathcal{Y}_{lm} &= \hbar m \mathcal{Y}_{lm} . \end{aligned}$$

Mit  $f(r) = r^{-l}$  schließen wir somit aus diesen Formeln:

$$\begin{aligned} L^2 Y_{lm} &= L^2 r^{-l} \mathcal{Y}_{lm} \\ &= r^{-l} L^2 \mathcal{Y}_{lm} \\ &= \hbar^2 r^{-l} l(l+1) \mathcal{Y}_{lm} \end{aligned}$$

und damit

$$L^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm} .$$

Analog folgt

$$L_3 Y_{lm} = \hbar m Y_{lm} .$$

Der letzte Abschnitt liefert überdies das Resultat:

$$Y_{l-m} = (-1)^m \overline{Y_{lm}} .$$

## 2.4 Die Zerlegung von $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ in Eigenräume von $L^2$ und $L_3$

Mit Hilfe der Kugelflächenfunktionen können wir unsere Basisfunktionen wie folgt schreiben:

$$\psi_{nlm} = f_{nl}(r) Y_{lm}(x_0) ,$$

wobei  $f_{nl}$  durch

$$f_{nl} = r^l e^{-\frac{\lambda^2 r^2}{2}} L_n^{(l+\frac{1}{2})} (\lambda^2 r^2) \frac{1}{N_{nl}}$$

definiert ist und wir den Normierungsfaktor

$$N_{nl} = \frac{\lambda^{-2l-3} \Gamma(l + \frac{3}{2} + n)}{2n!}$$

jetzt so eingeführt haben, daß

$$\langle \psi_{nlm}, \psi_{nlm} \rangle = \int_0^\infty r^2 dr (f_{nl}(r))^2 = 1$$

gilt. Sei nun  $\psi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ . Es folgt ( $c_{nlm} \in \mathbb{C}$ )

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \sum_{nlm} c_{nlm} \psi_{nlm}(x) \\ &= \sum_{lm} \psi_{lm}(r) Y_{lm}(x_0) \end{aligned}$$

mit

$$\psi_{lm}(r) = \sum_n c_{nlm} f_{nl}(r) .$$

Für die Funktionen

$$\widehat{\psi}_{lm}(x) = \psi_{lm}(r) Y_{lm}$$

gilt offenbar

$$\langle \widehat{\psi}_{lm}, \widehat{\psi}_{l'm'} \rangle = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \int r^2 dr \overline{\psi_{lm}(r)} \psi_{lm}(r) .$$

Wir haben somit eine orthogonale Zerlegung von  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  in Teilräume  $V_{lm}$  gefunden mit

$$\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3) = \oplus_{lm} V_{lm}$$

und für jede Funktion  $\widehat{\psi} \in V_{lm}$  gilt

$$\widehat{\psi}(x) = \varphi(r) Y_{lm} .$$

Für eine zweite Funktion  $\widehat{\psi}' \in V_{lm}$  mit

$$\widehat{\psi}'(x) = \varphi'(r) Y_{lm}$$

finden wir sofort

$$\langle \widehat{\psi}, \widehat{\psi}' \rangle = \int dr r^2 \overline{\varphi(r)} \varphi'(r) .$$

Weiter sehen wir, daß alle Funktionen  $\widehat{\psi}$  aus dem Raum  $V_{lm}$  die Eigenschaften

$$\begin{aligned} L^2 \widehat{\psi} &= \hbar^2 l(l+1) \widehat{\psi} \\ L_3 \widehat{\psi} &= \hbar m \widehat{\psi} \end{aligned}$$

besitzen, also genau aus den Eigenfunktionen von  $L^2$  und  $L_3$  mit den Eigenwerten  $\hbar^2 l(l+1)$  bzw.  $\hbar m$  bestehen.

Wir betrachten nun einen HAMILTONoperator mit einem sphärisch symmetrischen Potential  $V(r)$ :

$$H_{op} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) .$$

Wir wollen die zuvor erzielten Ergebnisse dafür benutzen, die Eigenfunktionen von  $H_{op}$  zu bestimmen. Die zugehörigen Eigenwerte  $E$  müssen reell sein, da  $H_{op}$  symmetrisch ist. In Abschnitt 2.2 haben wir die Formel

$$L^2 = -\hbar^2 (|x|^2 \Delta - (x \cdot \nabla)^2 - x \cdot \nabla)$$

gefunden. Nun gilt  $x \cdot \nabla = r \frac{\partial}{\partial r}$  und somit

$$\begin{aligned} -\hbar^2 \Delta &= -\frac{\hbar^2}{r^2} \left( r \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} L^2 \\ &= -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} L^2 . \end{aligned}$$

Hieraus ersieht man: Ist  $\psi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  eine Eigenfunktion von  $H_{op}$  mit  $H_{op}\psi = E\psi$ , ( $E \in \mathbb{R}$ ) und gilt die Zerlegung

$$\psi = \sum_{lm} \varphi_{lm}(r) Y_{lm} ,$$

so ist

$$H_{op}\psi = \sum_{lm} \widehat{\varphi}_{lm} Y_{lm}$$

mit

$$\widehat{\varphi}_{lm} = \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V(r) \right] \varphi_{lm}(r) ,$$

und es gilt

$$\widehat{\varphi}_{lm} = E \varphi_{lm} .$$

Es gilt also die radiale SCHRÖDINGERgleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] \varphi_{lm}(r) = 0.$$

Zur Bestimmung der Eigenfunktionen von  $H_{op}$  ist also nunmehr nur eine gewöhnliche Differentialgleichung für eine Funktion einer einzigen Variablen  $r$  zu lösen. Diese Lösung muß normierbar sein, d.h. es muß gelten

$$\int dr r^2 |\varphi_{lm}(r)|^2 < \infty.$$

## 2.5 Das quantenmechanische Coulombproblem

Wir betrachten ein System, bestehend aus zwei geladenen Körpern, wobei der eine sehr schwer im Vergleich zu seinem sehr leichten Partner ist. Dessen Masse sei  $m$  und seine Ladung  $q$ . Der schwere Körper trage die Ladung  $Q$  und wir behandeln ihn wegen seiner großen Masse als fest im Koordinatenursprung fixierten Massenpunkt. Die quantenmechanische Beschreibung des leichten Körpers ist durch den HAMILTONoperator

$$H_{op} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{qQ}{r}$$

bestimmt, der das COULOMBpotential  $\frac{qQ}{r}$  enthält, das durch die Ladung des schweren Körpers erzeugt wird. Ein solches System liegt in der Natur in guter Näherung in Form der Teilchenpaare Elektron-Proton, Elektron-Atomkern, aber auch im Paar Elektron-Antiproton vor. Um die Eigenfunktionen von  $H_{op}$  zu bestimmen, haben wir nach den Ergebnissen des letzten Abschnitts die radiale SCHRÖDINGERgleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + \frac{qQ}{r} - E \right] \varphi(r) = 0$$

zu lösen.

Wir machen den Ansatz

$$\varphi(r) = r^l e^{-u} g(2u)$$

mit  $u = \lambda r$  und  $\lambda^2 = -\frac{2Em}{\hbar^2}$  und finden, ( $z = 2u$ ),

$$zg''(z) + (2(l+1) - z)g'(z) - (l+1 + \gamma)g(z) = 0 \quad (2.6)$$

mit  $\gamma = \frac{mqQ}{\hbar^2\lambda}$ .

Die letzte Gleichung ist ein Spezialfall der sogenannten KUMMERgleichung

$$zg''(z) + (b - z)g'(z) - ag(z) = 0 \quad (2.7)$$

für  $b = 2(l + 1)$  und  $a = l + 1 + \gamma$ . Für beliebige komplexe Zahlen  $a, b, z$ , mit  $b \neq -k$ , ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ), ist die Reihe

$$M(a, b, z) = 1 + \frac{a}{b} \frac{z}{1!} + \frac{a(a+1)}{b(b+1)} \frac{z^2}{2!} + \frac{a(a+1)(a+2)}{b(b+1)(b+2)} \frac{z^3}{3!} + \dots$$

konvergent und stellt eine Lösung von (2.7) dar. Für  $a = -n$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ) ist  $M(-n, b, z)$  ein Polynom vom Grade  $n$  in  $z$ , da die Reihe nach der  $n$ -ten Potenz in  $z$  offenbar abbricht. In unserem Spezialfall ist  $b = 2(l + 1)$  und  $a = l + 1 + \gamma$ . Der Fall  $a = -n$  tritt also genau dann ein, wenn  $\gamma = -n - l - 1$  gilt. Aus der Definition von  $\lambda$  folgt:

$$\lambda = \sqrt{\left| \frac{E2m}{\hbar^2} \right|}, \text{ falls } E < 0, \text{ und}$$

$$\lambda = i\sqrt{\frac{E2m}{\hbar^2}}, \text{ falls } E \geq 0.$$

Wir sehen also, daß der Fall  $a = -n$  nur auftritt, falls  $E < 0$  ist. Weiterhin ist dann

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{mqQ}{\hbar^2\lambda} \\ &= \frac{qQ\sqrt{m}}{\hbar\sqrt{2|E|}}. \end{aligned}$$

Hieraus finden wir sofort, daß der oben diskutierte Polynomfall genau dann auftritt, falls zusätzlich

$$qQ < 0$$

und

$$E = -\frac{mq^2Q^2}{2(n+l+1)^2\hbar^2}$$

gilt. Die entsprechende Lösung der radialen SCHRÖDINGERgleichung lautet dann

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= r^l e^{-\lambda r} M(-n, 2(l+1), 2\lambda r), \\ \lambda &= \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \\ E &= -\frac{mq^2Q^2}{2(n+l+1)^2\hbar^2}, \quad qQ < 0. \end{aligned}$$

Die Funktion  $M(-n, 2(l+1), 2\lambda r)$  ist wieder ein sogenanntes LAGUERRESches Polynom  $L_n^{(2l+1)}(2\lambda r)$ . Präziser ausgedrückt gilt in der Standardbezeichnung für LAGUERRESche Polynome

$$M(-n, 2(l+1), 2\lambda r) = \frac{n!(2l+1)!}{(2l+n+1)!} L_n^{(2l+1)}(2\lambda r) .$$

Offenbar ist

$$\int dr r^2 |\varphi(r)|^2 < \infty$$

und damit  $\varphi(r)Y_{lm}(x_0)$  eine quadratintegrierbare Funktion auf  $\mathbb{R}^3$ . Für das Elektron-Proton-System sagen wir also eine Reihe von Eigenzuständen der Energie voraus mit der Energieformel ( $-e$  Ladung des Elektrons,  $+e$  Ladung des Protons,  $m$  Elektronmasse)

$$E = -\frac{me^4}{2(n+l+1)^2\hbar^2} .$$

Physikalisch können wir die Zustände mit den Eigenzuständen des Wasserstoffatoms identifizieren, in denen das Elektron an das Proton gebunden ist. Führt man die relativistische Ruheenergie  $mc^2$  ein, so läßt sich  $E$  auch in der Form

$$E = -\frac{mc^2\alpha^2}{2(n+l+1)^2}$$

schreiben, wobei  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$  die SOMMERFELDSche Feinstrukturkonstante ist. Diese Konstante ist eine dimensionslose Zahl:

$$\alpha \approx \frac{1}{137,036}$$

und charakteristisch für die Stärke elektromagnetischer Wechselwirkungen generell. Analoge Bindungszustände finden wir auch für das System Elektron-Atomkern mit der Kernladung  $Ze$ . In diesem Fall ist  $E$  zusätzlich mit  $Z^2$  zu multiplizieren, um die entsprechenden Energiewerte zu erhalten. Es stellt sich nun die Frage, ob wir so tatsächlich alle Energieeigenwerte bestimmt haben. Für  $E < 0$  und  $qQ < 0$  verhält sich die Funktion  $M(l+1+\gamma, 2(l+1), 2\lambda r)$  für  $r \rightarrow \infty$  wie

$$M(l+1+\gamma, 2(l+1), 2\lambda r) \propto \frac{\Gamma(2(l+1))}{\Gamma(l+1+\gamma)} e^{2\lambda r} (2\lambda r)^{\gamma-l-1} \left(1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r}\right)\right) ,$$

wenn  $E$  kein Eigenwert ist, und demzufolge  $M$  kein Polynom darstellt. Die Radialfunktion  $\varphi$  verhält sich somit wie

$$\varphi(r) \propto \frac{\Gamma(2(l+1))}{\Gamma(l+1+\gamma)} e^{\lambda r} (\lambda r)^{\gamma-1} \left(1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r}\right)\right) (2\lambda)^{-l},$$

falls  $r$  gegen unendlich strebt und ist nicht mehr quadratintegrierbar wegen des exponentiellen Wachstums bei großen Werten von  $r$  (Vergleiche Übung 6.). Die KUMMERfunktion  $M(a, b, z)$  allein liefert uns damit keine weiteren Eigenzustände mehr. Allerdings besitzt die KUMMERgleichung noch eine zweite linear unabhängige Lösung. Diese Lösung verhält sich für  $r \rightarrow 0$  wie  $r^{-(l+1)}$  und ist deshalb bei  $r = 0$  nicht quadratintegrierbar. Sie kann also niemals zu normierbaren Eigenfunktionen führen. Wir gehen auf diese Lösung nicht weiter ein und werden im nächsten Abschnitt ein Resultat beweisen, das viel aussagekräftiger ist und die Diskussion dieser Funktion vollkommen überflüssig macht.

## 2.6 Die Vollständigkeit der Coulombwellenfunktionen

In der Folge betrachten wir die Eigenfunktionen

$$\varphi(E, r) = r^l e^{-\lambda r} M\left(l+1 + \frac{\alpha}{\lambda}, 2(l+1), 2\lambda r\right)$$

für  $E < 0$ ,  $E = \frac{mq^2 Q^2}{2\hbar^2(n+l+1)^2}$  und  $\lambda = \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}$ , sowie  $\alpha = \frac{mqQ}{\hbar^2} < 0$  (d.h.  $\gamma = \frac{\alpha}{\lambda}$ ). In diesem Fall ist  $-n = l+1 + \frac{\alpha}{\lambda}$ . Zusätzlich betrachten wir noch die Funktionen

$$\widehat{\varphi}(\lambda, r) = r^l e^{-i\lambda r} M\left(l+1 + \frac{\alpha}{i\lambda}, 2(l+1), 2i\lambda r\right)$$

für  $E > 0$  und  $\lambda = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ . Beide Funktionen sind Eigenfunktionen von  $H_{op}$ , aber nur für die oben aufgeführten diskreten Energieeigenwerte ist  $\varphi(E, r)$  quadratintegrierbar. Für  $E > 0$  gilt, wenn  $r$  gegen unendlich strebt

$$r^l e^{-i\lambda r} M\left(l+1 + \frac{\alpha}{i\lambda}, 2(l+1), 2i\lambda r\right) \propto N(\lambda)^2 \frac{1}{r} \sin\left(\lambda r + \frac{\alpha}{\lambda} \ln(2\lambda r) - \frac{\pi l}{2} + \eta_l\right)$$

mit

$$\eta_l = \arg \Gamma\left(l+1 - i\frac{\alpha}{\lambda}\right)$$

und

$$N(\lambda)^2 = 2(2\lambda)^{-l-1} e^{-\alpha\lambda\frac{\pi}{2}} \frac{(2l+1)!}{|\Gamma(l+1 - i\frac{\alpha}{\lambda})|}.$$

d.h. die Lösungen positiver Energie haben sämtlich Wellencharakter (Vergleiche Übung 6.). Deshalb gilt auch: Ist  $c(\lambda)$  eine  $C^\infty$ -Funktion mit kompaktem Träger im Intervall  $(0, \infty)$  und

$$f(r) = \int d\lambda c(\lambda) r^l e^{-i\lambda r} M\left(l+1 + \frac{\alpha}{i\lambda}, 2(l+1), 2i\lambda r\right),$$

so gilt

$$\int dr r^2 |f(r)|^2 < \infty.$$

Dies bedeutet insbesondere: Durch eine solche Überlagerung wird eine quadratintegrierbare Funktion erzeugt.

Unser Ziel ist, die folgende Tatsache zu beweisen: Jede quadratintegrierbare Funktion  $\psi \in V_{lm} \subset \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  läßt sich in der Form

$$\psi = Y_{lm}(x_0) f(r)$$

schreiben, wobei

$$f(r) = \sum_E c_E \varphi(E, r) + \int d\lambda c(\lambda) \widehat{\varphi}(\lambda, r) \quad (2.8)$$

gilt. Dabei wird mit  $\sum_E$  die Summe über die diskreten Energieeigenwerte bezeichnet, die wir für  $qQ < 0$  bereits gefunden haben. Für  $qQ > 0$  tritt diese Summe nicht auf. Die Funktionen  $f(r)$  erfüllen alle die Ungleichung

$$\int_0^\infty dr r^2 |f(r)|^2 < \infty.$$

Wir betrachten zunächst Funktionen der Form (2.8) mit einer endlichen Summe  $\sum_E$  und einer  $C^\infty$ -Funktion  $c(\lambda)$  mit kompaktem Träger im Intervall  $[0, \infty]$ .

Sei  $\psi(r)$  eine  $C^\infty$ -Funktion mit kompaktem Träger im gleichen Intervall mit

$$\int_0^\infty dr \overline{\psi(r)} f(r) = 0.$$

Hieraus folgt:

$$\int_0^{\infty} dr \overline{\psi(r)} \varphi(E, r) = 0$$

und

$$\int_0^{\infty} dr \overline{\psi(r)} \widehat{\varphi}(\lambda, r) = 0$$

für alle  $E$  und  $\lambda$ . Setzen wir nun

$$F(z) = \int dr \overline{\psi(r)} r^l e^{-zr} M\left(l+1 + \frac{\alpha}{z}, 2(l+1), 2zr\right),$$

so ist  $F(z)$  eine analytische Funktion in der ganzen komplexen Zahlenebene, weil die Reihe, die  $M$  definiert, diese Eigenschaft für jedes feste  $r$  besitzt und die Integration nur über ein endliches Intervall in  $[0, \infty]$  erstreckt werden muß. Für alle  $z = i\lambda$ ,  $\lambda \in \mathbb{R}$  und  $\lambda = \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}}$ , ( $E$  Energieeigenwert), ist, wie oben gefunden, diese analytische Funktion gleich null. Sie muß daher für alle  $z \in \mathbb{C}$  gleich null sein. Wir betrachten nun die Funktion

$$\widehat{F}(z) = \int dr \overline{\psi(r)} r^l e^{-zr} M(l+1, 2(l+1), 2zr)$$

und bemerken (unter Benutzung der gleichen Argumente wie oben):  $\widehat{F}(z)$  ist ebenfalls eine analytische Funktion auf der ganzen komplexen Zahlenebene. Angenommen es gelte  $\widehat{F}(z) \neq 0$ . Dann folgt:  $\frac{F(z)}{\widehat{F}(z)}$  ist eine meromorphe Funktion und

$$\frac{F(z)}{\widehat{F}(z)} = \frac{\int dr \overline{\psi(r)} r^l e^{-zr} M\left(l+1 + \frac{\alpha}{z}, 2(l+1), 2zr\right)}{\int dr \overline{\psi(r)} r^l e^{-zr} M(l+1, 2(l+1), 2zr)}.$$

Für  $z \rightarrow \infty$  gilt offenbar  $\frac{F(z)}{\widehat{F}(z)} = 1$ . Dies ist ein Widerspruch zu  $F(z) = 0$  für alle  $z$ . Wir schließen hieraus:  $\widehat{F}(z) = 0$  für alle  $z \in \mathbb{C}$ . In der Definition von  $\widehat{F}(z)$  taucht die KUMMERfunktion  $M(l+1, 2(l+1), 2zr)$  auf. Formal entsteht sie, indem die Ladungen im COULOMBfall gleich null gesetzt werden. Speziell für  $u = ik$  ( $k \in \mathbb{R}$ ),  $k > 0$  ist diese Funktion mit den sogenannten sphärischen BESSELFunktionen  $j_n$  verwandt. Präziser gesagt, gilt: für  $k \in \mathbb{R}$ ,  $k > 0$

$$r^l e^{-ikr} M(l+1, 2(l+1), 2ikr) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{k}{2}\right)^l j_l(kr).$$

(Vergleiche Übung 7.)

Aus  $F(z) = 0$  für alle  $z \in \mathbb{C}$  folgt damit für  $z = ik$  und alle  $k > 0$

$$\int_0^\infty dr \overline{\psi(r)} j_l(kr) = 0. \quad (2.9)$$

Hieraus wollen wir ableiten, daß  $\psi(r)$  identisch null ist. Dazu braucht man die folgende Identität für alle  $x, y \in \mathbb{R}^3$ :

$$e^{i\langle y, x \rangle} = 4\pi \sum_{lm} i^l j_l(|x||y|) Y_{lm}(y_0) \overline{Y_{lm}(x_0)}.$$

(Vergleiche Übung 7.)

Sie erlaubt uns, die FOURIERtransformierte einer Funktion  $\chi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}$  der Form

$$\chi(x) = \widehat{\chi}(r) Y_{l'm'}(x_0)$$

auszurechnen: Mit Polarkoordinaten gilt

$$\begin{aligned} F\chi(y) &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int d^3x e^{i\langle y, x \rangle} \chi(x) \\ &= \sum_{lm} \frac{4\pi}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int r^2 dr i^l j_l(r|y|) \widehat{\chi}(r) \int dx^0 Y_{lm}(y_0) \overline{Y_{lm}(x_0)} Y_{l'm'}(x_0) \\ &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}} Y_{l'm'}(y_0) i^{l'} \int r^2 dr j_l(|y|r) \widehat{\chi}(r). \end{aligned}$$

Hieraus schließen wir ( $|y| = k$ )

$$\widehat{\chi}(r) = 0 \Leftrightarrow F\chi = 0 \quad (2.10)$$

$$\Leftrightarrow \int r^2 dr j_l(kr) \widehat{\chi}(r) = 0, \text{ für alle } k > 0. \quad (2.11)$$

Setzen wir in (2.9)  $\overline{\psi(r)} = r^2 \widehat{\chi}(r)$ , so sehen wir, daß in der Tat  $\psi(r) = 0$  für alle  $r$  gelten muß. Dies bedeutet aber nun zusammengefaßt:

Aus der Tatsache, daß  $\psi(r)$  die Bedingung

$$\int_0^\infty dr \overline{\psi(r)} f(r) = 0$$

für alle Funktionen erfüllt, die die Form

$$f = \sum_E c_E \varphi(E, r) + \int d\lambda c(\lambda) \widehat{\varphi}(\lambda, r)$$

haben ( $\sum_E$  unendliche Summe über Eigenzustände,  $c(\lambda)$   $C^\infty$ -Funktion mit kompaktem Träger in  $[0, \infty]$ ), folgt:

$$\psi(r) = 0 .$$

(Zunächst haben wir dies allerdings nur für  $C^\infty$ -Funktionen  $\psi$  mit kompaktem Träger in  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  bewiesen!)

Wir betrachten nun die Funktionen  $\hat{f} \in V_{lm}$  mit

$$\hat{f}(x) = f(r)Y_{lm} ,$$

wobei  $f$  wie oben definiert ist und behaupten: Dieser Funktionenraum ist dicht in  $V_{lm}$ . Zu zeigen ist: falls für  $\hat{g} \in V_{lm}$

$$\langle \hat{g}, \hat{f} \rangle = 0$$

für alle  $\hat{f}$ , so ist  $\hat{g} = 0$ . Nun ist

$$\hat{g}(x) = g(r)Y_{lm}$$

und

$$\|\hat{g}\|^2 = \int_0^\infty dr r^2 |g(r)|^2 .$$

Jede solche Funktion  $g(r)$  kann beliebig gut durch eine  $C^\infty$ -Funktion mit kompaktem Träger im Intervall  $(0, \infty)$  approximiert werden. O.B.d.A. können wir daher annehmen, daß  $g(r)$  diese zusätzliche Eigenschaft hat. Unter dieser Annahme gilt aber:

$$\begin{aligned} \langle \hat{g}, \hat{f} \rangle &= 0 \text{ für alle } \hat{f} \\ \Leftrightarrow \int_0^\infty dr r^2 \overline{g(r)} f(r) &= 0 \text{ für alle } f \\ \Leftrightarrow r^2 g(r) &= 0 . \end{aligned}$$

Es folgt somit die Behauptung. Die unmittelbare Konsequenz ist: Jede Funktion  $\psi \in V_{lm}$  hat die Form

$$\psi(x) = \varphi(r)Y_{lm}$$

mit

$$\varphi(r) = \sum_E c_E \varphi(E, r) + \int d\lambda c(\lambda) \hat{\varphi}(\lambda, r) ,$$

d.h. eine solche Funktion läßt sich stets als Überlagerung von „COULOMBwellen“  $\widehat{\varphi}(\lambda, r)$  und Eigenzuständen  $\varphi(E, r)$  schreiben. In völliger Analogie zur Konstruktion der zeitabhängigen Lösungen der SCHRÖDINGERgleichung im Fall der freien SCHRÖDINGERgleichung und der Lösungen im Oszillatorpotential finden wir zusätzlich: Die zeitabhängigen Lösungen des COULOMBproblems haben sämtlich die Form

$$\psi(x, t) = \varphi(r, t)Y_{lm}$$

mit

$$\varphi(r, t) = \sum_E c_E \varphi(E, r) e^{-i\frac{tE}{\hbar}} + \int_0^\infty c(\lambda) \widehat{\varphi}(\lambda, r) e^{-i\frac{\hbar\lambda^2 t}{2m}} d\lambda .$$

Das Auftreten der zusätzlichen Lösungen mit Wellencharakter können wir physikalisch leicht interpretieren, wenn wir uns an die klassischen Bahnkurven des COULOMBproblems erinnern: Sie sind sämtlich Kegelschnitte, und eine gebundene Bewegung liegt für Energien kleiner null, und  $qQ < 0$ , vor. Die gebundenen Bewegungen stellen geometrisch Ellipsen und Kreise dar. Quantenmechanisch erhalten wir stattdessen stehende Wellen (d.h. normierbare Eigenfunktionen) mit quantisierten Energiewerten kleiner null. Zusätzlich treten klassische Bahnkurven in Form von Parabeln und Hyperbeln hinzu. Solche Bahnkurven laufen für große Zeiten ins Unendliche; quantenmechanisch entsprechen diese Kurven offenbar unseren Wellenlösungen.

## 2.7 Übungsaufgaben

In der Mathematik wird eine *reelle Liealgebra*  $A$  wie folgt definiert:

- (1)  $A$  ist ein reeller Vektorraum.
- (2) Es gibt eine schiefe (d.h.  $[a, b] = -[b, a]$ ) bilineare Abbildung  $[\cdot, \cdot] : A \times A \rightarrow A$ .
- (3) Für alle  $a, b, c \in A$  erfüllt dieses *Lieprodukt* die *Jacobiidentität*

$$[a, [b, c]] + [b, [c, a]] + [c, [a, b]] = 0.$$

Ist  $V$  ein komplexer Vektorraum und  $L(V)$  die Menge seiner linearen Transformationen, so heißt eine lineare Abbildung  $D : A \rightarrow L(V)$  eine *Darstellung* von  $A$  in  $V$ , falls  $D$  und  $[\cdot, \cdot]$  verträglich sind, d.h. für alle  $a, b \in A$  gilt:

$$D(a)D(b) - D(b)D(a) =: [D(a), D(b)] = D([a, b]).$$

Eine Darstellung  $D$  heißt *irreduzibel*, falls gilt: ist  $V' \subset V$  ein unter  $D$  invarianter Teilraum, d.h.  $D(a)V' \subset V'$  für alle  $a \in A$ , so ist  $V' = 0$  oder  $V' = V$ .

### A5.1 Die Drehimpulsalgebra

- (1) Sei  $A = \mathbb{R}^3$  und  $[\cdot, \cdot]$  das Vektorprodukt. Zeige, daß  $A$  eine Liealgebra ist.
- (2) Betrachte die Drehimpulsoperatoren  $L_k$  aus A2.1 und setze  $D(a) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{k=1}^3 a^k L_k$  für  $a \in \mathbb{R}^3$ . Zeige, daß  $D$  eine Darstellung der Algebra  $A$  in  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  ist.

Definition: Die spezielle Liealgebra  $(\mathbb{R}^3, [\cdot, \cdot])$  heißt *Drehimpulsalgebra*.

### A5.2 Kugelfunktionen und Kugelflächenfunktionen

Die homogenen Polynome  $P(x)$  vom Grad  $\ell$ , wobei  $x \in \mathbb{R}^3$ , erfüllen die Gleichung  $P(\lambda x) = \lambda^\ell P(x)$ . Wir betrachten den Unterraum  $V$  der homogenen Polynome vom Grad  $\ell$  mit der zusätzlichen Eigenschaft  $\Delta P = 0$  für  $P \in V$ . Dieser Unterraum hat die Dimension  $2\ell + 1$  und besitzt als Polynombasis die *Kugelfunktionen* (es ist  $w = x + iy$ ):

$$\mathcal{Y}_{\ell m}(w, \bar{w}, z) = \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi}} \frac{\sqrt{(\ell - m)!(\ell + m)!}}{(-2)^m} \sum_{\alpha=0}^{\lfloor \frac{\ell - m}{2} \rfloor} \frac{w^{m+\alpha} \bar{w}^\alpha z^{\ell - m - 2\alpha}}{(-4)^\alpha \alpha! (m + \alpha)! (\ell - m - 2\alpha)!}.$$

Die Definition gilt nur für  $0 \leq m \leq \ell$ . Für  $-\ell \leq m < 0$  setzt man  $\mathcal{Y}_{\ell m} := (-1)^m \bar{\mathcal{Y}}_{\ell |m|}$ .

- (1) Zeige, daß für beliebiges  $m$  mit  $-\ell \leq m \leq \ell$  folgende Identität gilt:

$$\mathcal{Y}_{\ell m}(w, \bar{w}, z) := \sqrt{\frac{2\ell + 1}{4\pi}} \frac{\sqrt{(\ell - m)!(\ell + m)!}}{i^m} \sum_{\substack{k_1 + k_2 \leq \ell \\ k_1 - k_2 = m}} \frac{w^{k_1} \bar{w}^{k_2} z^{\ell - k_1 - k_2}}{(2i)^{k_1 + k_2} k_1! k_2! (\ell - k_1 - k_2)!}.$$

Die Drehimpulsoperatoren  $L_i$  ändern den Grad nicht. Aus  $[\Delta, L_i] = 0$  folgt, daß durch die  $L_i$  eine *endlichdimensionale* Darstellung der Drehimpulsalgebra in  $V$  gegeben ist.

- (2) Zeige  $L_3 = \hbar (w \frac{\partial}{\partial w} - \bar{w} \frac{\partial}{\partial \bar{w}})$  und folgere daraus  $L_3 \mathcal{Y}_{\ell m} = \hbar m \mathcal{Y}_{\ell m}$ .

- (3) Man definiert  $L_{\pm} = L_1 \pm iL_2$ . Zeige  $L_- = \hbar \left( \bar{w} \frac{\partial}{\partial z} - 2z \frac{\partial}{\partial w} \right)$  und folgere daraus

$$L_- \mathcal{Y}_{\ell m} = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)} \mathcal{Y}_{\ell, m-1}, \quad L_- \mathcal{Y}_{\ell, -\ell} = 0.$$

- (4) Zeige  $L_+ = -\overline{L_-}$  und folgere daraus

$$L_+ \mathcal{Y}_{\ell m} = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m+1)} \mathcal{Y}_{\ell, m+1}, \quad L_+ \mathcal{Y}_{\ell \ell} = 0.$$

- (5) Zeige  $L^2 = L_+ L_- + L_3^2 - \hbar L_3$  (vgl. H5.1.1) und folgere  
 $L^2 \mathcal{Y}_{\ell m} = \hbar^2 \ell(\ell+1) \mathcal{Y}_{\ell m}$ .

- (6) Gib die  $\mathcal{Y}_{\ell m}$  für  $\ell = 0$ ,  $\ell = 1$  und  $\ell = 2$  explizit an.

Bemerkung: Wegen  $\mathcal{Y}_{\ell m}(x) = r^\ell \mathcal{Y}_{\ell m}(x_0)$ , wobei  $x_0 = \frac{x}{r}$ , definiert  $\mathcal{Y}_{\ell m}$  auf der Einheitskugel  $S^2$  eine Funktion  $Y_{\ell m}(x_0)$ . Diese  $Y_{\ell m}$  heißen *Kugelflächenfunktionen* und erfüllen die Orthonormalitätsrelation ( $dx_0 = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$  das Flächenelement auf  $S^2$ ):

$$\int dx_0 \bar{Y}_{\ell m}(x_0) Y_{\ell m'}(x_0) = \delta_{mm'}.$$

### H5.1 Irreduzible Darstellungen der Drehimpulsalgebra

Sei  $V$  ein endlichdimensionaler komplexer Vektorraum mit Skalarprodukt  $\langle \cdot, \cdot \rangle$ . Sei  $D$  eine irreduzible Darstellung der Drehimpulsalgebra in  $V$  mit  $D(a)^+ = -D(a)$  für alle  $a \in \mathbb{R}^3$ , d.h.  $D$  ist antihermitesch. Sei  $e_i$  die Standardbasis in  $\mathbb{R}^3$ . Setze

$$J_3 = iD(e_3), \quad J_{\pm} = iD(e_1) \mp D(e_2), \quad J^2 = -\sum_{k=1}^3 D(e_k)^2.$$

- (1) Zeige, daß die folgenden Kommutatorrelationen gelten:

$$[J_3, J_{\pm}] = \pm J_{\pm}, \quad [J_-, J_+] = -2J_3, \quad [J^2, J_3] = [J^2, J_{\pm}] = 0, \quad J^2 = J_+ J_- + J_3^2 - J_3.$$

- (2) Folgere aus der Irreduzibilität von  $D$ : es gibt ein nichtnegatives, reelles  $\alpha$ , so daß für alle  $v \in V$  gilt:  $J^2 v = \alpha v$ . Wann ist  $\alpha > 0$  und wann  $\alpha = 0$ ?
- (3) Beweise, daß die Eigenwerte von  $J_3$  reell sind. Zeige: ist  $\lambda_0$  der größte Eigenwert von  $J_3$  mit zugehörigen Eigenvektor  $\psi_{\lambda_0}$ , so gilt  $J_+ \psi_{\lambda_0} = 0$ . Zeige  $\lambda_0(\lambda_0 + 1) = \alpha$ .

- (4) Setze  $\psi_n = (J_-)^n \psi_{\lambda_0}$  und zeige  $J_3 \psi_n = (\lambda_0 - n) \psi_n$ .
- (5) Zeige: es gibt ein  $k$  mit  $\psi_{k+1} = J_- \psi_k = 0$  und  $\psi_n \neq 0$  für  $n \leq k$ . Folgere  $k = 2\lambda_0$ .
- (6) Zeige:

$$J_+ J_- \psi_n = \left( \frac{k}{2} \left( \frac{k}{2} + 1 \right) - \left( \frac{k}{2} - n \right) \left( \frac{k}{2} - n - 1 \right) \right) \psi_n.$$

Folgere aus (4), daß die  $\psi_n$  orthogonal sind. Begründe nun mit der Irreduzibilität von  $D$ , daß die Vektoren  $\{\psi_n\}_{n=0,\dots,k}$  eine Basis von  $V$  bilden.

- (7) Verwende nun die üblichen Indizes. Setze dazu  $\lambda_0 = \ell$ , d.h.  $k = 2\ell$ , und definiere für  $m = (-\ell, -\ell + 1, \dots, \ell)$  die Vektoren  $a_m = \frac{\psi_{\ell-m}}{\|\psi_{\ell-m}\|}$ . Zeige  $J_3 a_m = m a_m$  sowie

$$\langle a_m, J_- a_{m+1} \rangle = \langle J_+ a_m, a_{m+1} \rangle = \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m+1)}.$$

Inwieweit ist damit die Normierung der  $\psi_n$  festgelegt?

### A6.1 Konfluente hypergeometrische Funktionen

Setzt man als Radialfunktion des COULOMB-Bindungsproblems

$$\varphi(r) = r^\ell e^{-u} w(2u)$$

an, wobei  $u = \lambda r$ ,  $\lambda^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}$ , so erfüllt  $w$  die *Kummersche Differentialgleichung*

$$u \frac{d^2 w}{du^2} + (b - u) \frac{dw}{du} - aw = 0, \quad (*)$$

wobei  $b = 2(\ell + 1)$ ,  $a = \ell + 1 + \gamma$ ,  $\gamma = \frac{qQm}{\hbar^2 \lambda}$ . Eine Lösung von (\*) ist die *Kummerfunktion*

$$M(a, b, u) = 1 + \frac{a}{b} u + \frac{(a)_2}{2!(b)_2} u^2 + \dots + \frac{(a)_n}{n!(b)_n} u^n + \dots$$

mit  $(a)_n = a(a+1) \dots (a+n-1)$ ,  $(a)_0 = 1$ .  $n$  darf keine negative ganze Zahl sein.

- (1) Beweise folgende Integraldarstellung für  $M$ :

$$M(a, b, u) = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(b-a)\Gamma(a)} \int_0^1 e^{ut} t^{a-1} (1-t)^{b-a-1} dt.$$

(2) Zeige mittels (1) die *Kummertransformation*

$$M(a, b, u) = e^u M(b - a, b, -u).$$

(3) Zeige: ist  $2 - b$  keine negative ganze Zahl, so löst  $u^{1-b} M(1 + a - b, 2 - b, u)$  die Gleichung (\*). Folgere, daß die zweite Lösung von (\*) lautet:

$$U(a, b, u) = \frac{\pi}{\sin \pi b} \left( \frac{M(a, b, u)}{\Gamma(1 + a - b)\Gamma(b)} - u^{1-b} \frac{M(1 + a - b, 2 - b, u)}{\Gamma(a)\Gamma(2 - b)} \right).$$

Wie verhält sich  $U$  für  $u \rightarrow 0$  und was bedeutet das für  $\varphi$ ?

(4) Finde das asymptotische Verhalten von  $M$  für  $|u| \rightarrow \infty$ :

$$M(a, b, u) = \begin{cases} \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)} e^u u^{a-b} (1 + \mathcal{O}(|u|^{-1})), & \operatorname{Re}(u) > 0 \\ \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(b-a)} (-u)^{-a} (1 + \mathcal{O}(|u|^{-1})), & \operatorname{Re}(u) < 0 \end{cases}$$

$U(a, b, u)$  verhält sich für  $|u| \rightarrow \infty$  (mit  $\operatorname{Re}(u) > 0$ ) wie  $u^{-a}(1 + \mathcal{O}(|u|^{-1}))$ .

### H6.1 Algebraische Behandlung des Wasserstoffatoms

(1) In der klassischen Mechanik wurde der Lenzsche Vektor als

$$K_{\text{klassisch}} = \frac{x}{r} + \frac{1}{me^2} L \times p$$

definiert. Zeige, daß die entsprechende quantenmechanische Bildung nicht hermitesch wäre, sondern folgender, symmetrisierter Ausdruck hermitesch ist:

$$K = \frac{x}{r} + \frac{1}{2me^2} (L \times p - p \times L).$$

(2) Definiere dimensionslose Größen:  $r$  in Einheiten des Bohrschen Radius  $r_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ ,  $p$  in  $\frac{\hbar}{r_0}$ ,  $H$  in  $\frac{e^2}{2r_0}$  und  $L$  in  $\hbar$ . Zeige, daß dann  $H = p^2 - \frac{2}{r}$ . Warum ist  $[H, L_i] = 0$ ?

(3) Zeige, daß in diesen neuen Koordinaten gilt:

$$K = \frac{x}{r} + \frac{1}{2} (L \times p - p \times L) = \frac{x}{r} + \frac{i}{2} [L^2, p] = \frac{i}{2} [L^2 - 2r, p].$$

(4) Zeige  $Lp = pL = Lx = xL = 0$  und mit der ersten bzw. zweiten Umrechnung aus (3):

$$LK = KL = 0 \quad \text{bzw.} \quad [L_m, K_n] = i\varepsilon_{mnj} K_j.$$

(5) Zeige

$$K = -p \times L + ip + \frac{x}{r} = -p^2 x + (px)p + \frac{x}{r}.$$

(6) Zeige  $K^2 = H(L^2 + 1) + 1$  mit der ersten Umrechnung aus (5).

(7) Zeige  $[H, K_i] = 0$  mit der zweiten Umrechnung aus (5).

(8) Zeige

$$[K_m, K_n] = -i\varepsilon_{mnj}HL_j = -i\varepsilon_{mnj}L_jH. \quad (**)$$

Tip: Nimm für  $K_m$  und  $K_n$  jeweils die letzte Form in (5) und betrachte  $m \neq n$ . Nutze Symmetrieargumente, um sich weghebende Terme vor dem Auskommutieren zu erkennen. Verwende die Identität

$$[ab, cd] = ac[b, d] + a[b, c]d + c[a, d]b + [a, c]db.$$

(9) Da  $H$  mit  $K$  und  $L$  kommutiert, ändert das Anwenden von  $K$  bzw.  $L$  die Energie nicht. Wir beschränken uns daher auf ein festes  $E$ . Wir betrachten nur  $E < 0$ . (\*\*) enthält noch  $H$ , daher setzt man  $K' = \frac{K}{\sqrt{-E}}$ , womit  $[K'_m, K'_n] = i\varepsilon_{mnj}L_j$ . Definiere

$$I = (L + K')/2, \quad J = (L - K')/2. \quad (\text{I})$$

Zeige

$$[I_m, I_n] = i\varepsilon_{mnj}I_j, \quad [J_m, J_n] = i\varepsilon_{mnj}J_j, \quad [I_m, J_n] = 0. \quad (\text{II})$$

(10) Warum kommutieren  $I^2$  und  $J^2$  mit allen  $I_i$  und  $J_i$ ? Warum sind  $i(i+1)$  bzw.  $j(j+1)$  mit  $2i, 2j \in \mathbb{N}$  die Eigenwerte von  $I^2$  bzw.  $J^2$ ?

(11) Definiere Casimirooperatoren  $C = I^2 + J^2$  und  $C' = I^2 - J^2$ . Zeige  $C = \frac{1}{2}(L^2 + K'^2)$  und  $C' = LK = 0$ . Folgere  $i = j$  und daß  $2i(i+1)$  die Eigenwerte von  $C$  sind.

(12) Folgere aus  $C = \frac{1}{2}(L^2 + K'^2)$  die Energieeigenwerte  $E_i^{-1} = -(2i+1)^2 =: -n^2$ . Zeige, daß der Energiewert  $-\frac{1}{n^2}$  die Entartung  $n^2$  aufweist.

(13) Prüfe nach, daß  $L$  tatsächlich ganzzahlige Eigenwerte hat. Zeige  $\ell < n$ .

Bem: Da unter der Paritätsabbildung ( $r \rightarrow -r$ )  $L$  in  $L$ , aber  $K'$  in  $-K'$  übergeht, können Zustände unterschiedlicher Parität dieselbe Energie haben. Dies ist auch der Fall, denn für festes  $n$  ist  $0 \leq \ell < n$  (mit Parität  $(-1)^\ell$ ) möglich (vgl. (13)).

- (14) Schreibt man  $L_{ij} = x_i p_j - x_j p_i$ , so gilt  $L_x = L_{23}$ ,  $L_y = L_{31}$ ,  $L_z = L_{12}$ . Führe nun eine zusätzliche Koordinate  $x_4$  mit Impuls  $p_4$  ein und setze  $K'_x = L_{14}$ ,  $K'_y = L_{24}$ ,  $K'_z = L_{34}$ . Folgere aus den Kommutatoren der  $x_i$  und  $p_i$  die Vertauschungsrelationen der  $L_i$  und  $K'_i$ . Die  $L_{ij}$  sind genau die Generatoren einer  $SO(4)$ -Algebra.

Bem: Für  $E > 0$  müssen in (I) komplexe Linearkombinationen gebildet werden, damit (II) gilt. Diese Algebra ist die der Lorentzgruppe  $SO(3, 1)$ . Diese Gruppe ist im Gegensatz zu  $SO(4)$  nicht kompakt, daher ist das Energiespektrum kontinuierlich.

nach WOLFGANG PAULI, Zeitschrift für Physik **36** (1926) 336–363

### H7.1 Sphärische Besselfunktionen

Die sphärischen Besselfunktionen  $j_\ell(z)$  sind wie folgt definiert:

$$j_\ell(z) = (-z)^\ell \left( \frac{1}{z} \frac{d}{dz} \right)^\ell \frac{\sin z}{z}.$$

Das Hauptziel dieser Aufgabe ist der Beweis der Identität

$$e^{i\langle x, y \rangle} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} i^\ell j_\ell(|x||y|) \sum_{m=-\ell}^{\ell} \bar{Y}_{\ell m}(x_0) Y_{\ell m}(y_0), \quad (*)$$

was die ebene Welle, d.h. die freie Teilchenbewegung, in Kugelkoordinaten darstellt, wobei nach Kugelflächenfunktionen entwickelt wird.

- (1) Definiere für alle Funktionen  $\varphi, \psi$  auf  $S^2$  eine Bilinearform  $(\cdot, \cdot)$  über

$$(\varphi, \psi) = \int \int dx_0 dy_0 \bar{\varphi}(x_0) \psi(y_0) e^{i\langle x, y \rangle},$$

wobei  $x_0 = \frac{x}{|x|}$ ,  $y_0 = \frac{y}{|y|}$  und  $dx_0, dy_0$  jeweils die Flächenelemente auf  $S^2$  sind. Warum hängt die Form  $(\cdot, \cdot)$  noch von  $|x||y|$  ab? Zeige  $(L_k \varphi, \psi) = (\varphi, L_k \psi)$ .

- (2) Folgere mit  $\varphi = Y_{\ell m}$ ,  $\psi = Y_{\ell' m'}$  aus (1):  $(Y_{\ell m}, Y_{\ell' m'}) = c_{\ell m}(|x||y|) \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'}$ .  
 (3) Berechne  $(L_- Y_{\ell m}, L_- Y_{\ell m})$  unter Verwendung von (1) und von

$$\begin{aligned} L_- \mathcal{Y}_{\ell m} &= \hbar \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)} \mathcal{Y}_{\ell, m-1} \\ L_+ \mathcal{Y}_{\ell m} &= \hbar \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m+1)} \mathcal{Y}_{\ell, m+1}. \end{aligned}$$

Folgere  $c_{\ell m}(|x||y|) = c_{\ell \ell}(|x||y|)$ , weswegen nur  $c_{\ell \ell}(|x||y|)$  berechnet werden muß, was schließlich in (8) geschieht. Dazu brauchen wir die explizite Form von  $Y_{\ell \ell}$ :

$$Y_{\ell \ell}(x_0) = \sqrt{\frac{(2\ell+1)!}{4\pi}} \frac{1}{(-2)^{\ell \ell!}} (x_0^1 + ix_0^2)^\ell.$$

(4) Zeige für

$$M := \int \int (x_0^1 - ix_0^2)^\ell (y_0^1 + iy_0^2)^\ell e^{ix_0 y_0 |x||y|} dx_0 dy_0,$$

daß

$$M = \frac{2^\ell}{i^\ell |x|^\ell |y|^\ell} \left( \frac{\partial}{\partial \bar{\alpha}} \right)^\ell M(\alpha) \Big|_{\alpha=1}$$

mit

$$M(\alpha) = \int \int dx_0 dy_0 e^{i(x_0^3 y_0^3 + \frac{1}{2}(z' \bar{w} + \bar{z}' w)) |x||y|},$$

wobei  $z = x_0^1 + ix_0^2$ ,  $w = y_0^1 + iy_0^2$ ,  $z' = \alpha z$ ,  $\alpha \in \mathbb{C}$ .

(5) Zeige

$$M(\alpha) = \int \int dx_0 dy_0 e^{i(x_0, y_\alpha) |x||y|},$$

wobei  $y_\alpha = (\operatorname{Re}(\alpha)y_0^1 + \operatorname{Im}(\alpha)y_0^2, \operatorname{Re}(\alpha)y_0^2 - \operatorname{Im}(\alpha)y_0^1, y_0^3)$ . Zeige ferner, daß  $|y_\alpha|^2 = |\alpha|^2 \sin^2 \vartheta + \cos^2 \vartheta$ , wobei  $\vartheta$  der Polarwinkel von  $y$  ist.

(6) Führe die  $x_0$ -Integration aus (lege dabei  $y_\alpha$  jeweils in  $z$ -Richtung) und zeige so

$$M(\alpha) = 4\pi \int dy_0 \frac{\sin |x||y||y_\alpha|}{|x||y||y_\alpha|}.$$

(7) Setze  $\varrho = |x||y||y_\alpha|$  und zeige die Identität

$$\frac{\partial}{\partial \bar{\alpha}} = \frac{\alpha}{2} |x|^2 |y|^2 \sin^2 \vartheta \frac{1}{\varrho} \frac{\partial}{\partial \varrho}.$$

Folgere

$$\left( \frac{\partial}{\partial \bar{\alpha}} \right)^\ell M(\alpha) \Big|_{\alpha=1} = \frac{4\pi}{2^\ell} \varrho^{2\ell} \left( \frac{1}{\varrho} \frac{\partial}{\partial \varrho} \right)^\ell \frac{\sin \varrho}{\varrho} \Big|_{\varrho=|x||y|} \int dy_0 \sin^{2\ell} \vartheta.$$

(8) Zeige mit

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} dx \sin^{2a+1} x \cos^{2b+1} x = \frac{\Gamma(a+1)\Gamma(b+1)}{2\Gamma(a+b+2)},$$

daß

$$M = 8\pi^2 i^\ell j_\ell(|x||y|) \frac{\Gamma(\frac{1}{2})\ell!}{\Gamma(\ell + \frac{3}{2})} = 16\pi^2 i^\ell j_\ell(|x||y|) \frac{4^\ell (\ell!)^2}{(2\ell + 1)!}.$$

Folgere  $c_{\ell\ell}(|x||y|) = 4\pi i^\ell j_\ell(|x||y|)$ .

(9) Zeige nun (\*). Begründe dazu zunächst, warum folgende Entwicklung gilt:

$$e^{i(x,y)} = \sum_{\ell m \ell' m'} A_{\ell' m'} B_{\ell m}(|x||y|) Y_{\ell' m'}(x_0) \bar{Y}_{\ell m}(y_0).$$

(10) Zeige, daß  $j_\ell$  die freie radiale Schrödingergleichung zum Drehimpuls  $\ell$  löst:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right) j_\ell(kr) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} j_\ell(kr).$$

Benutze dazu (\*) und die in der Vorlesung bewiesene Identität

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}.$$

(11) Zeige  $M(\ell+1, 2\ell+2, 2ikr) = \frac{(2\ell+1)!}{2^\ell \ell!} \frac{e^{ikr}}{(kr)^\ell} j_\ell(kr)$ . Verwende dazu die Integraldarstellung der Kummerfunktion aus A6.1.1 und zeige (es ist  $z = kr$ ):

$$\begin{aligned} M(\ell+1, 2\ell+2, 2ikr) &= \frac{(2\ell+1)!}{2^{2\ell+1} (\ell!)^2} e^{ikr} \int_{-1}^1 dx e^{ikrx} (1-x^2)^\ell \\ &=: \frac{(2\ell+1)!}{2^{2\ell+1} (\ell!)^2} e^{ikr} f_\ell(z). \end{aligned}$$

Zeige dann  $f'_\ell(z) = -\frac{z}{2\ell+2} f_{\ell+1}(z)$  und folgere induktiv  $f_\ell(z) = 2^{\ell+1} \ell! z^{-\ell} j_\ell(z)$ .

(12) Folgere aus (11), daß  $j_\ell(z)$  für  $z \rightarrow 0$  regulär ist:  $j_\ell(z) = \frac{2^\ell \ell!}{(2\ell+1)!} z^\ell + \mathcal{O}(z^{\ell+1})$ .

# Kapitel 3

## Formale Grundlagen der Quantenmechanik

### 3.1 Die Schrödingergleichung für $N$ Teilchen

In den beiden ersten Kapiteln haben wir nur die quantenmechanische Beschreibung eines einzigen Teilchens studiert. Die Beschreibung eines Systems von  $N$  Teilchen wird allerdings durch diese Untersuchungen bereits fast erzwungen. Wir erwarten, daß in diesem Fall das System durch eine Wellenfunktion  $\psi(x_1, x_2, \dots, x_N, t)$  beschrieben werden muß, wobei  $|\psi(x_1, x_2, \dots, x_N, t)|^2$  die Wahrscheinlichkeit angibt, zur Zeit  $t$  die Teilchen  $1, 2, \dots, N$  an den Orten  $x_1, x_2, \dots, x_N$  zu finden. Diese Wellenfunktion sollte deshalb in allen Variablen quadratintegrierbar sein; präziser gezeigt: setzen wir, wie im Einteilchenfall:

$$\psi(x_1, \dots, x_N, t) = \psi(t)(x_1, \dots, x_N) ,$$

so ist

$$\int d^3x^1 \dots d^3x^N |\psi(t)(x_1, \dots, x_N)|^2 = 1 ,$$

d.h.  $\psi(t) \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^{3N})$ . Der HILBERTraum  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^{3N})$  besitzt das natürliche Skalarprodukt

$$\langle \varphi, \varphi' \rangle = \int d^3x^1 \dots d^3x^N \overline{\varphi(x_1, \dots, x_N)} \varphi'(x_1, \dots, x_N)$$

und wir erhalten eine abzählbare Basis, indem wir z.B. die folgenden Produktfunktionen wählen

$$\varphi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}(x_1, \dots, x_N) = \varphi_{\alpha_1}(x_1) \dots \varphi_{\alpha_N}(x_N) ,$$

wobei  $\varphi_\alpha(x)$  jeweils eine normierte Eigenfunktion des harmonischen Oszillators ist ( $\alpha = (l_1, l_2, l_3)$ ; vergleiche 1.7). (Der Beweis hierfür ergibt sich in kompletter Analogie zum Beweis der Vollständigkeit der Oszillatoreigenfunktionen.) Die SCHRÖDINGERGleichung für  $N$  Teilchen sollte die Form

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = H_{op} \psi(t)$$

haben, mit der formalen Lösung

$$\psi(t) = U(t) \psi_0$$

mit

$$U(t) = \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} t H_{op} \right],$$

wobei  $\psi_0$  die Startwellenfunktion zur Zeit  $t = 0$  ist. Zur praktischen Bestimmung von  $U(t)$  sind, wie in den vorangegangenen Kapiteln, die Eigenfunktionen  $\varphi_E$  von  $H_{op}$  zu bestimmen:

$$H_{op} \varphi_E = E \varphi_E.$$

Für den Fall, daß  $\varphi_E$  quadratintegrierbar ist, gilt: wird das System durch die Wellenfunktion  $\varphi_E$  beschrieben, so verschwindet, wie im Oszillatorproblem und bei den entsprechenden Eigenfunktionen des COULOMBproblems die Energieunschärfe dieses Systems und die Energie ist eindeutig bestimmt;

$$\psi(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \varphi_E$$

ist Lösung der SCHRÖDINGERGleichung und die allgemeine Lösung wird durch Überlagerung dieser Einzellösungen erzeugt. Der HAMILTONoperator selbst kann, mit Hilfe des Korrespondenzprinzips bestimmt werden: Ist die klassische HAMILTONfunktion durch  $H(p_1, \dots, p_N, x_1, \dots, x_N)$  gegeben, so haben wir in diesem Ausdruck nach Kapitel 1 offenbar lediglich  $p_k$  durch  $-i\hbar \nabla_k$  zu ersetzen. Für ein System von  $N$  Teilchen mit rotationssymmetrischen Zweiteilchenwechselwirkungen ist:

$$H(p_1, \dots, p_N, x_1, \dots, x_N) = \sum_{k=1}^N \frac{p_k^2}{2m_k} + \sum_{k < l} V_{kl}(|x_k - x_l|)$$

und damit

$$H_{op} = -\sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k + \sum_{k < l} V_{kl}(|x_k - x_l|).$$

Die Bestimmung der Wellenfunktionen für ein System von  $N$  Teilchen ist damit nur noch ein technisches Problem; der strukturelle und konzeptionelle Rahmen der Quantenmechanik scheint damit in sich abgeschlossen vorzuliegen. Wir haben allerdings vorab noch zu klären, was es physikalisch bedeutet eine Startwellenfunktion vorzugeben, um damit die zeitabhängigen Wellenfunktionen eindeutig festzulegen. Diesem Problem stellen wir uns in Abschnitt 3.4. Überdies wollen wir in diesem Kapitel noch einige technische Werkzeuge bereitstellen, um die Bestimmung von Eigenfunktionen und Eigenwerten des HAMILTONoperators in komplizierten Fällen zumindest approximativ zu lösen. Im nächsten Kapitel werden wir allerdings sehen, daß der oben geschilderte Rahmen der Quantenmechanik noch nicht ganz ausreicht, sondern ergänzt werden muß. Es wird sich nämlich herausstellen, daß es auf der Ebene der Quantenmechanik eine neue Observable gibt, die in der klassischen Physik nicht auftritt. Diese neue Observable ist ein innerer Teilchendrehimpuls, der sogenannte Teilchenspin. Eine Konsequenz ist, daß Teilchen und Teilchensysteme nicht durch komplexwertige Wellenfunktionen, sondern im Allgemeinen durch Wellenfunktionen mit Werten in komplexen Vektorräumen beschrieben werden müssen. Ebenso kann der HAMILTONoperator nicht mehr einfach durch das Korrespondenzprinzip bestimmt werden, wenn tatsächlich Wechselwirkungen mit diesem Spinfreiheitsgrad vorliegen. Der Grund ist einfach der, daß es in der klassischen Physik diesen Spinfreiheitsgrad nicht gibt. Diesen neuen Freiheitsgrad werden wir allerdings erst im nächsten Kapitel studieren. Zunächst wollen wir aber eine neue, in der Quantenmechanik übliche Notation einführen!

## 3.2 Diracnotation: Bras und Kets

Der englische Physiker DIRAC hat eine in der Quantenmechanik weitverbreitete Notation eingeführt, die wir bisher nicht benutzt haben, weil sie einiger Erklärungen bedarf. Wenn  $\varphi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  eine Wellenfunktion ist, so schreibt er hierfür  $|\varphi\rangle$  und nennt dieses Symbol den „Ket  $|\varphi\rangle$ “. Überdies numeriert er dieses Symbol durch die Eigenwerte von symmetrischen Operatoren  $A_1, A_2, A_3$ , die miteinander kommutieren. Im Fall des harmonischen Oszillators wird z.B. jeder Eigenzustand des HAMILTONoperators durch die Eigenwerte der drei Operatoren  $A_i = a_{i+}a_{i-}$  festgelegt (Vergleiche Übung 3.), wobei

$$a_{i\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \mp \frac{1}{\lambda_i} \frac{\partial}{\partial x^i} + \lambda_i x^i \right), \quad \left( \lambda_i = \sqrt{\frac{m\omega_i}{\hbar}} \right).$$

### KAPITEL 3. FORMALE GRUNDLAGEN DER QUANTENMECHANIK 87

Für unsere gefundenen Eigenfunktionen  $\varphi_{l_1 l_2 l_3}$  (Vergleiche 1.7 und Übung 3.) gilt

$$A_i \varphi_{l_1 l_2 l_3} = l_i \varphi_{l_1 l_2 l_3}$$

und

$$H_{op} \varphi_{l_1 l_2 l_3} = \left( \sum_{i=1}^3 \hbar \omega_i \left( l_i + \frac{1}{2} \right) \right) \varphi_{l_1 l_2 l_3} .$$

DIRAC schreibt deshalb

$$\varphi_{l_1 l_2 l_3} = |l_1, l_2, l_3\rangle$$

und

$$A_k |l_1, l_2, l_3\rangle = l_k |l_1, l_2, l_3\rangle .$$

Im Fall der freien Bewegung sind die Eigenfunktionen des HAMILTONoperators durch ebene Wellen

$$\psi_p(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{i}{\hbar}\langle p, x \rangle}$$

gegeben. Die drei entsprechenden Operatoren  $A_k$  sind offenbar jetzt durch die Impulsoperatoren

$$p_{op}^k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x^k}$$

gegeben. Deshalb schreibt DIRAC

$$\begin{aligned} \psi_p(x) &= |p_1, p_2, p_3\rangle \\ &= |p\rangle \end{aligned}$$

und

$$p_{op}^k |p\rangle = p^k |p\rangle .$$

Für das COULOMBproblem können wir  $A_1 = H_{op}$ ,  $A_2 = L^2$  und  $A_3 = L_3$  setzen und schreiben dann an Stelle der Eigenfunktionen die Ketsymbole:

$$|E, l, m\rangle$$

mit

$$\begin{aligned} H_{op}|E, l, m\rangle &= E|E, l, m\rangle \\ L^2|E, l, m\rangle &= \hbar^2 l(l+1)|E, l, m\rangle \\ L_3|E, l, m\rangle &= \hbar m|E, l, m\rangle . \end{aligned}$$

Bisher haben wir somit an Stelle von Wellenfunktionen lediglich neue Symbole eingeführt. DIRAC ordnet ferner jeder Wellenfunktion  $\varphi$  eine lineare Funktion  $\widehat{\varphi} : \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C}$  zu, die wie folgt definiert ist:

$$\widehat{\varphi}(\psi) = \langle \varphi, \psi \rangle$$

für alle  $\psi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ . Er nennt  $\widehat{\varphi}$  ein „Bra“ und schreibt

$$\begin{aligned} \widehat{\varphi}(\psi) &= \langle \varphi | \psi \rangle \\ &= \int d^3x \overline{\varphi(x)} \psi(x) , \end{aligned}$$

weil  $\widehat{\varphi}$  durch das „Bracket“  $\langle \varphi | \psi \rangle$  definiert ist. Ersetzen wir  $\varphi(x)$  durch  $\psi_p(x)$ , so erhalten wir offenbar

$$\begin{aligned} \langle p | \psi \rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int d^3x e^{-\frac{i}{\hbar}\langle p, x \rangle} \psi(x) \\ &= \frac{1}{\hbar^{\frac{3}{2}}} (F^{-1}\psi) \left( \frac{p}{\hbar} \right) , \end{aligned}$$

wobei  $F$  die FOURIERtransformation ist. Offenbar gilt:

$$\int |p\rangle \langle p| \psi \rangle d^3p$$

entspricht der Wellenfunktion

$$\int \psi_p(x) \langle p, \psi \rangle d^3p ;$$

wir finden hierfür

$$\begin{aligned} \int \psi_p(x) \langle p, \psi \rangle d^3p &= \frac{1}{\hbar^3} \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int d^3p e^{\frac{i}{\hbar}\langle p, x \rangle} (F^{-1}\psi) \left( \frac{p}{\hbar} \right) \\ &= (FF^{-1}\psi)(x) = \psi(x) , \end{aligned}$$

d.h. formal gilt

$$\int d^3p |p\rangle \langle p| = id .$$

Eine analoge Formel finden wir für die Kets  $|l_1, l_2, l_3\rangle$  auf Grund der Tatsache, daß die Funktionen  $\varphi_{l_1 l_2 l_3}$  eine Orthonormalbasis bilden:

$$\sum_{l_1, l_2, l_3} |l_1, l_2, l_3\rangle \langle l_1, l_2, l_3| = id .$$

Im letzteren Fall ist lediglich ein Integral durch eine Summe ersetzt. Zusätzlich zu den betrachteten Bras und Kets führt DIRAC den Ket  $|x'\rangle = |x'_1, x'_2, x'_3\rangle$  ein, der formal ein Eigenzustand der Ortsoperatoren ist:

$$x_{op}^i |x'\rangle = x'^i |x'\rangle .$$

Eine entsprechende Wellenfunktion  $\varphi_{x'}(x)$  finden wir zunächst nicht. Setzen wir jedoch

$$\psi_{x'}(x) = \delta(x - x') ,$$

so gilt

$$\begin{aligned} x_{op}^i \delta(x - x') &= x^i \delta(x - x') \\ &= x'^i \delta(x - x') \end{aligned}$$

wie gewünscht. Ohne Zweifel ist diese Definition gekünstelt; es gilt aber formal für jede Wellenfunktion

$$\begin{aligned} \langle x' | \varphi \rangle &= \int d^3x \delta(x - x') \varphi(x) \\ &= \varphi(x') , \end{aligned}$$

sowie

$$\int d^3x' |x'\rangle \langle x'| = id ,$$

wie man mit den gleichen Argumenten wie vorher zeigt.

Die DIRACnotation ist mathematisch mehr als fragwürdig, weil sie mehr mathematische Probleme aufwirft, als sie wirklich löst. Sie erlaubt allerdings gelegentlich eine praktische Buchführung für unsere Wellenfunktionen. Zum Beispiel gilt für die COULOMBwellenfunktionen:

$$\langle x | E, l, m \rangle = \varphi_{Elm}(x)$$

und für die Oszillatorwellenfunktionen

$$\langle x | l_1 l_2 l_3 \rangle = \varphi_{l_1 l_2 l_3}(x) ,$$

d.h. der Funktionswert der Wellenfunktionen läßt sich einheitlicher notieren. Ebenso wird die FOURIERtransformation transparenter:

$$\langle p|\varphi\rangle = (\hbar)^{-\frac{3}{2}}(F^{-1}\varphi)\left(\frac{p}{\hbar}\right)$$

ist offensichtlich eine kompaktere Notation. Zur Vervollständigung sei noch bemerkt, daß auch die Brackets  $\langle x''|x'\rangle$  und  $\langle p|p'\rangle$  einen Sinn besitzen:

$$\begin{aligned}\langle x'|x''\rangle &= \int d^3x \delta(x-x')\delta(x-x'') \\ &= \delta(x'-x'')\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}\langle p|p'\rangle &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3x e^{\frac{i}{\hbar}\langle p'-p,x\rangle} \\ &= \delta(p-p') .\end{aligned}$$

### 3.3 Selbstadjungierte Operatoren

Unsere Vorstellung der DIRACnotation benutzt wesentlich, daß unsere Wellenfunktionen simultane Eigenfunktionen von drei kommutierenden Operatoren waren. Für die Beschreibung eines Teilchens ist die Anzahl dreier Operatoren tatsächlich der generische Fall, obwohl sich auch Beispiele mit mehr oder weniger Operatoren konstruieren lassen. Allgemein werden Wellenfunktionen in der DIRACnotation durch ein System von  $n$  kommutierenden Operatoren gekennzeichnet, deren simultane Eigenfunktionen eine Basis für den quantenmechanischen HILBERTraum erzeugen. Die Eigenwerte müssen reell sein, wenn diese Operatoren physikalische Observablen darstellen sollen. Tatsächlich gilt die schärfere Bedingung, daß diese Operatoren selbstadjungiert sein müssen. Wir stellen kurz die wichtigsten mathematischen Resultate zusammen: Sei  $\mathcal{H}$  ein HILBERTraum und sei  $A : D(A) \rightarrow \mathcal{H}$  ein linearer Operator mit dichtem Definitionsbereich  $D(A) \subset \mathcal{H}$ . Sei  $\psi \in \mathcal{H}$  mit der Eigenschaft: Es gibt ein  $\psi' \in \mathcal{H}$  mit

$$\langle \psi, A\varphi \rangle = \langle \psi', \varphi \rangle$$

für alle  $\varphi \in D(A)$ .  $\psi'$  ist eindeutig bestimmt, denn falls  $\psi''$  die gleiche Eigenschaft besitzt, so ist

$$\langle \psi'' - \psi', \varphi \rangle = 0$$

für alle  $\varphi \in D(A)$ , d.h.  $\psi'' - \psi' = 0$ . Sei  $D(A^*) \subset \mathcal{H}$  der Unterraum aller  $\psi \in \mathcal{H}$ , für die ein solches  $\psi'$  existiert. Wir setzen

$$A^*\psi = \psi'$$

und erhalten einen linearen Operator  $A^* : D(A) \rightarrow \mathcal{H}$ .  $A^*$  heißt der zu  $A$  adjungierte Operator. Sei  $A$  symmetrisch.  $A$  heißt selbstadjungiert, falls  $A^* = A$  und  $D(A) = D(A^*)$  gilt.  $A$  heißt hermitesch falls  $D(A) = \mathcal{H}$ .

Die von uns bisher studierten Operatoren  $A$  waren nur symmetrisch. Zusätzlich waren sie noch, ohne daß dies erwähnt wurde, wesentlich selbstadjungiert, d.h. es gilt: Ist  $\psi_n$  CAUCHYfolge und  $A\varphi_n$  CAUCHYfolge mit  $\alpha = \lim_{n \rightarrow \infty} \psi_n$  und  $\beta = \lim_{n \rightarrow \infty} A\varphi_n$  und sind  $\varphi'_n$  und  $A\varphi'_n$  CAUCHYfolgen mit  $\lim_{n \rightarrow \infty} \varphi'_n = \alpha$ , so ist  $\lim_{n \rightarrow \infty} A\varphi'_n = \beta$ . Hieraus folgt, daß der Definitionsbereich von  $A$  durch Hinznahme von CAUCHYfolgen so erweitert werden kann, daß  $A$  selbstadjungiert wird.

Der entscheidende Punkt ist nun, daß nur selbstadjungierte Operatoren die Eigenschaft besitzen, ein reelles Spektrum von Eigenwerten zu haben. In endlichdimensionalen Räumen sind die oben aufgeführten Eigenschaften sämtlich trivial erfüllt. In unendlich-dimensionalen Räumen müssen sie hingegen beachtet werden. In der Vorlesung werden wir i.A. nur solchen Beispielen begegnen, wo Operatoren auftreten, die wesentlich selbstadjungiert sind. Wir werden deshalb im Einzelfall nicht präzise den Definitionsbereich der Operatoren spezifizieren. In den ersten beiden Kapiteln haben wir überdies das reelle Spektrum direkt berechnet.

### 3.4 Die Festlegung der Startwellenfunktion: Ein Meßprozeß

Charakteristisch für die Lösungsstruktur der SCHRÖDINGERGleichung ist die Existenz eines unitären Zeitentwicklungsoperators  $U(t)$  mit der Eigenschaft: Ist  $\psi_0$  die Wellenfunktion für  $t = 0$ , so gilt

$$\begin{aligned} \psi(t) &= U(t)\psi_0, \\ U(0) &= id, \end{aligned}$$

ist eine Lösung der SCHRÖDINGERGleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = H_{op} \psi(t).$$

Formal gilt

$$U(t) = \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} t H_{op} \right],$$

wobei wir durch die Bestimmung eines vollständigen Satzes von Eigenfunktionen von  $H_{op}$  der formalen Exponentialreihe einen präzisen Sinn verleihen können. Jede Startwellenfunktion ist im Prinzip erlaubt. Dies stellt uns nun allerdings vor ein großes Dilemma: In der klassischen Mechanik ist der zeitliche Verlauf einer Bewegung durch Vorgabe von Anfangsort und Anfangsgeschwindigkeit bestimmt. In der Quantenmechanik muß eine komplette, komplexwertige Funktion von drei Variablen (für ein Teilchen) vorgegeben werden. Zunächst ist dies Unsinn, da ein Experiment, das eine solche Funktion eindeutig realisiert, überhaupt nicht zu existieren scheint. Hier hilft folgendes Gedankenexperiment weiter: Wir stellen uns vor, daß für Zeiten  $t \leq 0$  ein Potential der Form

$$V(x) = \frac{m}{2} \sum_{k=1}^3 \omega_k^2 (x_k - y_k)^2$$

vorliegt. Die Eigenfunktionen sind nach Abschnitt 1.7 durch die Funktionen

$$\widehat{\varphi}_{l_1 l_2 l_3}(x) = \varphi_{l_1 l_2 l_3}(x - y)$$

gegeben, da wir den Oszillator lediglich um den Vektor  $y$  verschoben haben. Die Energieeigenwerte dieser Funktionen haben die Form

$$E = \sum_{k=1}^3 \hbar \omega_k \left( l_k + \frac{1}{2} \right).$$

Mit Absicht haben wir die Frequenzen  $\omega_i$  verschieden gewählt, da wir so erreichen können, daß über einen sehr großen Energiebereich keine Energieentartung vorliegt, d.h. daß zu einem Eigenwert nur eine Wellenfunktion gehört. Wir setzen jetzt ein Teilchen in dieses Oszillatorpotential und verlangen, daß die Energie dieses Teilchens genau gleich einem der oben definierten Eigenwerte ist. Diese Tatsache kann offenbar durch eine einzige Messung überprüft werden. Dann muß das Teilchen die zugehörige Wellenfunktion  $\widehat{\varphi}_{l_1 l_2 l_3}(x)$  besitzen, weil die Energieunschärfe in diesen Zuständen verschwindet; d.h.: eine einzige Messung der Energie kann die Wellenfunktion  $\widehat{\varphi}_{l_1 l_2 l_3}(x)$  festlegen. Durch Verschiebung des Oszillators, (d.h. durch Änderung von  $y$ ), durch Variation der Frequenzen  $\omega_i$ , sowie durch Änderung der Teilchenenergie läßt sich die Funktion  $\widehat{\varphi}_{l_1 l_2 l_3}(x)$  nahezu beliebig verändern, so daß es eine zulässige

mathematische Extrapolation ist, wenn wir annehmen, daß auf diese Weise jede beliebige Funktion  $\psi_0 \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  erzeugt wird. Wir können diese Extrapolation noch dadurch unterstützen, daß wir uns das Oszillatorpotential noch weiter so modifiziert denken, daß schließlich zum vorgegebenen Energiemeßwert die vorgegebene Startwellenfunktion Eigenfunktion ist.

Nach dieser Vorbereitung der Startwellenfunktion schalten wir das Oszillatorpotential ab, und das eigentlich interessante Potential unseres zu Anfang vorgegebenen HAMILTONoperators ein. Der Zeitentwicklungsoperator ergibt jetzt die für alle positiven Zeiten eindeutig definierte Wellenfunktion

$$\psi(t) = U(t)\psi_0 ,$$

mit deren Hilfe alle weiteren interessanten physikalischen Eigenschaften (Ortwahrscheinlichkeiten, Erwartungswerte physikalischer Größen, usw.) berechnet werden können.

Entscheidend an unserem Gedankenexperiment zur Festlegung der Startwellenfunktion ist die Tatsache, daß scharfe Meßwerte physikalischer Größen an feste Wellenfunktionen gekoppelt sind. Im obigen Beispiel war dies die Energie; die Drehimpulsoperatoren haben aber auch diese Eigenschaft, und man kann deshalb die Startwellenfunktionen auch durch andere Messungen festlegen, als wir es für die Teilchenenergie im Oszillatorpotential beschrieben haben. Wichtig ist, daß der ursprüngliche Zweifel, unsere Startwellenfunktionen überhaupt physikalisch realisieren zu können, nunmehr beseitigt ist.

Ein letzter Punkt bleibt noch nachzutragen: Unsere Startwellenfunktionen können offenbar noch mit einer komplexen Zahl  $c$  mit  $|c| = 1$  multipliziert werden, denn in unserem Gedankenexperiment ist jeder normierte Eigenzustand des HAMILTONoperators nur bis auf eine solche Phase eindeutig bestimmt. Diese Phasenfreiheit läßt sich grundsätzlich nicht beseitigen. Wir sehen aber, daß hiervon sämtliche physikalischen Eigenschaften unberührt bleiben. Wenn wir die Startwellenfunktion  $\psi_0$  durch  $c\psi_0$  ersetzen, gilt:

$$U(t)\psi_0 \text{ geht über in } cU(t)\psi_0 ;$$

die Ortswahrscheinlichkeit ändert sich nicht und das gleiche gilt für alle Erwartungswerte der Form

$$\langle U(t)\psi_0, OU(t)\psi_0 \rangle ,$$

durch die alle anderen physikalischen Größen nach Kapitel 1 bestimmt sind.

### 3.5 Störungstheorie

Zum Schluß dieses Kapitels wollen wir noch ein technisches Hilfsmittel bereitstellen um die Eigenfunktionen und Eigenwerte eines HAMILTONoperators approximativ zu berechnen. Unser Hilfsmittel ist nur dann wirksam, wenn dieser HAMILTONoperator aus zwei Teilen besteht, dessen erster Hauptteil ein Operator mit bekannten Eigenfunktionen und Eigenenergien ist, und dessen zweiter Teil ein als klein anzusehendes Störpotential darstellt. Unser Verfahren wird „Störungstheoretische Berechnung“ von Energieeigenwerten und -Funktionen genannt und läßt sich am kompaktesten in Form der folgenden „Betriebsanleitung“ schildern:

Gegeben sei ein HAMILTONoperator der Form

$$H_{op} = H_0 + H' \quad (3.1)$$

Die Eigenfunktionen von  $H_0$  und die Eigenwerte  $E$  seien bekannt. Ziel ist die approximative Berechnung der Eigenfunktionen und Eigenwerte von  $H_{op}$ . Man geht wie folgt vor

- (1) Man führt den von allen Eigenfunktionen mit Eigenwerten  $E < E_{max}$  aufgespannten Vektorraum  $W$  ein. Dieser Vektorraum ist i. A. endlich dimensional (was wir hier annehmen). Es gilt

$$W = \oplus V_E \quad (3.2)$$

wobei  $V_E$  von allen Eigenfunktionen mit Eigenwert  $E$  aufgespannt ist. Für  $V_E$  wählen wir eine O-Basis  $\psi_\alpha$  mit  $\langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$ ,  $\langle \psi_\alpha | H' \psi_\beta \rangle = \Delta V_\alpha \delta_{\alpha\beta}$  und setzen  $E_\alpha = E + \Delta V_\alpha$ . Falls  $V_E$  eindimensional ist, ergibt sich für festes  $E$  ein einziger Vektor. Wird dieses Verfahren für alle  $E < E_{max}$  wiederholt, erhalten wir eine O-Basis  $\psi_\alpha$  für ganz  $W$ .

- (2) Sei  $P$  der Projektor auf  $W$ . Wir betrachten  $\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{W}$  mit  $\widehat{H}_0 = PH_0P$ ,  $\widehat{W} = PH'P$ ,  $\widehat{H} = PH_{op}P$ .  $\widehat{H}$  ist jetzt ein symmetrischer linearer Operator im endlichdimensionalen Vektorraum  $W$ . Wir setzen:

$$\widehat{H}(\lambda) = D_0 + \lambda \widehat{W} \quad (3.3)$$

wobei

$$\langle \psi_\alpha | D_0 \psi_\beta \rangle = E_\alpha \delta_{\alpha\beta} \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_\alpha | \widehat{W} \psi_\beta \rangle &= \langle \psi_\alpha | H' \psi_\beta \rangle \quad \text{für } \psi_\alpha \in V_E, \psi_\beta \in V_{E'} \text{ und } E \neq E'. \\ &= 0 \quad \text{sonst.} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Wir nehmen an:  $E_\alpha \neq E_\beta$  für alle  $\alpha, \beta$  mit  $\alpha \neq \beta$ .

Dann gilt  $\widehat{H}(1) = \widehat{H}$ . Die Eigenwerte von  $\widehat{H}(1)$  sind näherungsweise gleich den Eigenwerten von  $H_{op}$ .

(3) Wir führen den unitären Operator  $U(\lambda)$  ein mit:

$$\begin{aligned} \widehat{H}(\lambda)U(\lambda) &= U(\lambda)D(\lambda) & (3.6) \\ &\text{wobei} \\ \langle \psi_\alpha | D(\lambda) \psi_\beta \rangle &= E_\alpha(\lambda) \delta_{\alpha\beta} \\ U(\lambda)^* U(\lambda) &= id \end{aligned}$$

Dann gilt

$$\widehat{H}(1)U(1)\psi_\alpha = E_\alpha(1)U(1)\psi_\alpha \quad (3.7)$$

d.h. mit  $E_\alpha(1)$  und  $U(1)\psi_\alpha$  liegen sämtliche Eigenvektoren und Eigenwerte von  $\widehat{H} = \widehat{H}(1)$  vor.  $D(\lambda)$  und  $U(\lambda)$  werden durch einen Potenzreihenansatz berechnet:

$$D(\lambda) = \sum_{k=0}^{\infty} D_k \lambda^k \quad (3.8)$$

$$U(\lambda) = \sum_{k=0}^{\infty} U_k \lambda^k, \quad U_0 = id \quad (3.9)$$

In n-ter Näherung ist  $D(\lambda) = \sum_{k=0}^n D_k \lambda^k$  und  $U(\lambda) = \sum_{k=0}^n U_k \lambda^k$  und damit gilt für die Eigenwerte und Eigenfunktionen von  $\widehat{H}$  in n-ter Ordnung:

$$U(1)\psi_\alpha = \sum_{k=0}^n U_k \psi_\alpha \quad (3.10)$$

$$E_\alpha(1) = \sum_{k=0}^n \langle \psi_\alpha | D_k \psi_\alpha \rangle \quad (3.11)$$

Einsetzen von (3.8) und (3.9) in (3.6) liefert:

$$\begin{aligned} D_0 U_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k \left( D_0 U_k + \widehat{W} U_{k-1} \right) &= \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k \left( \sum_{l=0}^k U_{k-l} D_l \right) + U_0 D_0 \\ \sum_{k=1}^{\infty} \left( \sum_{l=0}^k U_{k-l}^* U_l \right) \lambda^k &= 0 \end{aligned} \quad (3.12)$$

Beachte  $U_0 = id$ . Der Vergleich der Koeffizienten von  $\lambda^k$  liefert

$$[D_0, U_k] + \widehat{W}U_{k-1} = \sum_{l=1}^k U_{k-l}D_l$$

und

$$U_k^+ + U_k + \sum_{l=1}^{k-1} U_{k-l}^+ U_l = 0.$$

Aus diesen Gleichungen können die linearen Operatoren  $U_k$  und  $D_k$  rekursiv bestimmt werden. Zu beachten ist, daß definitionsgemäß

$$\langle \psi_\alpha, D_k \psi_\beta \rangle = D_{k\alpha} \delta_{\alpha\beta}$$

gelten muß. Wegen  $H(0) = D_0$  und  $U(0) = U_0$  gilt für  $k = 1$

$$[D_0, U_1] + \widehat{W} = D_1.$$

Bilden wir hiervon Matrixelemente zwischen den Vektoren  $\psi_\alpha$  und  $\psi_\beta$ , so folgt:

$$\begin{aligned} \langle \psi_\alpha | D_1 \psi_\alpha \rangle &= \langle \psi_\alpha | \widehat{W} \psi_\alpha \rangle = 0 \\ \Rightarrow \langle \psi_\alpha | U_1 \psi_\beta \rangle &= \frac{\langle \psi_\alpha | H' \psi_\beta \rangle}{E_\alpha - E_\beta} && \text{für } \psi_\alpha \in V_E, \psi_\beta \in V_{E'}, E \neq E' \\ &= 0 && \text{sonst.} \end{aligned}$$

Für  $k = 2$  finden wir

$$\begin{aligned} [D_0, U_2] + \widehat{W}D_1 &= D_2 \\ \Rightarrow \langle \psi_\alpha | D_2 \psi_\alpha \rangle &= - \sum_{\beta} \frac{\langle \psi_\alpha | H' \psi_\beta \rangle \langle \psi_\beta | H' \psi_\alpha \rangle}{E_\beta - E_\alpha} \end{aligned}$$

Summiert wird nur über alle  $\beta$  mit  $\psi_\beta \notin V_E$  falls  $\psi_\alpha \in V_E$

Es folgt somit:

Die Energieeigenwerte  $E_\alpha(1)$  von  $\widehat{H}$  haben in zweiter Ordnung die Form

$$E_\alpha(1) = E_\alpha - \sum_{\beta} \frac{\langle \psi_\alpha | H' \psi_\beta \rangle \langle \psi_\beta | H' \psi_\alpha \rangle}{E_\beta - E_\alpha} \quad (3.13)$$

In erster Ordnung gilt für die Eigenfunktionen

$$U(1)\psi_\alpha = \psi_\alpha + \sum_{\beta} \psi_\beta \frac{\langle \psi_\beta | H' \psi_\alpha \rangle}{E_\beta - E_\alpha} \quad (3.14)$$

Liegt  $\psi_\alpha$  in  $V_{E_0}$ , so gilt nach der Definition von  $E_\alpha$

$$E_\alpha = E_0 + \langle \psi_\alpha | H' \psi_\alpha \rangle .$$

$$\Rightarrow E_\alpha(1) = E_0 + \langle \psi_\alpha | H' \psi_\alpha \rangle - \sum_\beta \frac{\langle \psi_\alpha | H' \psi_\beta \rangle \langle \psi_\beta | H' \psi_\alpha \rangle}{E_\beta - E_\alpha}$$

**Bemerkung:**

Falls  $W$  die Eigenschaft hat, daß ein zusätzlicher symmetrischer Operator  $A$  in  $W$  existiert mit  $[A, H_0] = [A, H'] = 0$ , so zerfällt  $W$  in Eigenräume  $W_i$  von  $A$  zu Eigenwerten  $\lambda_i$  von  $A$  und das gleiche gilt für  $V_E$ .

$$\begin{aligned} \Rightarrow W &= \oplus_i W_i \\ V_E &= \oplus_i V_{E_i} \\ W_i &= \oplus_i V_{E_i} \end{aligned}$$

Zusätzlich gilt dann:  $H'W_i \subset W_i$ . In diesem Fall können wir die störungstheoretische Berechnung auf den Unterraum  $W_i$  beschränken und ansonsten genauso ausführen wie zuvor beschrieben.

Wie jede Betriebsanleitung, so bedarf auch die obige einiger Kommentare (Vergleiche Anleitung zur Aufstellung des Bücherregals „Billy“ der Firma IKEA).

- (1) Das Verfahren ist nur definiert, wenn die Größen  $E_\beta$  tatsächlich für  $\alpha \neq \beta$  verschieden sind.
- (2) In diesem Fall ist  $\psi_\alpha$  (bis auf eine Phase) eindeutig im zweiten Schritt bestimmt worden.
- (3) Die Vektoren  $\psi_\alpha$  werden jeweils in den Räumen  $V_E$  bestimmt. Korrekt geschrieben, müssen sie mit  $\psi_{E_\alpha}$  bezeichnet werden. Der Index  $E$  wurde weggelassen, um die Notation zu vereinfachen, (in der Hoffnung, daß der geneigte Leser diesen Mangel an Pedanterie verzeiht).
- (4) Analytisch kann dieses Verfahren nur durchgeführt werden, wenn die Dimension der Räume  $W, V_E$  usw.  $\ll 3$  ist. Ansonsten müssen Computer eingreifen. Das Verfahren ist leicht programmierbar.
- (5) Werden Computer eingesetzt, so gibt es jedoch konkurrierende Verfahren mit größerer Effizienz, die sich allerdings schwieriger darstellen lassen.

Das Verfahren kann zur Berechnung der Energieverschiebung der Energieeigenwerte des Wasserstoffatoms in einem homogenen elektrischen Feld herangezogen werden. In diesem Fall ist

$$H = H_0 + H' .$$

mit

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{e^2}{r}$$

und

$$H' = e|E|z ,$$

wenn das elektrische Feld in die  $z$ -Richtung zeigt.  $W$  werde nur von den Zuständen in den beiden untersten Energieniveaus  $E_1, E_2$  erzeugt.  $H_0$  und  $H'$  kommutieren mit  $L_3$ ; wir können deshalb unser Verfahren auf Zustände mit

$$L_3\psi = \hbar m\psi$$

( $m$  fest) separat anwenden. Wir betrachten nur den Fall  $m = 0$ . Damit folgt:

$$W = V_{E_1} + V_{E_2} ,$$

wobei gilt (Vergleiche Übung 8.)

- (a)  $V_{E_1}$  wird durch die Funktion  $R_{10}(r)Y_{00}$  allein aufgespannt.  
 ( $\Rightarrow \psi_1 = R_{10}Y_{00}$ ; Unterstes Energieniveau  $\Rightarrow E_1 = E_1 + \langle \psi_1, H'\psi_1 \rangle$ ).

- (b)  $V_{E_2}$  wird durch die Funktionen

$$\begin{aligned} \varphi &= R_{20}(r)Y_{00} , \\ \varphi' &= R_{21}(r)Y_{10} \end{aligned}$$

aufgespannt. Es ist

$$\begin{aligned} \langle \varphi, H'\varphi \rangle &= \langle \varphi', H'\varphi' \rangle \\ &= 0 \end{aligned}$$

und

$$\langle \varphi, H'\varphi' \rangle = \alpha .$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi + \varphi') & \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi - \varphi') \\ E_2 &= E_2 + \alpha & E_3 &= E_2 - \alpha . \end{aligned}$$

(c) Die nichtverschwindenden Matrixelemente von  $\widehat{W}$  sind

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_1, \widehat{W} \psi_2 \rangle &= \langle \psi_2, \widehat{W} \psi_1 \rangle \\
 &= \langle \psi_1, H' \psi_2 \rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \psi_1, H' \varphi' \rangle \\
 &= \beta \\
 \langle \psi_1, \widehat{W} \psi_3 \rangle &= \langle \psi_3, \widehat{W} \psi_1 \rangle \\
 &= \langle \psi_1, H' \psi_3 \rangle \\
 &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \langle \psi_1, H' \varphi' \rangle \\
 &= -\beta .
 \end{aligned}$$

Damit können die Wellenfunktionen in erster und die Energien in zweiter Ordnung komplett hingeschrieben werden. (Vergleiche Übung 8.).

Es ergibt sich, daß die Wellenfunktionen Mischungen aus Beiträgen von Kugelflächenfunktionen mit verschiedener Drehimpulsquantenzahl  $l$  sind, wenn das Wasserstoffatom einem elektrischen Feld ausgesetzt ist. Dieser Vorgang wird als STARKEffekt bezeichnet. (Durch ihn werden im Wasserstoffatom Strahlungsübergänge möglich, die ohne elektrisches Feld verboten sind).

## 3.6 Übungsaufgaben

### A8.1 Der Zeemaneffekt (ohne Spin)

Der HAMILTONoperator für ein Teilchen (Ladung  $q$ , Masse  $\mu$ ) in einem elektromagnetischen Feld, gegeben durch das Vektorpotential  $A$  und das skalare Potential  $\Phi$  über

$$E = -\nabla\Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t} \quad \text{und} \quad B = \text{rot} A,$$

lautet

$$H = \frac{1}{2\mu} \left( p - \frac{q}{c} A(x, t) \right)^2 + q\Phi(x, t),$$

d.h. die Operatoren  $p$  und  $x$  werden in die HAMILTONfunktion eingesetzt. Wir betrachten ein Wasserstoffatom in einem homogenen, zeitlich konstanten Magnetfeld  $B$ .

KAPITEL 3. FORMALE GRUNDLAGEN DER QUANTENMECHANIK 100

- (1) Zeige, daß ein Vektorpotential für dieses  $B$  gegeben ist durch

$$A = \frac{1}{2} B \times x.$$

- (2) Zeige, daß  $A$  der COULOMB-Eichung  $\operatorname{div} A = 0$  genügt. Warum ist  $\langle A, p \rangle = \langle p, A \rangle$ ?

- (3) Zeige

$$H = \underbrace{\frac{p^2}{2\mu} - \frac{e^2}{r} + \frac{e}{2\mu c} \langle B, L \rangle}_{H_0} + \underbrace{\frac{e^2}{2\mu c^2} A^2}_{H'}.$$

- (4)  $B$  liege oBdA in  $z$ -Richtung. Zeige, daß die Eigenfunktionen  $\psi_{nlm}$  von  $H_0$  die COULOMB-Eigenfunktionen sind und die Energien wie folgt verschoben sind:

$$E_{nlm} = -\frac{e^2}{2r_0} \frac{1}{(n + \ell + 1)^2} + \hbar \frac{eB}{2\mu c} m =: -\frac{e^2}{2r_0} \frac{1}{N^2} + \hbar \omega_L m, \quad r_0 = r_{\text{Bohr}} = \frac{\hbar^2}{\mu e^2},$$

mit der LARMORfrequenz  $\omega_L$ . Diese Verschiebung hat H.A. LORENTZ 1895 klassisch hergeleitet. Von heute aus gesehen, ist es erstaunlich, daß sein Ergebnis stimmt.

- (5) Bei starkem  $B$  wird  $H'$  relevant. Vergleiche den in  $B$  linearen und quadratischen Term von  $H$  und schätze mit  $r \approx r_0$  ab, wann beide Terme gleich groß werden.

- (6) Zeige

$$H' = \frac{e^2 B^2}{8\mu c^2} r^2 \sin^2 \vartheta = \frac{\hbar^2 \omega_L^2}{2e^2/r_0} \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 \sin^2 \vartheta.$$

Die Energiekorrekturen  $\Delta E_\alpha^{(1)}$  bzw.  $\Delta E_\alpha^{(2)}$  in erster bzw. zweiter Ordnung und die Korrektur  $\Delta \psi_\alpha^{(1)}$  der Wellenfunktionen in erster Ordnung Störungstheorie lauten

$$\Delta E_\alpha^{(1)} = \langle \psi_\alpha | H' | \psi_\alpha \rangle, \quad \Delta \psi_\alpha^{(1)} = \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{\langle \psi_\beta | H' | \psi_\alpha \rangle}{E_\alpha - E_\beta} \psi_\beta, \quad \Delta E_\alpha^{(2)} = \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{|\langle \psi_\beta | H' | \psi_\alpha \rangle|^2}{E_\alpha - E_\beta}.$$

- (7) Um den Einfluß von  $H'$  zu berücksichtigen, sind also Matrixelemente der Störung zu berechnen. Zeige, daß die Matrixelemente von  $H'$  nur zwischen Zuständen gleicher Parität und gleicher  $m$ -Quantenzahl nicht verschwinden.

- (8) Verschwinden Matrixelemente verschiedener energieentarteter Zustände nicht, so sind obige Formeln wegen des Energienenners nicht definiert. Man muß dann einen Basiswechsel vornehmen, so daß diese Matrixelemente in der neuen Basis diagonal werden. Diskutiere so die Matrix  $\langle n\ell m | H' | n'\ell' m' \rangle$  für  $N, N' \leq 3$ .
- (9) Berechne die jeweils niedrigste Energie- und Wellenfunktionskorrektur zu  $|000\rangle$ .

### H8.1 Der lineare Starkeffekt

Die Bindungszustände eines Wasserstoffatoms werden durch Wellenfunktionen

$$\psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$$

beschrieben, die der stationären Schrödingergleichung genügen:

$$H_0 \psi_{n\ell m} = \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{e^2}{r} \right) \psi_{n\ell m}(x) = E_{n\ell} \psi_{n\ell m}(x), \quad E_{n\ell} = -\frac{e^2}{2r_0} \frac{1}{(n + \ell + 1)^2}.$$

Das Atom befinde sich in einem homogenen, zeitlich konstanten elektrischen Feld  $E$ .

- (1) Begründe, warum das Feld  $E$  ein zusätzliches elektrisches Potential

$$V' = -\langle E, d \rangle = H'$$

bewirkt, wobei

$$d = -ex$$

definitionsgemäß das Dipolmoment ist. Betrachte im folgenden  $H'$  als Störung.

- (2)  $E = |E|e_z$  liege oBdA in  $z$ -Richtung. Zeige, daß  $H'$  in Polarkoordinaten lautet:

$$H'(r, \vartheta, \varphi) = e|E|r \cos \vartheta.$$

- (3) Zeige, daß die Matrixelemente von  $H'$  nur zwischen Zuständen verschiedener Parität und gleicher  $m$ -Quantenzahl nicht verschwinden.
- (4) In welcher Ordnung der Störungstheorie verschiebt sich die Energie des Grundzustandes des Atoms im Feld  $E$ ? Berechne die Energie und die Zustandsbeimischungen in jeweils niedrigster Ordnung (betrachte nur Beiträge mit  $N = n + \ell + 1 \leq 2$ ).

### KAPITEL 3. FORMALE GRUNDLAGEN DER QUANTENMECHANIK 102

Das Energieniveau mit  $N=2$  des ungestörten Atoms ist vierfach entartet:  $E_{10}=E_{01}$ . Die Zustände werden durch Quantenzahlen ( $\ell=m=0$ ) und ( $\ell=1, m=0, \pm 1$ ) beschrieben.

- (5) Wie spaltet dieses Niveau nun auf? Berechne die gestörten Wellenfunktionen  $\psi_\alpha$  und ihre Energien in erster Ordnung durch Diagonalisieren der Matrix von  $H'$ .
- (6) Berechne die Erwartungswerte  $\langle \psi_\alpha | d_3 | \psi_\alpha \rangle$  des induzierten Dipolmomentes.
- (7) Berechne, skizziere und diskutiere die Wahrscheinlichkeit

$$W_\alpha(\vartheta) = \int_0^\infty r^2 dr \int_0^{2\pi} d\varphi |\psi_\alpha(r, \vartheta, \varphi)|^2,$$

das Elektron mit Wellenfunktion  $\psi_\alpha$  im Gebiet zwischen  $\vartheta$  und  $\vartheta + d\vartheta$  zu finden.

- (8) Diskutiere Unterschiede und Gemeinsamkeiten mit dem ZEEMANEffekt aus A8.1. Für welches Verhältnis  $\frac{E}{B}$  haben die beiden Effekte die gleiche Größenordnung?

Hinweise:

$$R_{00}(r) = \frac{2}{\sqrt{r_0^3}} e^{-\frac{r}{r_0}}, \quad R_{10}(r) = \frac{1}{\sqrt{2r_0^3}} \left(2 - \frac{r}{r_0}\right) e^{-\frac{r}{2r_0}}, \quad R_{01}(r) = \frac{1}{\sqrt{3(2r_0)^3}} \frac{r}{r_0} e^{-\frac{r}{2r_0}},$$
$$Y_{00}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \quad Y_{10}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta, \quad \int_0^\infty dr r^n e^{-\frac{r}{a}} = a^{n+1} n!, \quad r_0 = r_{\text{Bohr}} = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}.$$

# Kapitel 4

## Rotationssymmetrie und Spinoren

### 4.1 Raumspiegelungen und Raumdrehungen

Wir wollen uns in diesem Abschnitt mit Symmetrietransformationen in der Quantenmechanik beschäftigen. Allgemein ist eine Symmetrietransformation ein unitärer Operator  $U$  im HILBERTraum der Wellenfunktionen mit der Eigenschaft, daß der HAMILTONoperator  $H_{op}$  mit  $U$  kommutiert, d.h.

$$[U, H_{op}] = 0 ,$$

oder, äquivalent hierzu:

$$U^{-1}H_{op}U = H_{op} .$$

Wir betrachten zunächst ein einziges Teilchen beschrieben durch eine Wellenfunktion  $\varphi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ . Ist  $\varphi$  eine Eigenfunktion von  $H_{op}$  so gilt:

$$\begin{aligned} H_{op}\varphi &= E\varphi , \\ \Rightarrow H_{op}U\varphi &= EU\varphi ; \end{aligned}$$

d.h. mit  $\varphi$  ist auch  $U\varphi$  Eigenfunktion.

Die einfachsten Beispiele für solche Symmetrietransformationen werden durch Transformationen des  $\mathbb{R}^3$  selbst erzeugt. Wir betrachten eine Raumspiegelung und setzen

$$P\varphi(x) = \varphi(-x)$$

für alle  $\varphi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ . Daraus folgt:

$$\begin{aligned} P^2 &= id \\ \Rightarrow P^{-1} &= P . \end{aligned}$$

Ferner gilt

$$\begin{aligned} \langle P\varphi, P\varphi' \rangle &= \int d^3x \overline{\varphi(-x)} \varphi'(-x) \\ &= \int d^3x \overline{\varphi(x)} \varphi'(x) \\ &= \langle \varphi, \varphi' \rangle . \end{aligned}$$

$P$  ist somit unitär. Für die HAMILTONoperatoren der ersten Kapitel gilt sämtlich:

$$P^{-1}H_{op}P = H_{op} ,$$

d.h.  $P$  ist für diese HAMILTONoperatoren eine Symmetrietransformation. Offenbar ist  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  zerlegbar in eine direkte Summe von Wellenfunktionen mit  $P\varphi = \pm\varphi$ , da jede Funktion  $\psi$  eindeutig in der Form

$$\psi = \psi_+ + \psi_- ,$$

mit  $\psi_{\pm} = \frac{1}{2}(1 \pm P)\psi$  geschrieben werden kann als Summe einer geraden und einer ungeraden Funktion. Gilt  $P\varphi = \varphi$ , so sagt man: die Parität von  $\varphi$  sei positiv; im anderen Fall heißt sie negativ.

Die Parität steht in einem direkten Zusammenhang zum Drehimpuls: Zerlegen wir  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  wie in 2.4 in Eigenräume von  $L^2$  und  $L_3$ , d.h.

$$\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3) = \oplus_{lm} V_{lm} ,$$

so gilt für  $\psi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ :

$$\psi(x) = \widehat{\psi}(r)Y_{lm}(x_0)$$

und

$$\begin{aligned} P\psi(x) &= \widehat{\psi}(r)Y_{lm}(-x_0) \\ &= (-1)^l \widehat{\psi}(r)Y_{lm}(x_0) \\ &= (-1)^l \psi(x) , \end{aligned}$$

auf Grund der Definition von  $Y_{lm}$ , d.h. die Parität von  $\psi \in V_{lm}$  ist immer  $(-1)^l$ . Die gefundenen Eigenfunktionen des HAMILTONoperators im COULOMBproblem und beim sphärischen Oszillator haben somit die Eigenschaft, daß sie sich bei der Raumspiegelung maximal um ein Vorzeichen ändern können, das durch  $(-1)^l$  gegeben ist.

Sei nun  $g \in SO(3)$  eine Drehung. Wir setzen für alle  $\varphi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ :

$$D(g)\varphi(x) = \varphi(g^{-1}x) .$$

Ist  $\tilde{g}$  eine zweite Drehung so gilt

$$\begin{aligned} D(\tilde{g})D(g)\varphi(x) &= D(g)\varphi(\tilde{g}^{-1}x) \\ &= \varphi(g^{-1}\tilde{g}^{-1}x) \\ &= \varphi((\tilde{g}g)^{-1}x) \\ &= D(\tilde{g}g)\varphi(x) , \end{aligned}$$

d.h.

$$D(\tilde{g})D(g) = D(\tilde{g}g) .$$

Offenbar ist  $D(e) = id$  und deshalb folgt aus der letzten Zeile:

$$D(g)^{-1} = D(g^{-1}) .$$

Außerdem gilt für alle  $\varphi, \varphi' \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$ :

$$\begin{aligned} \langle D(g)\varphi, D(g)\varphi' \rangle &= \int d^3x \overline{\varphi(g^{-1}x)}\varphi'(g^{-1}x) \\ &= \int d^3x \overline{\varphi(x)}\varphi'(x) \\ &= \langle \varphi, \varphi' \rangle , \end{aligned}$$

d.h.  $D(g)$  ist in der Tat unitär. Der HAMILTONoperator des sphärischen Oszillators erfüllt

$$D(g)^{-1}H_{op}D(g) = H_{op} ,$$

und somit ist  $D(g)$  für jedes  $g \in SO(3)$  eine Symmetrietransformation dieses Operators. Betrachten wir nun die orthonormierten Eigenfunktionen  $\varphi_{nlm}$  des sphärischen Oszillators, so gilt nicht nur

$$D(g)^{-1}H_{op}D(g) = H_{op} ,$$

sondern ebenfalls, wie leicht berechnet werden kann:

$$D(g)^{-1}L^2D(g) = L^2 .$$

Somit ist  $D(g)\varphi_{nlm}$  eine Eigenfunktion von  $H_{op}$  und von  $L^2$ ; dies bedeutet aber

$$D(g)\varphi_{nlm} = \sum_{m=-l}^{+l} D_{mm'}^l(g)\varphi_{nlm} .$$

Wir können diesen Sachverhalt auch so ausdrücken:  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  besitzt eine orthogonale Zerlegung

$$\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3) = \oplus V_{nl} ,$$

wobei

$$\varphi \in V_{nl} \Leftrightarrow \varphi = \sum_{m=-l}^{+l} c_m \varphi_{nlm}$$

gilt.  $D(g)$  läßt für jedes  $g$  die Räume  $V_{nl}$  invariant.

Die oben gefundenen Eigenschaften können einem allgemeineren mathematischen Rahmen zugeordnet werden: Ist  $G$  eine Gruppe und  $\mathcal{H}$  ein HILBERTraum mit linearer Gruppe  $L(\mathcal{H})$ , so heißt die Abbildung

$$D : G \rightarrow L(\mathcal{H})$$

Darstellung von  $G$  in  $\mathcal{H}$ , wenn für alle  $\hat{g}, g \in G$  gilt:

$$D(e) = id$$

und

$$D(\hat{g})D(g) = D(\hat{g}g) .$$

$D$  heißt unitär, wenn  $D(g)$  für alle  $g$  unitär ist. Wir haben damit oben eine unitäre Darstellung von  $SO(3)$  in  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  gefunden.

Allgemein sagt man für eine beliebige Gruppe: Die unitäre Darstellung  $D$  in  $\mathcal{H}$  zerfällt in Darstellungen in  $\mathcal{H}_1$  und  $\mathcal{H}_2$  falls

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2$$

und  $D(g)$  für alle  $g \in G$   $\mathcal{H}_1$  und  $\mathcal{H}_2$  invariant läßt. Die Beschränkung von  $D(g)$  auf  $\mathcal{H}_i$ , ( $i = 1, 2$ ), liefert dann offenbar wieder eine unitäre Darstellung. Für den oben untersuchten Fall der Drehungen können wir deshalb sagen:  $D$  zerfällt in unendlich viele Darstellungen in  $V_{nl}$ . Jede dieser Darstellungen ist selbst endlich dimensional. Diese Darstellungen sind offenbar durch die Koeffizienten  $D_{mm'}^l(g)$  festgelegt, wie wir zuvor gesehen haben. Beachten wir daß definitionsgemäß

$$\begin{aligned} D(g)\varphi_{nlm}(x) &= f_{nl}(r)Y_{lm}(g^{-1}x_0) \\ &= f_{nl}(r) \sum_{m'=-l}^{+l} D_{mm'}^l(g)Y_{lm}(x_0) \end{aligned}$$

gilt, so erkennen wir die Beziehung

$$D_{mm'}^l(g) = \int dx^0 \overline{Y_{lm'}(x_0)} Y_{lm}(g^{-1}x_0) ,$$

die es im Prinzip erlaubt, die Matrix  $D_{mm'}^l(g)$  direkt zu berechnen. Offenbar muß diese  $(2l + 1) \times (2l + 1)$  - Matrix unitär sein.

## 4.2 Die Generatoren von $SO(3)$

Jede Drehung  $g \in SO(3)$  läßt sich wie folgt schreiben:

$$g = \exp A(\omega) , \omega \in \mathbb{R}^3 .$$

Dabei ist  $\omega_0 = \frac{\omega}{|\omega|}$  die Drehachse und  $|\omega|$  der Drehwinkel.  $A(\omega)$  ist eine schiefadjungierte lineare Transformation des  $\mathbb{R}^3$  mit

$$A(\omega)h = [\omega, h]$$

für alle  $h, \omega \in \mathbb{R}^3$ , definiert durch das Vektorprodukt  $[\omega, h]$ . Es gilt für alle  $\omega, \omega' \in \mathbb{R}^3$  für den Kommutator

$$[A(\omega), A(\omega')] = A([\omega, \omega']) .$$

Ersetzen wir  $\omega$  durch  $\lambda\omega$ , so erhalten wir eine einparametrische Schar  $g(\lambda)$  von Drehungen um die gleiche Achse:

$$g(\lambda) = \exp [\lambda A(\omega)] .$$

Wir untersuchen nun den Ausdruck

$$D(g(\lambda))^{-1} \frac{d}{d\lambda} D(g(\lambda)) ,$$

wobei  $D$  die im letzten Abschnitt eingeführte Darstellung von  $SO(3)$  in  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$  ist. Zunächst gilt für alle  $\varphi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)$

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\lambda} D(g(\lambda)) \varphi(x) &= \frac{d}{d\lambda} \varphi((\exp - \lambda A(\omega))x) \\ &= \sum_{k=1}^3 y^k \left( \frac{\partial}{\partial x^k} \varphi \right) (g(\lambda)^{-1}x) \end{aligned}$$

mit  $y^k = -[\omega, g(\lambda)^{-1}x]^k$ . Hieraus folgt:

$$\begin{aligned} D(g(\lambda))^{-1} \frac{d}{d\lambda} D(g(\lambda)) \varphi(x) &= -[\omega, x] \cdot \nabla \varphi(x) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \omega \cdot L \varphi(x) . \end{aligned}$$

$\omega \cdot L$  ist durch die Drehimpulsoperatoren erklärt:

$$\omega \cdot L = \sum_{k=1}^3 \omega^k L_k .$$

Wir finden somit:

$$D(g(\lambda))^{-1} \frac{d}{d\lambda} D(g(\lambda)) = \frac{1}{i\hbar} \omega \cdot L ,$$

oder

$$\frac{d}{d\lambda} D(g(\lambda)) = D(g(\lambda)) \frac{1}{i\hbar} \omega \cdot L .$$

Diese Gleichung stellt eine einfache Differentialgleichung für  $D(g(\lambda))$  dar; beachten wir  $g(0) = e$  und damit  $D(g(0)) = id$ , so lautet die formale Lösung

$$D(g(\lambda)) = \exp \left[ \lambda \frac{1}{i\hbar} \omega \cdot L \right] .$$

Für  $\lambda = 1$  ist  $g(\lambda) = g$ , d.h. wir können  $g = \exp A(\omega)$  direkt berechnen:

$$D(g) = \exp \left[ \frac{1}{i\hbar} \omega \cdot L \right] .$$

Die formale Potenzreihe braucht uns keine Sorgen zu machen. Wir haben im letzten Abschnitt gesehen, daß  $D(g)$   $V_{nl}$  invariant läßt; außerdem wissen wir aus Übung 5., daß die Drehimpulsoperatoren in  $V_{lm}$  durch endlichdimensionale Matrizen dargestellt werden. Es gilt ja:

$$\begin{aligned} L_3 Y_{lm} &= \hbar m Y_{lm} , \\ (L_1 \pm iL_2) Y_{lm} &= \hbar [l(l+1) - m(m \pm 1)]^{\frac{1}{2}} Y_{lm \pm 1} . \end{aligned}$$

Die formale Potenzreihe für  $D(g)$  kann deshalb in  $V_{nl}$  ausgewertet werden und konvergiert dort wie jede Potenzreihe von endlichdimensionalen Matrizen. Entwickeln wir die Exponentialreihe für  $D(g(\lambda))$ , so finden wir für kleine  $\lambda$

$$D(g(\lambda)) \propto id + \lambda \frac{1}{i\hbar} \omega \cdot L ,$$

d.h. für kleine  $\lambda$  wird  $D(g(\lambda))$  direkt durch die Drehimpulsoperatoren bestimmt, die deshalb auch als infinitesimale Generatoren der Drehgruppe bezeichnet werden. Wir haben in den letzten Kapiteln die Kommutatoren dieser Operatoren aus der Gestalt

$$L_k = -i\hbar \epsilon_{klm} x^l \frac{\partial}{\partial x^m}$$

abgeleitet, die wir aus dem Korrespondenzprinzip gewonnen hatten. Wir zeigen jetzt, daß diese Kommutatoren eigentlich aus der Gruppenstruktur von  $SO(3)$  folgen. Dazu beachten wir zunächst, daß für

$$g_1(\lambda) = \exp \lambda A(\omega_1)$$

und

$$g_2(\lambda) = \exp \lambda A(\omega_2)$$

gilt:

$$\frac{d}{d\lambda} D(g_\alpha(\lambda)) = \frac{1}{i\hbar} \omega_\alpha \cdot L , \quad \alpha = 1, 2 ,$$

sowie

$$\begin{aligned} \frac{1}{(i\hbar)^2} [\omega_1 \cdot L, \omega_2 \cdot L] &= \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{1}{\lambda^2} [1 - D(g_1(\lambda)), 1 - D(g_2(\lambda))] \\ &= \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{1}{\lambda^2} (D(g_1(\lambda))D(g_2(\lambda)) - D(g_2(\lambda))D(g_1(\lambda))) . \end{aligned}$$

Bis zur Ordnung  $\lambda^3$  gilt

$$g_1(\lambda)g_2(\lambda) = 1 + (A(\omega_1) + A(\omega_2))\lambda + \frac{1}{2}(A(\omega_1)^2 + A(\omega_2)^2)\lambda^2 + \lambda^2 A(\omega_1)A(\omega_2) + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

und

$$\begin{aligned} \exp[\lambda^2 A([\omega_1, \omega_2])] g_2(\lambda)g_1(\lambda) &= 1 + (A(\omega_1) + A(\omega_2))\lambda + \\ &+ \frac{1}{2}(A(\omega_1)^2 + A(\omega_2)^2)\lambda^2 + \\ &+ A(\omega_2)A(\omega_1)\lambda + \\ &+ \lambda^2 A([\omega_1, \omega_2]) + \mathcal{O}(\lambda^3) . \end{aligned}$$

Beachten wir  $A([\omega_1, \omega_2]) = [A(\omega_1), A(\omega_2)]$  so finden wir offenbar

$$g_1(\lambda)g_2(\lambda) = \exp[\lambda^2 A([\omega_1, \omega_2])] g_2(\lambda)g_1(\lambda) + \mathcal{O}(\lambda^3)$$

und damit

$$\begin{aligned} &\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{1}{\lambda^2} [D(g_1(\lambda))D(g_2(\lambda)) - D(g_2(\lambda))D(g_1(\lambda))] \\ &= \lim_{\lambda \rightarrow 0} (D(\exp[\lambda^2 A([\omega_1, \omega_2])]) - id) \frac{1}{\lambda^2} D(g_2(\lambda))D(g_1(\lambda)) \\ &= \frac{d}{d\lambda} D(\exp[\lambda A([\omega_1, \omega_2])]) \Big|_{\lambda=0} \\ &= \frac{1}{i\hbar} [\omega_1, \omega_2] \cdot L . \end{aligned}$$

Hieraus folgt sofort:

$$\frac{1}{(i\hbar)^2} [\omega_1 \cdot L, \omega_2 \cdot L] = \frac{1}{i\hbar} [\omega_1, \omega_2] \cdot L \quad (4.1)$$

und damit

$$[L_k, L_l] = i\hbar \epsilon_{klm} L_m \quad \text{q.e.d.}$$

Wir betonen noch einmal: Bei dieser Herleitung der Vertauschungsrelationen haben wir die spezielle Gestalt von  $L_k$  auf Grund des Korrespondenzprinzips nicht benutzt; stattdessen wird die Beziehung

$$\frac{d}{d\lambda} D(g(\lambda)) \Big|_{\lambda=0} = \frac{1}{i\hbar} \omega \cdot L$$

zur Definition der Drehimpulsoperatoren mit ihrer Eigenschaft, infinitesimale Generatoren der Drehgruppe zu sein, herangezogen.

In Übung 6. haben wir nach allen möglichen mathematischen Realisierungen der Vertauschungsrelation (4.1) gefragt und eine vollständige Antwort gefunden. Merkwürdig war dabei, daß wir mehr Möglichkeiten gefunden haben, als sie uns das Korrespondenzprinzip liefert. Diese Möglichkeiten zeichneten sich dadurch aus, daß der Operator  $L^2$  nicht nur die Eigenwerte  $\hbar^2 l(l+1)$  mit  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  annahm, die wir bisher ausgiebig benutzt haben, sondern daß auch Eigenwerte für  $l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$  aufgetreten sind. Die Übung zeigt überdies für  $l = \frac{1}{2}$  diese neuen „Drehimpulsoperatoren“ in der Matrixform

$$S_k = \frac{\hbar}{2} \sigma_k$$

geschrieben werden können, wobei mit

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

die sogenannten PAULIMatrizen bezeichnet werden.

Für die Vektoren

$$e_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad e_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

gilt

$$S_3 e_\alpha = \hbar \alpha e_\alpha, \quad (4.2)$$

mit  $\alpha = \pm \frac{1}{2}$ , sowie

$$S^2 e_\alpha = \hbar^2 \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right) e_\alpha \quad (4.3)$$

$$= \hbar^2 \frac{3}{4} e_\alpha. \quad (4.4)$$

### 4.3 Der Zeeman-Effekt

Der ZEEMAN-Effekt im Wasserstoff entsteht, wenn ein Wasserstoffatom einem Magnetfeld ausgesetzt wird. Die Eigenfunktionen und Eigenenergien

bestimmen sich aus der SCHRÖDINGERgleichung für das Elektron in Wasserstoff:

$$H_{op}\psi = E\psi ,$$

mit

$$H_{op} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{r} .$$

Wir haben hierfür das Resultat gefunden: Die Eigenfunktionen haben die Form

$$\psi_{nlm}(x) = f_{nl}(r)Y_{lm}(x_0)$$

mit

$$f_{nl}(r) = r^l e^{-\lambda r} L_n^{(2l+1)}(2\lambda r) c_{nl} ,$$

wobei  $c_{nl}$  eine Normierungskonstante ist und  $\lambda$  mit den zugehörigen Eigenwerten  $E_{nl}$  wie folgt zusammenhängt:

$$\lambda = \left( \frac{2m|E|}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} .$$

Die Eigenwerte  $E_{nl}$  hängen nicht von  $m$  ab und haben die Form

$$E_{nl} = -\frac{me^4}{2\hbar^2(n+l+1)^2} .$$

Wir tragen zunächst einige Bezeichnungen nach:  $n = 0, 1, \dots$  heißt radiale Quantenzahl, sie bestimmt den Polynomgrad des LAGUERRESchen Polynoms  $L_n^{(2l+1)}$ . Mit  $N = n + l + 1$  ( $N = 1, 2, \dots$ ) wird die sogenannte Hauptquantenzahl bezeichnet, sie ist zwar eine abgeleitete Größe, charakterisiert aber die Energie. Zusätzlich wird auch die sogenannte spektroskopische Notation benutzt, die rein historische Gründe hat: Statt  $l = 0, 1, 2, \dots$  schreibt man  $S, P, D, F, G, H, I, \dots$  und damit entsprechen den Indextupeln  $(n, 0)$  die Symbole  $NS$  mit  $N = n + 1$ ; den Tupeln  $(n, 1)$  die Symbole  $NP$  mit  $N = n + 2$ , den Tupeln  $(n, 2)$  die Symbole  $ND$  mit  $N = 3, 4, \dots$ , usw.

Wird ein konstantes Magnetfeld  $B$  angelegt, so wird diese neue Situation durch einen neuen HAMILTONoperator beschrieben. Wir bestimmen diesen nach dem Korrespondenzprinzip: Klassisch gilt für die HAMILTONfunktion

$$H(x, p) = \frac{1}{2m} \left( p - \frac{q}{c} A \right)^2 + \frac{qQ}{r} ,$$

wobei  $A$  das Vektorpotential von  $B$  ist. Aus  $B = \text{rot}A$  findet man, daß

$$A = \frac{1}{2} [B, x]$$

einen geeigneten Kandidaten hierfür darstellt. Wir ersetzen jetzt  $p$  durch  $p_{op} = -i\hbar\nabla$  und erhalten für  $q = -e$  und  $Q = e$  den HAMILTONoperator

$$\begin{aligned} H_{op}(B) &= \frac{1}{2m} \left( -i\hbar\nabla + \frac{e}{c}A \right)^2 - \frac{e^2}{r} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{r} + \frac{\hbar e}{2mc}B \cdot L - \frac{e^2}{8mc^2} |[B, x]|^2 . \end{aligned}$$

Wir legen zunächst  $B$  in  $z$ -Richtung:  $B = |B| e_3$ ; Daraus folgt

$$H_{op}(B) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{r} + \frac{\hbar e}{2mc} |B| L_3 - \frac{e^2}{8mc^2} |[B, x]|^2 .$$

Der letzte Term kann störungstheoretisch abgeschätzt werden und ist klein. Die Eigenwerte des restlichen HAMILTONoperators sind durch

$$E = E_{nl} + \hbar\omega_L m ,$$

gegeben, wobei

$$\omega_L = \frac{e|B|}{2mc}$$

die LARMORfrequenz ist (Vergleiche Übung 8.). Die Eigenfunktionen sind direkt durch die COLOUMBwellenfunktionen  $\psi_{nlm}$  gegeben, weil diese bereits Eigenfunktionen von  $L_3$  zum Eigenwert  $\hbar m$  sind. Die entarteten Eigenwerte des Wasserstoffatoms spalten jetzt unter der Wirkung von  $B$  äquidistant auf. Die Drehimpulsquantenzahl  $m$  wird deshalb oft auch als magnetische Quantenzahl bezeichnet.

Der experimentelle Befund sieht anders aus: statt der Energien

$$E_{nl} + \hbar\omega_L m$$

findet man

$$E_{nl} + \hbar\omega_L(m + \alpha)$$

mit  $\alpha = \pm 1$ . Insgesamt tritt also eine Verdopplung des Spektrums auf mit einer Aufspaltung, die ansonsten so aussieht, als sei nur der Drehimpuls in  $E$

abgeändert worden. Dieser Befund kann am einfachsten so gedeutet werden: Das Elektron existiert in zwei inneren Drehimpulszuständen  $e_\alpha$  ( $\alpha = \pm\frac{1}{2}$ ). Wir schreiben hierfür

$$\begin{pmatrix} \psi_{nlm}(x) \\ 0 \end{pmatrix} \text{ bzw. } \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{nlm}(x) \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

und berücksichtigen die zusätzliche Energieaufspaltung durch einen neuen HAMILTONoperator

$$H_{op}(B) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \frac{\hbar e}{2mc}(B \cdot L + 2B \cdot S) + \frac{e^2}{8mc^2} |[B, x]|^2 ,$$

wobei

$$B \cdot S = \sum_{k=1}^3 B^k S_k$$

gilt, und die Operatoren  $S_k$  durch die drei Matrizen des letzten Abschnitts gegeben sind. Setzen wir jetzt, wie zuvor,  $B = |B| e_3$ , so ergeben sich unter analoger Vernachlässigung des letzten Termes jetzt die Eigenwerte

$$E = E_{nl} + \hbar\omega_L(m + \alpha) ,$$

mit den Eigenfunktionen (4.5), wie gewünscht.

Das Elektron wird jetzt allerdings nicht mehr durch eine Wellenfunktion mit Werten in  $\mathbb{C}$  sondern durch eine Wellenfunktion  $\Phi$  mit Werten in dem Vektorraum  $\mathbb{C}^2$  beschrieben. Wir treffen deshalb jetzt auf folgende Schwierigkeit: Unsere im letzten Abschnitt betrachtete Aktion der Drehgruppe in Form des unitären Operators  $D(g)$  erfüllt für den HAMILTONoperator  $H_{op}(B)$  ohne den Term  $B \cdot S$  die Beziehung

$$D(g)^{-1}H_{op}(B)D(g) = H_{op}(g^{-1}B) .$$

Der Term  $B \cdot S$  bleibt hingegen invariant. Die Beziehung

$$D(g)^{-1}H_{op}(B)D(g) = H_{op}(B)$$

sollte allerdings, aus physikalischen Gründen offensichtlich allgemein gelten, da sie lediglich den trivialen Sachverhalt ausdrückt, daß Wellenfunktionen mit  $SO(3)$ -transformierten Argumenten eine Situation mit entsprechend transformierten Magnetfeldern beschreiben. Wir haben deshalb die neuen zweikomponentigen Wellenfunktionen  $\Phi$  zusätzlich geeignet zu transformieren. Dieser Aufgabe stellen wir uns nun im nächsten Abschnitt.

## 4.4 $SU(2)$ und $SO(3)$ : Eine Überlagerungsabbildung

Um dem zuletzt genannten Ziel näherzukommen müssen wir einen mathematischen Umweg einschlagen.

Sei  $V$  die Menge der hermiteschen, spurfreien  $2 \times 2$  Matrizen.  $V$  ist ein reeller dreidimensionaler Vektorraum, der von den PAULIMatrizen aufgespannt wird, d.h.  $w \in V$  läßt sich stets eindeutig in der Form

$$w = \sum_{k=1}^3 w^k \sigma_k$$

schreiben. Die PAULIMatrizen besitzen die Multiplikationseigenschaften

$$\sigma_k \sigma_l = id \delta_{kl} + i \epsilon_{klm} \sigma_m .$$

Deshalb gilt für

$$w = \sum_{k=1}^3 w^k \sigma_k , \tilde{w} = \sum_{k=1}^3 \tilde{w}^k \sigma_k :$$

$$\frac{1}{2} \text{tr}(w \tilde{w}) = \sum_{k=1}^3 w^k \tilde{w}^k . \quad (4.6)$$

Für alle  $h \in \mathbb{R}^3$  definieren wir die lineare Abbildung  $\sigma : \mathbb{R}^3 \rightarrow V$  durch

$$\sigma(h) = \sum_{k=1}^3 h^k \sigma_k . \quad (4.7)$$

Es gilt offenbar

$$\frac{1}{2} \text{tr}(\sigma(h) \sigma(h')) = \langle h, h' \rangle ,$$

sowie:  $\sigma$  ist umkehrbar. Sei  $\hat{g} \in SU(2)$ ; dann ist  $\hat{g} \sigma(h) \hat{g}^* \in V$  für alle  $h \in \mathbb{R}^3$ . Somit gibt es eine eindeutig bestimmte lineare Abbildung  $\rho(\hat{g}) : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$  mit

$$\hat{g} \sigma(h) \hat{g}^* = \sigma(\rho(\hat{g})h) .$$

Wegen

$$\frac{1}{2}\text{tr}(\widehat{g}\sigma(h)\widehat{g}^*\widehat{g}\sigma(h')\widehat{g}^*) = \frac{1}{2}\text{tr}(\sigma(h)\sigma(h'))$$

gilt ferner

$$\langle \rho(\widehat{g})h, \rho(\widehat{g})h' \rangle = \langle h, h' \rangle ,$$

d.h.  $\rho(\widehat{g}) \in O(3)$ . Außerdem finden wir für  $\widehat{g}_1, \widehat{g}_2 \in SU(2)$ :

$$\begin{aligned} \sigma(\rho(\widehat{g}_1)\rho(\widehat{g}_2)h) &= \widehat{g}_1\widehat{g}_2\sigma(h)\widehat{g}_2^*\widehat{g}_1^* \\ &= \sigma(\rho(\widehat{g}_1\widehat{g}_2)h) , \end{aligned}$$

d.h.

$$\rho(\widehat{g}_1)\rho(\widehat{g}_2) = \rho(\widehat{g}_1\widehat{g}_2) .$$

Jedes  $\widehat{g} \in SU(2)$  läßt sich mit Hilfe der PAULIMatrizen in der Form, ( $\varphi \in \mathbb{R}$ ,  $\omega_0 \in \mathbb{R}^3$ ,  $|\omega_0| = 1$ ),

$$\widehat{g} = id \cos \varphi + i\sigma(\omega_0) \sin \varphi$$

schreiben. Für ein solches  $\widehat{g}$  berechnen wir nun  $\rho(\widehat{g}(\varphi))$  explizit. Dazu bemerken wir, daß die Multiplikationsregel für die PAULIMatrizen zu der Formel

$$\sigma(h)\sigma(h') = \langle h, h' \rangle id + i\sigma([h, h'])$$

für alle  $h, h' \in \mathbb{R}^3$  äquivalent ist. Hieraus folgt speziell für  $\omega_0$

$$\sigma(\omega_0)^2 = id$$

und damit

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\varphi}\widehat{g} &= -\sin \varphi id + i\sigma(\omega_0) \cos \varphi \\ &= i\widehat{g}\sigma(\omega_0) , \end{aligned}$$

sowie

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\varphi}\widehat{g}\sigma(h)\widehat{g}^* &= i\widehat{g}[\sigma(\omega_0), \sigma(h)]\widehat{g}^* \\ &= -2\widehat{g}\sigma([\omega_0, h])\widehat{g}^* . \end{aligned}$$

Damit gilt

$$\sigma\left(\frac{d}{d\varphi}\rho(\widehat{g})h\right) = \sigma(\rho(\widehat{g})(-2[\omega_0, h]))$$

und schlußendlich

$$\frac{d}{d\varphi}\rho(\widehat{g}) = -2\rho(\widehat{g})A(\omega_0) .$$

Wegen  $\widehat{g} = id$  für  $\varphi = 0$  folgt:

$$\rho(\widehat{g}) = \exp[-2\varphi A(\omega_0)] .$$

Wir erhalten das Ergebnis

(1)  $\rho(\widehat{g}) \in SO(3)$  .

(2) Für  $\varphi = -\frac{|\omega|}{2}$  ist

$$\widehat{g} = \cos\left(\frac{|\omega|}{2}\right) id - i \sin\left(\frac{|\omega|}{2}\right) \sigma\left(\frac{\omega}{|\omega|}\right)$$

ein Element von  $SU(2)$  mit  $\rho(\widehat{g}) = \exp A(\omega)$ .

Zu jedem  $g$  aus  $SO(3)$  gibt es deshalb mindestens ein  $\widehat{g}$  mit  $\rho(\widehat{g}) = g$ .

(3)  $-\widehat{g} \in SU(2)$  erfüllt ebenfalls  $\rho(-\widehat{g}) = g$ . Es gibt also mindestens zwei Elemente  $\widehat{g}$  (und  $-\widehat{g}$ ), die bei vorgegebenem  $g \in SO(3)$  die Gleichung  $\rho(\widehat{g}) = g$  erfüllen.

Erfüllen allgemein  $\widehat{g}_1$  und  $\widehat{g}_2$  die Gleichung  $\rho(\widehat{g}_i) = g$ , so gilt für  $\widehat{g}_3 = \widehat{g}_1 \widehat{g}_2^{-1}$  und alle  $h \in \mathbb{R}^3$

$$\begin{aligned} \widehat{g}_3 \sigma(h) \widehat{g}_3^* &= \sigma(\rho(\widehat{g}_3)h) \\ &= \sigma(\rho(\widehat{g}_1)\rho(\widehat{g}_2)^{-1}h) \\ &= \sigma(h) . \end{aligned}$$

Wir schreiben wieder  $g_3 = \cos \varphi id + i\sigma(\omega_0) \sin \varphi$  und finden für alle  $h \in \mathbb{R}^3$

$$\begin{aligned} \sigma(h) &= \cos^2 \varphi \sigma(h) + i \cos \varphi \sin \varphi [\sigma(\omega_0), \sigma(h)] - \\ &\quad - \sin^2 \varphi \sigma(\omega_0) \sigma(h) \sigma(\omega_0) \\ &= \cos^2 \varphi \sigma(h) - 2 \cos \varphi \sin \varphi \sigma([\omega_0, h]) - \\ &\quad - 2 \sin^2 \varphi \langle \omega_0, h \rangle \sigma(\omega_0) + \sin^2 \varphi \sigma(h) . \end{aligned}$$

Daraus folgt:

$$\sin \varphi = 0 \text{ und } \cos \varphi = \pm 1 ,$$

d.h.

$$\widehat{g}_3 = \pm id .$$

Hieraus folgt:

Es gibt genau zwei Elemente  $\widehat{g}$  und  $-\widehat{g}$  mit

$$\begin{aligned} \rho(\widehat{g}) &= \rho(-\widehat{g}) \\ &= g \end{aligned}$$

für festes  $g \in SO(3)$ .

Wir können jetzt das im letzten Abschnitt aufgetauchte Problem lösen: Der HAMILTONoperator eines Elektrons im Wasserstoffatom mit angelegtem Magnetfeld wurde in der Form

$$H_{op}(B) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{r} + \frac{e}{2mc}B(L + 2S) + \frac{e^2}{8mc^2} |[B, x]|^2$$

angegeben und wirkt auf zweikomponentige Wellenfunktionen  $\Phi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}^2$ . Der Term  $\frac{e}{2mc}2B \cdot S$  läßt sich offenbar auch in der Form  $\frac{\hbar e}{2mc}\sigma(B)$  schreiben und es gilt:

$$H_{op}(B) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{r} + \frac{e}{2mc}B \cdot L + \frac{e^2}{8mc^2} |[B, x]|^2 + \frac{\hbar e}{2mc}\sigma(B) .$$

Setzen wir jetzt

$$D(g)\Phi(x) = \widehat{g}\Phi(g^{-1}x) ,$$

so gilt in der Tat wegen

$$\widehat{g}^*\sigma(B)\widehat{g} = \sigma(g^{-1}B)$$

wie gewünscht für alle zweikomponentigen Wellenfunktionen  $\Phi$ :

$$D(g)^{-1}H_{op}(B)D(g)\Phi(x) = H(g^{-1}B)\Phi(x) .$$

Die obige Redefinition von  $D$  bedeutet, daß neben der Transformation der Argumente auch der Funktionswert  $\Phi$  zu transformieren ist; bei dieser Transformation ist eine Matrix  $\widehat{g} \in SU(2)$  zu benutzen, die die Gleichung  $\rho(\widehat{g}) = g$  für eine vorgegebene Drehung erfüllt.

Wir haben gefunden:  $\widehat{g}$  ist bis auf ein Vorzeichen eindeutig bestimmt. Diese

Vorzeichenfreiheit läßt sich nicht weiter beseitigen. Wie wir zuvor abgeleitet haben, gilt für  $g = \exp A(\omega)$ , daß

$$\hat{g} = \cos\left(\frac{|\omega|}{2}\right) id - i \sin\left(\frac{|\omega|}{2}\right) \sin\left(\frac{\omega}{|\omega|}\right)$$

die Bedingung  $\rho(\hat{g}) = g$  erfüllt. Setzen wir  $|\omega| = 2\pi$ , so entspricht  $g$  einer Drehung um den Winkel  $2\pi$  und damit der Identität; hingegen ist  $\hat{g}$  nach obiger Formel gleich  $-id$ . Bei einer Drehung um  $2\pi$  wechselt die zweikomponentige Wellenfunktion somit ihr Vorzeichen! Wir beachten, daß dieser Eindruck allerdings nur entsteht, wenn wir die Drehung stetig von 0 bis zum Winkel  $2\pi$  ausführen; erlauben wir anschließend einen zusätzlichen diskontinuierlichen Vorzeichenwechsel, so ist der scheinbare Widerspruch beseitigt.

Ein solcher Vorzeichenwechsel der Wellenfunktion ist nun in der Tat in der Quantenmechanik möglich und erlaubt, wenn wir bedenken, daß alle physikalischen Observablen grundsätzlich bilinear in den Wellenfunktionen sind. Dies gilt insbesondere für die Ortsraumwahrscheinlichkeiten, aber auch für die Erwartungswerte aller physikalischen Operatoren. Es spricht also nichts dagegen, die Transformationen der Wellenfunktionen bezüglich Drehungen so vorzunehmen, wie sie soeben angegeben wurden.

Wir wollen noch einmal kurz zusammenfassen, warum diese Transformationen in der genannten Form überhaupt mathematisch möglich sind: Der entscheidende Grund hierfür ist die Existenz der Abbildung  $\rho : SU(2) \rightarrow SO(3)$ , die surjektiv ist und für  $\rho(\hat{g}) = g$  mit vorgegebenem  $g \in SO(3)$  genau zwei durch ein Vorzeichen verschiedene Elemente  $\hat{g} \in SU(2)$  bestimmt.  $\rho$  erfüllt  $\rho(\hat{g}_1)\rho(\hat{g}_2) = \rho(\hat{g}_1\hat{g}_2)$  und heißt Überlagerungsabbildung. Entsprechend nennt man  $SU(2)$  die Überlagerungsgruppe von  $SO(3)$ .

## 4.5 Der Hilbertraum der Paulispinoren

In den letzten Abschnitten haben wir abgeleitet, daß Teilchen einen inneren Drehimpuls besitzen können und wie in diesem Falle die Aktion der Drehgruppe auf den zugehörigen Wellenfunktionen zu definieren ist. In allen Einzelheiten haben wir dies allerdings nur für den Fall diskutiert, daß der innere Drehimpuls durch einen Operator  $S_k$  mathematisch beschrieben wird, der durch  $2 \times 2$ -Matrizen realisiert ist. Analog zum Operator  $L^2$  gilt

$$S^2 = \hbar^2 \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} + 1 \right),$$

d.h. die innere Drehimpulsquantenzahl ist gleich  $\frac{1}{2}$ . Der innere Drehimpuls wird auch Teilchenspin genannt, und wir wollen in dieser Vorlesung nur Teilchen mit Spin  $\frac{1}{2}$  betrachten, womit in der Tat auch die physikalisch wichtigsten Fälle (Elektron, Nukleon) abgedeckt sind. Der innere Drehimpuls ist eine Größe, die es in der klassischen Physik gar nicht gibt. Er kann deshalb auch nicht über das Korrespondenzprinzip abgeleitet werden. Er ist das wichtigste Quantenphänomen überhaupt, und die mathematische Beschreibung, insbesondere das Verhalten bei Drehungen, ist eng mit der mathematischen Struktur der Quantentheorie verknüpft. Insbesondere gilt dies für die im letzten Abschnitt besprochene Vorzeichenfreiheit bei Drehungen.

Für Teilchen mit Spin  $\frac{1}{2}$  haben wir festgestellt, daß sie durch zweikomponentige Wellenfunktionen  $\Phi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}^2$  beschrieben werden müssen. Solche Wellenfunktionen werden PAULISPINOREN, oder kurz SPINOREN genannt. Wir geben jetzt dem Vektorraum der Spinoren, wie von der Quantentheorie verlangt, eine HILBERTRAUMSTRUKTUR, indem wir setzen

$$\langle \Phi, \tilde{\Phi} \rangle = \int d^3x \langle \Phi(x), \tilde{\Phi}(x) \rangle ,$$

wobei  $\langle \Phi(x), \tilde{\Phi}(x) \rangle$  das natürliche Skalarprodukt in  $\mathbb{C}^2$  ist. Der HILBERTRAUM der Spinoren besteht somit aus allen Funktionen  $\Phi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}^2$  mit

$$\int d^3x |\Phi(x)|^2 < \infty .$$

Er wird auch mit  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^2)$  bezeichnet. Gilt

$$S_3 \Phi = \frac{\hbar}{2} \Phi ,$$

so hat  $\Phi$  offenbar die Form:

$$\Phi = \begin{pmatrix} \varphi(x) \\ 0 \end{pmatrix} \text{ und } |\Phi(x)|^2 = |\varphi(x)|^2 .$$

Ein Teilchen, das durch einen solchen Spinor beschrieben wird, heißt in  $x^3$ -Richtung polarisiert mit Spin  $\frac{\hbar}{2}$ .

$|\varphi(x)|^2$  ist offenbar die Ortsraumwahrscheinlichkeit eines solchen Teilchens und wird durch eine einzige, gewöhnliche Wellenfunktion  $\varphi$  beschrieben. Analog gilt für den Fall  $S_3 \Phi = -\frac{\hbar}{2} \Phi$ : Ein Teilchen, das durch einen solchen Spinor beschrieben wird, hat  $\Phi = \begin{pmatrix} 0 \\ \varphi \end{pmatrix}$  als Spinorwellenfunktion und heißt in

$x^3$ -Richtung polarisiert mit Spin  $-\frac{\hbar}{2}$ . Seine Ortsraumwahrscheinlichkeit ist wieder

$$|\Phi(x)|^2 = |\varphi(x)|^2 ,$$

und wird ebenfalls durch eine einzige Wellenfunktion beschrieben. Daneben sind aber auch alle Spinoren  $\Phi(x) = \begin{pmatrix} \varphi_1(x) \\ \varphi_2(x) \end{pmatrix}$  zugelassen. Sie werden als Spinoren gemischter Polarisierung bezeichnet.

Die Aktion  $D(g)$  der Drehgruppe auf diesen Spinoren hat folgende Form: Ist  $g \in SO(3)$  und  $\hat{g} \in SU(2)$  eine  $2 \times 2$ -Matrix mit  $\rho(\hat{g}) = g$  so gilt

$$D(g)\Phi(x) = \hat{g}\Phi(g^{-1}x)$$

für alle  $g \in SO(3)$ . Offenbar gilt:

$$\begin{aligned} \langle D(g)\Phi, D(g)\tilde{\Phi} \rangle &= \int d^3x \langle \hat{g}\Phi(g^{-1}x), \hat{g}\tilde{\Phi}(g^{-1}x) \rangle \\ &= \int d^3x \langle \Phi(g^{-1}x), \tilde{\Phi}(g^{-1}x) \rangle \\ &= \int d^3x \langle \Phi(x), \tilde{\Phi}(x) \rangle \\ &= \langle \Phi, \tilde{\Phi} \rangle ; \end{aligned}$$

d.h.  $D(g)$  ist unitär.  $D(g)$  ist allerdings keine Darstellung von  $SO(3)$ , weil die Matrix  $\hat{g}$  nur bis auf ein Vorzeichen bestimmt ist. Dieser Sachverhalt ist mathematisch sehr unbequem. Wir können ihn allerdings vermeiden, wenn wir  $D$  als eine Darstellung von  $SU(2)$  auffassen. Wir setzen für alle  $\hat{g} \in SU(2)$ :

$$D(\hat{g})\Phi(x) = \hat{g}\Phi(\rho(\hat{g})^{-1}x)$$

und beachten, daß für  $\hat{g}$  mit  $\rho(\hat{g}) = g$  die Aktion der Drehgruppe vorliegt. Wird dieser Umstand außer Acht gelassen, so definiert die letzte Gleichung eine Aktion der Gruppe  $SU(2)$  auf den Spinoren. Für diese Aktion gilt nun

$$\begin{aligned} D(\hat{g}_1)D(\hat{g}_2)\Phi(x) &= \hat{g}_1 D(\hat{g}_2)\Phi(\rho(\hat{g}_1)^{-1}x) \\ &= \hat{g}_1 \hat{g}_2 \Phi(\rho(\hat{g}_2)^{-1}\rho(\hat{g}_1)^{-1}x) \\ &= \hat{g}_1 \hat{g}_2 \Phi(\rho(\hat{g}_1 \hat{g}_2)^{-1}x) \\ &= D(\hat{g}_1 \hat{g}_2)\Phi(x) , \end{aligned}$$

d.h.

$$D(\widehat{g}_1)D(\widehat{g}_2) = D(\widehat{g}_1\widehat{g}_2) .$$

Damit ist aber  $D$  jetzt eine Darstellung von  $SU(2)$  im Raum  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^2)$  der Spinoren, die wir mit den selben Buchstaben bezeichnen wollen. Offenbar ist  $D$  auch unitär.

Wir können nun auch die Generatoren dieser Darstellung wie in Abschnitt 4.2 berechnen. Dazu beachten wir die im letzten Abschnitt gefundene Relation: Für

$$\begin{aligned} \widehat{g} &= \cos\left(\frac{|\omega|}{2}\right) - i \sin\left(\frac{|\omega|}{2}\right) \sigma\left(\frac{\omega}{|\omega|}\right) \\ &= \exp\left[-\frac{i}{2}\sigma(\omega)\right] \end{aligned}$$

gilt

$$\rho(\widehat{g}) = \exp A(\omega) ,$$

( $\omega \in \mathbb{R}^3$ ). Setzen wir, wie in Abschnitt 4.2,

$$\widehat{g}(\lambda) = \exp\left[-\frac{i}{2}\lambda\sigma(\omega)\right]$$

und berechnen analog

$$D(g(\lambda))^{-1} \frac{d}{d\lambda} D(g(\lambda)) ,$$

so finden wir

$$D(g(\lambda))^{-1} \frac{d}{d\lambda} D(g(\lambda)) = \frac{1}{i\hbar} \omega \cdot (L + S) ,$$

wobei

$$S_k = \frac{\hbar}{2} \sigma_k$$

unsere Spinoperatoren sind. Es ist deshalb sinnvoll, die Operatoren des Gesamtdrehimpulses einzuführen:

$$J_k = L_k + S_k .$$

Diese erfüllen offenbar ebenfalls die Vertauschungsrelationen

$$[J_k, J_l] = i\hbar\epsilon_{klm}J_m$$

woraus sofort folgt:

$$J^2 = \sum_{k=1}^3 J_k^2$$

kommutiert mit allen  $J_k$ . Ebenso gilt

$$[J_k, L^2] = 0.$$

Wir können deshalb einen den Kugelflächenfunktionen analogen Satz von „Kugelspinoren“ einführen, die nur Funktionen der Winkel sind. Diese Spinoren haben die Eigenschaft (Vergleiche Übung 9.)

$$\begin{aligned} J^2\Phi_{ljm} &= \hbar^2j(j+1)\Phi_{ljm}, \\ L^2\Phi_{ljm} &= \hbar^2l(l+1)\Phi_{ljm}, \\ J_3\Phi_{ljm} &= \hbar m\Phi_{ljm}, \end{aligned}$$

( $l = j \pm \frac{1}{2}$ ;  $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ ;  $m = -j, -j+1, \dots, j$ .)

Der HILBERTraum  $\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^2)$  hat bezüglich dieser Spinoren die natürliche Zerlegung

$$\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3, \mathbb{C}^2) = \bigoplus_{ljm} V_{ljm}$$

und es gilt

$$\Phi \in V_{ljm} \Leftrightarrow \Phi = \varphi(r)\Phi_{ljm}(x_0).$$

## 4.6 Pauligleichung, Eichinvarianz, minimale Kopplung

In Abschnitt 4.3 haben wir den HAMILTONoperator eines geladenen Teilchens im elektrischen Feld einer Punktladung  $Q$  mit zusätzlich angelegtem konstanten Magnetfeld  $B$  hergeleitet. Das Ergebnis war nach dem Korrespondenzprinzip

$$H_{op} = \frac{1}{2m} \left( -i\hbar\nabla - \frac{q}{c}A \right)^2 + q\Phi,$$

wobei gilt:  $A$  ist das Vektorpotential des Magnetfeldes  $B$ , d.h.

$$B = \operatorname{rot} A$$

und  $\Phi$  ist das elektrische Potential der Punktladung  $Q$ . Speziell gilt also

$$\Phi = \frac{Q}{r}$$

und  $A = \frac{1}{2}[B, x]$ , womit  $B = \operatorname{rot} A$  in der Tat erfüllt ist. Die Diskussion des ZEEEMAN-Effektes zeigte, daß dieser HAMILTONoperator für Spin  $\frac{1}{2}$ -Teilchen den Zusatzterm

$$-\frac{\hbar q}{2mc}\sigma(B)$$

enthalten mußte. Der vollständige HAMILTONoperator lautet deshalb

$$H_{op} = \frac{1}{2m} \left( -i\hbar\nabla - \frac{q}{c}A \right)^2 + q\Phi - \frac{\hbar q}{2mc}\sigma(B) .$$

Die Einschränkung, daß  $B$  ein konstantes Magnetfeld und  $\Phi$  das Potential einer Punktladung ist, kann in der Tat fallen gelassen werden: Sind  $E$  und  $B$  beliebige elektrische und magnetische Felder (u.U. auch zeitabhängig!) und  $A$  und  $\Phi$  die zugehörigen Vektorpotentiale und das elektrische Potential, so gibt die letzte Gleichung den vollständigen HAMILTONoperator für ein Teilchen an, das sich in diesen Feldern bewegt. Die zugehörige SCHRÖDINGERGleichung lautet

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \left[ \frac{1}{2m} \left( -i\hbar\nabla - \frac{q}{c}A \right)^2 + q\Phi - \frac{\hbar q}{2mc}\sigma(B) \right] \psi ,$$

wobei  $\psi$  ein zweikomponentiger Spinor ist. Diese Gleichung kann in die Form

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \left( \frac{1}{2m}D^2 + q\Phi \right) \psi \quad (4.8)$$

gebracht werden, wobei  $D$  der Operator

$$\begin{aligned} D &= \sigma \left( -i\hbar\nabla - \frac{q}{c}A \right) \\ &= \sum_{k=1}^3 \sigma_k \left( -i\hbar\frac{\partial}{\partial x^k} - \frac{q}{c}A^k \right) \end{aligned}$$

ist. Zum Beweis berechne man  $D^2$  unter Benutzung der Multiplikationsregel

$$\sigma_k\sigma_l = \delta_{kl}id + i\epsilon_{klm}\sigma_m$$

für die PAULImatrizen.

In der speziellen Form (4.8) heißt die SCHRÖDINGERGleichung eines Spin  $\frac{1}{2}$ -Teilchens PAULIgleichung. Sie enthält charakteristischerweise nicht die elektromagnetischen Felder  $E$  und  $B$ , sondern deren Vektorpotential. Die klassischen Bewegungsgleichungen enthalten hingegen nur die Felder selbst. Diese Tatsache scheint zunächst ein ernsthaftes Problem aufzuwerfen. Die Vektorpotentiale  $A$  und das elektrische Potential  $\Phi$  sind nämlich für gegebene elektrische Felder  $E$  und  $B$  nicht eindeutig bestimmt. Ersetzt man nach der Regel:

$$\begin{aligned} A &\rightarrow A' = A + \nabla\lambda \\ \Phi &\rightarrow \Phi' = \Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \lambda \end{aligned}$$

$A$  und  $\Phi$  durch  $A'$  und  $\Phi'$ , wobei  $\lambda$  eine beliebige Funktion von Raum und Zeit ist, so ändern sich die zugehörigen Felder  $E$  und  $B$  nicht. Die PAULIgleichung (4.8) ändert sich aber sehr wohl. Sie hat allerdings die bemerkenswerte Eigenschaft, daß diese Änderung durch die zusätzliche Transformation

$$\psi \rightarrow \psi' = e^{-i\frac{q\lambda}{\hbar c}} \psi$$

des Spinors  $\psi$  kompensiert wird, wie man durch kurzes Nachrechnen leicht zeigt. Wir können nun ein Argument benutzen, daß in der Vorlesung bereits mehrfach aufgetaucht und für die Quantentheorie charakteristisch ist: Eine solche Phasentransformation ist bei der Berechnung physikalischer Eigenschaften, wie Ortsraumwahrscheinlichkeiten usw., unwesentlich und läßt diese Größen invariant. Die gemeinsame Ersetzung der Potentiale  $A \rightarrow A'$ ,  $\Phi \rightarrow \Phi'$  und der Spinoren  $\psi \rightarrow \psi'$  ändert somit beobachtbare physikalische Eigenschaften nicht; die Freiheit in der Wahl der elektromagnetischen Potentiale wird lediglich durch eine Phasentransformation der Spinoren kompensiert, ohne daß sich die Werte physikalischer Größen ändern. Die Substitution

$$A \rightarrow A' = A + \nabla\lambda, \quad \Phi \rightarrow \Phi' = \Phi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \lambda$$

heißt bekanntlich Eichtransformation der Potentiale. Die entsprechende Transformation

$$\psi \rightarrow \psi' = e^{-i\frac{q\lambda}{\hbar c}} \psi$$

wird deshalb auch Eichtransformation der Wellenfunktion genannt.

Die nun folgenden Bemerkungen vertiefen diesen Sachverhalt noch ein wenig, haben allerdings erst in einer relativistischen Behandlung der Teilchen wirkliche Bedeutung. Wir schreiben zunächst die PAULIgleichung in der Form

$$i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial x^0} + i \frac{q}{\hbar c} \Phi \right) \psi = \frac{1}{2m} D^2 \psi$$

mit  $x^0 = ct$  und

$$D = -i\hbar \sum_{k=1}^3 \sigma_k \left( \frac{\partial}{\partial x^k} + i \frac{q}{\hbar c} A_k \right).$$

Dabei ist  $A_k = -A^k$ ; somit bilden die Größen  $A_0, A_k, (k = 1, 2, 3)$ , die Komponenten eines kovarianten Vektors, oder einer 1-Form im MINKOWSKIraum  $\mathbb{R}^4$ . Wir sehen: Der Übergang vom feldfreien Fall zum Fall eines Teilchens im Feld mit den kovarianten Potentialen  $A_\mu, (\mu = 0, 1, 2, 3)$ , wird durch die einfache Ersetzung

$$\frac{\partial}{\partial x^\mu} \rightarrow \nabla_\mu = \frac{\partial}{\partial x^\mu} + i \frac{q}{\hbar c} A_\mu$$

erreicht. Der Ausdruck  $\nabla_\mu$  heißt kovariante Ableitung und die formale Einführung des elektromagnetischen Feldes mit Hilfe dieser speziellen Ersetzung heißt minimale Kopplung an das gegebene Feld. Im Rahmen dieser Vorlesung hat diese minimale Kopplung noch keine tiefere Bedeutung; sie erhält diese erst in der modernen Theorie der Elementarkräfte; hier hat sich in der Tat gezeigt, daß alle Kraftwirkungen in der Natur in der Form einer solchen minimalen Kopplung auftreten.

## 4.7 Übungsaufgaben

### A9.1 Clebsch–Gordan–Koeffizienten für die Drehimpulskopplung ( $\ell$ ) mit ( $\frac{1}{2}$ )

Als Basis des Raums  $\mathcal{L}^2(S^2, \mathbb{C}^2)$  definiert man Kugelspinoren

$$Y_{\ell m}(x_0) e_\alpha \quad \text{für } \ell \in \mathbb{N}, \alpha = \pm \frac{1}{2} \quad \text{mit } e_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, e_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Die Spinoperatoren  $S_k$  lauten  $S_k = \frac{\hbar}{2} \sigma_k$ , wobei  $\sigma_k$  die PAULIMatrizen sind:

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

- (1) Zeige, daß  $\sigma_m \sigma_n = \delta_{mn} id + i\varepsilon_{mnk} \sigma_k$  und folgere mit der Notation  $\sigma(a) = a^k \sigma_k$  für  $a \in \mathbb{R}^3$ , daß  $\sigma(a) \sigma(b) = \langle a, b \rangle id + i\sigma(a \times b)$ .
- (2) Folgere aus (1), daß  $[S_m, S_n] = i\hbar \varepsilon_{mnk} S_k$ .
- (3) Die Gesamtdrehimpulsoperatoren  $J_k$  sind wie folgt definiert:  $J_k = L_k + S_k$ . Zeige  $[J^2, J_3] = 0$  und  $[L^2, J_k] = 0$ . Damit folgt, daß  $J^2$ ,  $J_3$  und  $L^2$  gemeinsam diagonalisiert werden können. Sie besitzen die Eigenwerte  $\hbar^2 j(j+1)$ ,  $\hbar m_j$  und  $\hbar^2 \ell(\ell+1)$ . Die gemeinsamen Eigenfunktionen tragen daher die Quantenzahlen  $j$ ,  $m_j$  und  $\ell$ .
- (4) Zeige  $[J_k, L \cdot S] = 0$  und  $[L^2, L \cdot S] = 0$ .
- (5) Zeige die Identität

$$(L \cdot S)^2 = \frac{\hbar^2}{4} L^2 - \frac{\hbar^2}{2} L \cdot S.$$

- (6) Setze

$$A := 1 + \frac{2}{\hbar^2} L \cdot S$$

und folgere aus (5), daß  $A^2 = \frac{1}{\hbar^2} L^2 + A$ . Im Raum der Kugelspinoren  $\psi$  mit  $L^2 = \hbar^2 \ell(\ell+1)$  wirkt daher  $A^2 - A$  als  $(A^2 - A)\psi = \ell(\ell+1)\psi$ , womit  $A$  die Eigenwerte  $-\ell$  und  $\ell+1$  hat. Daraus folgt, daß in diesem Raum die Operatoren

$$P_+ = \frac{\ell + A}{2\ell + 1}, \quad P_- = 1 - P_+ = \frac{\ell + 1 - A}{2\ell + 1}$$

Projektoren sind. Die Funktionen  $Y_{\ell m} e_\alpha$  bilden eine Basis für diesen Raum.

- (7) Zeige

$$J^2 = \hbar^2 \left( \ell + \frac{1}{2} \right) \left( \ell + \frac{3}{2} \right) P_+ + \hbar^2 \left( \ell - \frac{1}{2} \right) \left( \ell + \frac{1}{2} \right) P_-$$

und folgere, daß  $j = \ell \pm \frac{1}{2}$ . Was gilt für  $\ell = 0$ ?

- (8) Zeige  $J_3 Y_{\ell m} e_\alpha = \hbar(m + \alpha) Y_{\ell m} e_\alpha =: \hbar m_j Y_{\ell m} e_\alpha$ . Damit sind  $Y_{\ell, m_j \mp \frac{1}{2}} e_{\pm \frac{1}{2}}$  Eigenfunktionen von  $J_3$  zum Eigenwert  $m_j$ .
- (9) Zeige  $L \cdot S = L_3 S_3 + \frac{1}{2}(L_+ S_- + L_- S_+)$ , wobei  $S_\pm = S_1 \pm iS_2$ .

(10) Zeige, daß

$$\begin{aligned}\Phi_{\ell, j=\ell+\frac{1}{2}, m_j} &= \sqrt{\frac{\ell+m_j+\frac{1}{2}}{2\ell+1}} Y_{\ell, m_j-\frac{1}{2}} e_{\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{\ell-m_j+\frac{1}{2}}{2\ell+1}} Y_{\ell, m_j+\frac{1}{2}} e_{-\frac{1}{2}} \quad (4.9) \\ \Phi_{\ell, j=\ell-\frac{1}{2}, m_j} &= -\sqrt{\frac{\ell-m_j+\frac{1}{2}}{2\ell+1}} Y_{\ell, m_j-\frac{1}{2}} e_{\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{\ell+m_j+\frac{1}{2}}{2\ell+1}} Y_{\ell, m_j+\frac{1}{2}} e_{-\frac{1}{2}}\end{aligned}$$

gerade die Eigenfunktionen der Projektoren  $P_{\pm}$  sind:

$$P_{\pm} \Phi_{\ell, j=\ell\pm\frac{1}{2}, m_j} = \Phi_{\ell, j=\ell\pm\frac{1}{2}, m_j}, \quad P_{\pm} \Phi_{\ell, j=\ell\mp\frac{1}{2}, m_j} = 0.$$

Verifiziere, daß

$$J^2 \Phi_{\ell j m_j} = \hbar^2 j(j+1) \Phi_{\ell j m_j}, \quad J_3 \Phi_{\ell j m_j} = \hbar m_j \Phi_{\ell j m_j}, \quad L^2 \Phi_{\ell j m_j} = \hbar^2 \ell(\ell+1) \Phi_{\ell j m_j}.$$

Die Zahlen in (4.9) heißen *CLEBSCH-GORDAN-Koeffizienten* für die Kopplung  $(\ell)$  mit  $(\frac{1}{2})$ .

### H9.1 Zur Parität der Kugelspinoren

Nach A9.1.10 gibt es zu festem  $j$  Zustände mit  $\ell = j \pm \frac{1}{2}$ , d.h. verschiedener Parität.

- (1) Zeige, daß für den Paritätoperator  $P$  gilt:  $P \Phi_{\ell j m_j} = (-1)^{\ell} \Phi_{\ell j m_j}$ .
- (2) Zeige

$$\sigma(x_0)^2 = 1, \quad [J_k, \sigma(x_0)] = 0, \quad P \sigma(x_0) P = -\sigma(x_0).$$

- (3) Folgere für  $\ell = j \pm \frac{1}{2}$ , daß die Funktionen  $\psi_{j m_j} := \sigma(x_0) \Phi_{\ell j m_j}$  Eigenfunktionen zu  $J^2$  und  $J_3$  mit Eigenwerten  $\hbar^2 j(j+1)$  bzw.  $\hbar m_j$  sind und  $P \psi_{j m_j} = (-1)^{\ell+1} \psi_{j m_j}$ .
- (4) Zeige, daß es ein  $c \in \mathbb{C}$  gibt, so daß mit  $\ell' = j \mp \frac{1}{2}$  gilt:  $\psi_{j m_j} = c \Phi_{\ell' j m_j}$ .
- (5) Zeige mit (2), daß  $c = 1$  oder  $c = -1$ .

### H9.2 Weiteres zum Operator $A$

- (1) Zeige, daß  $\sigma(x_0)$  und  $A$  antikommutieren:  $\sigma(x_0) A = -A \sigma(x_0)$ .
- (2) Zeige  $A^2 = \frac{1}{\hbar^2} J^2 + \frac{1}{4}$ . Das wie folgt definierte  $\widehat{A}$  hat für festes  $j$  Eigenwerte  $\pm 1$ :

$$\widehat{A} = \frac{A}{\sqrt{j(j+1) + \frac{1}{4}}}.$$

**H9.3** *Die Feinstruktur*

Als (eine) relativistische Korrektur zum HAMILTONoperator  $H_0$  des Wasserstoffatoms gibt es einen zusätzlichen Potentialbeitrag, die Spin–Bahn–Kopplung

$$H' = \frac{1}{2m^2c^2} (L \cdot S) \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( -\frac{e^2}{r} \right).$$

- (1) Zeige, daß  $J_3$ ,  $J^2$ ,  $L^2$  mit  $H_0$  und  $H'$  vertauschen.
- (2) Berechne den Beitrag von  $H'$  zu den ersten beiden Energieniveaus des Wasserstoffatoms in erster Ordnung Störungstheorie. Gib das Ergebnis in eV an.

Tip: Die  $2p$ –Radialfunktion des Wasserstoffatoms lautet

$$R_{2p}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}(2r_0)^3} \frac{r}{r_0} e^{-\frac{r}{2r_0}}.$$

# Kapitel 5

## $N$ -Elektronensysteme

### 5.1 Das Pauliprinzip

Im Abschnitt 3.1 haben wir zum ersten Mal angesprochen, wie ein System von  $N$  Teilchen zu beschreiben ist, nämlich durch eine Wellenfunktion

$$\psi : \underbrace{\mathbb{R}^3 \times \dots \times \mathbb{R}^3}_{N\text{-mal}} \rightarrow \mathbb{C} .$$

Wir sehen jetzt, wie diese Aussage verallgemeinert werden muß, wenn die Teilchen den Spin  $\frac{1}{2}$  besitzen: Für den Fall, daß sich ein Teilchen im Spinpolarisationszustand  $e_{\alpha_i}$  mit

$$S_3^{(i)} e_{\alpha_i} = \hbar \alpha_i e_{\alpha_i} ,$$

( $\alpha_i = \pm \frac{1}{2}$ ), befindet, muß der Gesamtspinzustand (oder Multispinor) durch das Tensorprodukt  $e_{\alpha_1} \otimes \dots \otimes e_{\alpha_N}$  gegeben sein und die Gesamtwellenfunktion ist durch

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) e_{\alpha_1} \otimes \dots \otimes e_{\alpha_N}$$

gegeben. Bei allgemeinsten Polarisation muß daher die Gesamtwellenfunktion die Form

$$\Phi(x_1, \dots, x_N) = \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \Phi_{\alpha_1 \dots \alpha_N} e_{\alpha_1} \otimes \dots \otimes e_{\alpha_N}$$

besitzen. Wir können diesen Sachverhalt mathematisch offenbar so formulieren: Ein System von  $N$  Teilchen mit Spin  $\frac{1}{2}$  besitzt eine Gesamtwellenfunktion

$$\Phi : \underbrace{\mathbb{R}^3 \times \dots \times \mathbb{R}^3}_{N\text{-mal}} \rightarrow \underbrace{\mathbb{C}^2 \otimes \dots \otimes \mathbb{C}^2}_{N\text{-mal}} = \otimes^N \mathbb{C}^2 .$$

Für das natürlich induzierte Skalarprodukt in  $\otimes^N \mathbb{C}^2$  gilt

$$\langle e_{\alpha_1} \otimes \cdots \otimes e_{\alpha_N}, e_{\beta_1} \otimes \cdots \otimes e_{\beta_N} \rangle = \delta_{\alpha_1 \beta_1} \cdots \delta_{\alpha_N \beta_N} .$$

Wir können deshalb im Raum unserer Wellenfunktionen  $\Phi$  ein Skalarprodukt definieren:

$$\begin{aligned} \langle \Phi, \tilde{\Phi} \rangle &= \int d^3 x_1 \cdots d^3 x_N \langle \Phi(x_1, \dots, x_N), \tilde{\Phi}(x_1, \dots, x_N) \rangle \\ &= \int d^3 x_1 \cdots d^3 x_N \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \overline{\Phi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}(x_1, \dots, x_N)} \tilde{\Phi}_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}(x_1, \dots, x_N) . \end{aligned}$$

Der quantenmechanische HILBERTraum unseres *N*-Teilchensystems besteht deshalb aus allen Funktionen

$$\Phi : \underbrace{\mathbb{R}^3 \times \cdots \times \mathbb{R}^3}_{N\text{-mal}} \rightarrow \otimes^N \mathbb{C}^2$$

mit

$$\|\Phi\|^2 = \langle \Phi, \Phi \rangle < \infty$$

und wird mit

$$\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^{3N}, \otimes^N \mathbb{C}^2)$$

bezeichnet. Die SCHRÖDINGERGleichung lautet wie stets

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi = H_{op} \Phi ,$$

wobei  $H_{op}$  problemangepaßt zu bestimmen ist. Für *N* Elektronen im Feld einer Punktladung  $Q = -Ne$ , d.h. für ein neutrales Atom mit *N* Elektronen ergibt sich nach dem Korrespondenzprinzip

$$H_{op} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^3 \left( \Delta_i - \frac{Ne^2}{|x_i|} \right) + \sum_{i < k} \frac{e^2}{|x_i - x_k|} .$$

Die Aktion der Drehgruppe oder besser der Gruppe  $SU(2)$  ist offenbar wie folgt zu definieren, ( $g \in SU(2)$ ):

$$\begin{aligned} D(g)\Phi(x_1, \dots, x_N) &= \underbrace{g \otimes \cdots \otimes g}_{N\text{-mal}} \Phi(\rho(g)^{-1}x_1, \dots, \rho(g)^{-1}x_N) \\ &= \Phi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}(\rho(g)^{-1}x_1, \dots, \rho(g)^{-1}x_N) g e_{\alpha_1} \otimes \cdots \otimes g e_{\alpha_N} . \end{aligned}$$

$D(g)$  ist, wie man leicht nachrechnet wieder unitär und besteht, wie bereits am einzelnen Elektron gezeigt, aus einer gemeinsamen Drehung der Ortsvektoren  $x_i$  und der Elektronspins.  $D(g)$  ist eine Symmetrietransformation unseres HAMILTONoperators. Die SCHRÖDINGERGleichung weist jetzt aber eine neue Symmetrie auf, die sich erst im  $N$ -Teilchensystem zeigt und für einzelne Teilchen gar nicht sichtbar ist. Sei  $\sigma$  eine Permutation der Zahlen  $1, \dots, N$ . Wir können  $\sigma$  eine Transformation der Wellenfunktionen  $\Phi$  zuordnen, indem wir setzen:

$$P_\sigma \Phi(x_1, \dots, x_N) = \Phi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}(x_{\sigma(1)}, \dots, x_{\sigma(N)}) e_{\alpha_{\sigma(1)}} \otimes \dots \otimes e_{\alpha_{\sigma(N)}} .$$

Diese Transformation vertauscht simultan die Teilchenkoordinaten und die Elektronspinzustände  $e_\alpha$ . Es gilt

$$P_\sigma^{-1} H_{op} P_\sigma = H_{op} , \quad (5.1)$$

sowie:  $P_\sigma$  ist unitär.  $P_\sigma$  ist also eine neue, im  $N$ -Teilchensystem auftretende Symmetrietransformation. Sie existiert für  $N$  Elektronen nur, weil die Elektronen als Teilchen nicht unterscheidbar sind. Sie haben die gleiche Ladung und die gleiche Masse und nur aus diesem Grund besitzt der HAMILTONoperator die Eigenschaft (5.1). Für ein System von  $N$ -Teilchen mit unterschiedlicher Masse existiert diese Symmetrie in der Tat nicht. Wir bemerken zusätzlich, daß  $P_\sigma$  auch die Eigenschaft besitzt, mit den Drehtransformationen zu kommutieren:

$$P_\sigma^{-1} D(g) P_\sigma = D(g) ;$$

der Beweis sei auch hier dem Leser überlassen, der mittlerweile sicher geübt genug (und sicher auch gewillt) ist, solche Identitäten selbst zu verifizieren.

Die oben eingeführten Wellenfunktionen  $\Phi$  lassen sich nun in konkreten physikalischen Fällen mit den experimentell beobachteten Atomzuständen vergleichen. Es ergibt sich ein bemerkenswerter Überschuß an theoretisch erwarteten Zuständen; d.h. die Menge unserer Wellenfunktionen ist zu mächtig und muß zusätzlich eingeschränkt werden. Die Lösung dieses Problems besteht in der axiomatischen Einführung des sogenannten PAULIprinzips, welches lautet:

Nur diejenigen Wellenfunktionen  $\Phi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^{3N}, \otimes^N \mathbb{C}^2)$  sind physikalisch realisiert, die der Bedingung

$$P_\sigma \Phi = \epsilon_\sigma \Phi$$

für jede Permutation  $\sigma$  genügen.

$\epsilon_\sigma$  steht für das Signum der Permutation  $\sigma$ . Offenbar bedeutet dies, daß die Wellenfunktion  $\Phi$  unter simultaner Permutation der Spinzustände  $e_{\alpha_i}$  und der Koordinatenvektoren  $x_i$  antisymmetrisch ist. Wir wollen diesen Sachverhalt im nächsten Abschnitt am Beispiel des Heliumatoms näher untersuchen, bemerken aber zunächst allgemein: Wegen (5.1)

$$P_\sigma^{-1} H_{op} P_\sigma = H_{op}$$

gilt auch für den Zeitentwicklungsoperator  $U(t) = \exp[-\frac{i}{\hbar}tH_{op}]$ :

$$P_\sigma^{-1} U(t) P_\sigma = U(t) \text{ oder } P_\sigma U(t) = U(t) P_\sigma .$$

Erfüllt daher die Startwellenfunktion  $\Phi_0$

$$P_\sigma \Phi_0 = \epsilon_\sigma \Phi_0 ,$$

so gilt für alle Zeiten

$$P_\sigma U(t) \Phi_0 = U(t) P_\sigma \Phi_0 = \epsilon_\sigma U(t) \Phi_0 ,$$

d.h. die zeitabhängige Wellenfunktion, die als Lösung der SCHRÖDINGERGleichung entsteht, bleibt für alle Zeiten antisymmetrisch. Wir haben in Kapitel 3, zumindest plausibel gemacht, daß die Startwellenfunktionen i.A. als Eigenfunktionen von Operatoren, die physikalischen Observablen entsprechen, realisiert werden; exemplarisch hatten wir hierfür einen bestimmten HAMILTONoperator benutzt. Wenn in der Tat völlig identische Teilchen vorliegen, so gibt es keine Observablen, die zwischen ihnen unterscheiden. Eine Startwellenfunktion, die sich unter Permutationen  $P_\sigma$  in eine wesentlich andere Funktion transformieren würde, könnte deshalb nicht durch eine Messung fixiert werden. Das PAULIprinzip besagt nun, daß dies auch nicht notwendig ist; die Wellenfunktion ändert sich zwar unter Permutation, aber sie ändert sich bestenfalls um ein Vorzeichen, das wie bereits mehrfach an anderer Stelle betont, die Werte von physikalischen Observablen nicht beeinflußt.

Wir haben unsere Einführung des PAULIprinzips an einem speziellen HAMILTONoperator demonstriert. Unsere Argumente bleiben aber ungeändert richtig, auch wenn der HAMILTONoperator eine kompliziertere Gestalt besitzt. Tatsächlich existiert z.B. für Elektronen im Ladungsfeld die sogenannte Spin-Bahn-Wechselwirkung, die wir in Übung 9. etwas studiert haben; da sie in gleicher Form für jedes einzelne der Elektronen auftritt, ist der GesamthAMILTONoperator aber wieder invariant unter Permutationen. Ähnliches findet man für kompliziertere Zusatzterme, die für eine realistische Beschreibung der Atome nicht unwesentlich sind, deren Diskussion hier aber unterbleiben muß.

## 5.2 Das Heliumatom

Wir betrachten jetzt konkret den Fall  $N = 2$ , d.h. zwei Elektronen im Feld eines zweifach geladenen Atomkerns und untersuchen die Energieeigenfunktionen dieses Systems. Der HAMILTONoperator hat die Form

$$\begin{aligned} H_{op} &= H_1 + H_2 + H' , \\ H_i &= -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i - \frac{Ze^2}{|x_i|} , \quad (i = 1, 2), \\ H' &= \frac{e^2}{|x_1 - x_2|} . \end{aligned}$$

$H'$  ist die COULOMBabstoßung der beiden Elektronen und  $H_i$  ist der HAMILTONoperator des  $i$ -ten Teilchens im elektrischen Feld des Kerns. Eine nicht sehr genaue, aber qualitativ ausreichende Methode, die zugehörigen Eigenfunktionen und Energien zu bestimmen, liefert die Störungstheorie mit  $H'$  als Störpotential. Der ungestörte HAMILTONoperator ist

$$H_0 = H_1 + H_2$$

und seine Eigenfunktionen und Energien sind uns aus Abschnitt 2.5 wohlbekannt, wo ja die Eigenfunktionen von  $H_i$  vollständig berechnet wurden. Berücksichtigt man den Elektronenspin, so ergibt sich für den tiefsten Eigenwert sofort

$$E_0 = -4E_{at} - 4E_{at} = -8E_{at} , \quad (E_{at} = 13,6 \text{ [eV]}),$$

mit den Eigenfunktionen

$$\psi_{000}(x_1)\psi_{000}(x_2)e_\alpha \otimes e_\beta .$$

Für den energetisch zweittiefsten Eigenwert folgt:

$$E_1 = -4E_{at} - E_{at} = -5E_{at}$$

mit den zugehörigen Eigenfunktionen:

$$\begin{aligned} \psi_{000}(x_1)\psi_{100}(x_2)e_\alpha \otimes e_\beta & , \quad (\alpha, \beta = \pm \frac{1}{2}), \\ \psi_{100}(x_1)\psi_{000}(x_2)e_\alpha \otimes e_\beta & , \\ \psi_{000}(x_1)\psi_{01m}(x_2)e_\alpha \otimes e_\beta & , \quad m = -1, 0, 1 , \\ \psi_{01m}(x_1)\psi_{000}(x_2)e_\alpha \otimes e_\beta & , \quad m = -1, 0, 1 , \end{aligned}$$

wobei wir  $\psi_{nlm}$  mit der radialen Quantenzahl  $n$ , der Drehimpulsquantenzahl  $l$  und der magnetischen Quantenzahl  $m$  indizieren, so daß der Energieeigenwert von  $H_i$  die Form

$$-\frac{4E_{at}}{(n+l+1)^2}$$

besitzt. (Zu beachten ist, daß die Wellenfunktionen ebenfalls von der Kernladung abhängen und nicht einfach gleich den Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms sind.)

Bei der Auflistung der Eigenfunktionen ist das PAULIprinzip nicht berücksichtigt; wir erhalten deshalb für die tiefste Energie 4 Zustände durch den Spinfreiheitsgrad allein. Diese 4-fache Entartung wird empirisch nicht beobachtet; stattdessen existiert nur ein einziger Zustand. Das PAULIprinzip bewirkt offenbar, daß dies der Zustand

$$\psi_{000}(x_1)\psi_{000}(x_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(e_{\frac{1}{2}}\otimes e_{-\frac{1}{2}}-e_{-\frac{1}{2}}\otimes e_{\frac{1}{2}}\right)$$

ist, denn im Ortsraumanteil sind die zugehörigen Wellenfunktionen bereits symmetrisch. Wir schreiben der Einfachheit halber

$$\varphi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(e_{\frac{1}{2}}\otimes e_{-\frac{1}{2}}-e_{-\frac{1}{2}}\otimes e_{\frac{1}{2}}\right).$$

Der Faktor  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  wurde überdies nur eingeführt, damit die Gesamtwellenfunktion auf 1 normiert ist. Für die antisymmetrischen Wellenfunktionen zu  $E_1$  ergibt das PAULIprinzip mit

$$\begin{aligned}\psi_{1m}^{\pm}(x_1, x_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{000}(x_1)\psi_{01m}(x_2) \pm \psi_{01m}(x_1)\psi_{000}(x_2)), \\ \psi_{00}^{\pm}(x_1, x_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{000}(x_1)\psi_{100}(x_2) \pm \psi_{100}(x_1)\psi_{000}(x_2))\end{aligned}$$

und

$$\varphi_M^1(x_1, x_2) = \begin{cases} e_{\frac{1}{2}}\otimes e_{\frac{1}{2}}, & M = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left(e_{\frac{1}{2}}\otimes e_{-\frac{1}{2}}+e_{-\frac{1}{2}}\otimes e_{\frac{1}{2}}\right), & M = 0 \\ e_{-\frac{1}{2}}\otimes e_{-\frac{1}{2}}, & M = -1 \end{cases}$$

die antisymmetrischen Wellenfunktionen

$$\psi_{1m}^+\varphi_0^0, \psi_{1m}^-\varphi_M^1, \psi_{00}^+\varphi_0^0, \psi_{00}^-\varphi_M^1.$$

Statt ursprünglich 32, erhalten wir nach Berücksichtigung des PAULIprinzips nur noch 14 erlaubte Zustände, was durch den experimentellen Befund auch bestätigt wird. Bei der störungstheoretischen Berücksichtigung von  $H'$  ist in erster Ordnung nur der Erwartungswert von  $H'$  bezüglich dieser Zustände zu berechnen. Für die ersten beiden Zustände ist dieser durch

$$A^\pm = \int d^3x_1 d^3x_2 \overline{\psi_{1m}^\pm(x_1, x_2)} \psi_{1m}^\pm(x_1, x_2) \frac{e^2}{|x_1 - x_2|}$$

gegeben; die Spinabhängigkeit der Wellenfunktionen hebt sich trivial weg. Tatsächlich ist dieses Integral auch von  $m$  unabhängig. Für die beiden letzten Zustände ergibt sich analog der Erwartungswert

$$B^\pm = \int d^3x_1 d^3x_2 \overline{\psi_{00}^\pm(x_1, x_2)} \psi_{00}^\pm(x_1, x_2) \frac{e^2}{|x_1 - x_2|},$$

und die zugehörigen Energieeigenwerte nehmen näherungsweise die Form

$$E = -5E_{at} + A_\pm$$

bzw.

$$E = -5E_{at} + B_\pm$$

an.

Die Spinwellenfunktionen  $\varphi_0^0$  und  $\varphi_M^1$  sind per Konstruktion antisymmetrisch, respektive symmetrisch. Untersucht man die sogenannten Gesamtspinoperatoren

$$\begin{aligned} S_k &= S_k^{(1)} + S_k^{(2)} \\ &= S_k \otimes id + id \otimes S_k, \end{aligned}$$

so gilt

$$[S_k, S_l] = i\hbar\epsilon_{klm} S_m,$$

sowie

$$\begin{aligned} S^2 \varphi_0^0 &= 0, \\ S^2 \varphi_M^1 &= \hbar^2 1(1+1) \varphi_M^1 = 2\hbar^2 \varphi_M^1, \\ S_3 \varphi_0^0 &= 0 \text{ und} \\ S_3 \varphi_M^1 &= \hbar M \varphi_M^1. \end{aligned}$$

Die Werte der Gesamtspinzahl sind somit 0 für  $\varphi_0^0$  und 1 für  $\varphi_1^1$ . An der Energieaufspaltung der beiden ersten aufgelisteten Zustände erkennen wir, daß

$$\begin{aligned} \text{für } S = 0 & : E = -5E_{at} + A_+ \text{ und} \\ \text{für } S = 1 & : E = -5E_{at} + A_- \text{ gilt.} \end{aligned}$$

An der Form von  $A_{\pm}$  erkennt man sofort, daß  $0 < A_- < A_+$  gelten muß. Die COULOMBrepulsion ist für kleine Abstände  $|x_1 - x_2|$  am stärksten. Im Integral  $A_-$  verschwindet aber  $\psi_{1m}^-(x_1, x_2)$  für  $x_1 = x_2$ , weil

$$\psi_{1m}^-(x_1, x_2) = -\psi_{1m}^-(x_2, x_1)$$

gilt. Die analoge Aussage gilt für die letzten beiden Zustände:

$$\begin{aligned} \text{Für } S = 0 & \text{ ist } E = -5E_{at} + B_+ , \\ \text{für } S = 1 & \text{ ist } E = -5E_{at} + B_- , \end{aligned}$$

und  $0 < B_- < B_+$  gilt, weil  $\psi_{00}^-(x_1, x_2)$  antisymmetrisch ist. (Vergleiche Übung 10.)

Der entscheidende Punkt in dieser Diskussion ist die Erkenntnis, daß die Energie eines Mehrteilchensystems vom Gesamtspin des Systems abhängt, obwohl der HAMILTONoperator keine spinabhängigen Terme aufweist. Der Grund hierfür ist offenbar allein das PAULIprinzip, das nicht nur die erlaubten Wellenfunktionen einschränkt, sondern offenbar auch Gesamtspin-abhängige Energieaufspaltungen bewirkt.

In Verallgemeinerung des oben geschilderten Sachverhaltes ergibt sich allgemein auch für schwere Atome als Folge des PAULIprinzips die erste HUNDSche Regel:

Im Atom sind die Zustände mit maximalem Elektronengesamtspin energetisch bevorzugt.

Wir werden diese Regel zum Anlaß nehmen, später den Gesamtspin näher zu untersuchen.

### 5.3 Die Elektronenstruktur der Atomkerne

Wir könnten nun in der gleichen Weise versuchen allgemein die energetischen Grundzustände von Atomen zu diskutieren, indem wir zunächst die

Abstoßung der Elektronen vernachlässigen und in einem zweiten Schritt erst störungstheoretisch berücksichtigen. Ein solches Vorgehen liefert mit praktikablem Aufwand allerdings zu grobe Resultate und muß durch effizientere Verfahren ersetzt werden, die hier zu schildern nicht der Platz ist. Stattdessen vertrauen wir besser unserer physikalischen Intuition und überlegen uns, was denn der Effekt der COULOMBREPLUSION tatsächlich bewirken könnte. Offenbar wird für ein einzelnes Elektron die Kernladung durch die Präsenz anderer Elektronen effektiv abgeschirmt. Außerdem ist eine leichte Formänderung in der  $r$ -Abhängigkeit des Kernpotentials zu erwarten. Wir können diese Effekte durch eine Abänderung des Kernpotentials simulieren:

$$-\frac{e^2}{|x_i|} \rightarrow -\frac{(Z - \sigma)e^2}{|x_i|} + \frac{c}{|x_i|^2}.$$

Die Konstanten  $\sigma$  und  $c$  werden dabei effektiv von der Kernladung  $N$  abhängen. Der erste Anteil des neuen Kernpotentials ist in der Form unproblematisch. In Energien und Eigenfunktionen des von uns vollständig gelösten COULOMBproblems ist lediglich die Kernladung durch  $(N - \sigma)$  zu ersetzen. Der Effekt des zweiten Terms ist struktureller Art. Er bewirkt, daß die Einteilchenenergien nicht mehr die Form

$$E = -\frac{const}{(n + l + 1)^2}$$

besitzen und damit für alle Zustände mit  $n + l = n' + l'$  energetisch entartet sind. Stattdessen spalten diese Zustände auf, und zwar so, daß höhere  $l$ -Werte energetisch nach oben geschoben werden. Für die Elektronenstruktur hat dies den folgenden Effekt: Auf Grund des PAULIPRINZIPS besitzt der energetische Grundzustand eine Wellenfunktion die in ihrem Ortsanteil das Produkt von Eigenfunktionen  $\varphi_{nlm}(x_i)$  mit Eigenenergien  $E_{nl}$  ist. Für sie gilt

$$H(x_i)\varphi_{nlm}(x_i) = E_{nl}\varphi_{nlm}(x_i)$$

mit

$$H(x_i) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i - \frac{(Z - \sigma)e^2}{|x_i|} + \frac{c}{|x_i|^2}.$$

Die Eigenwerte sind jetzt für alle  $n, l$  verschieden, wobei größere  $l$ -Werte zu kleineren negativen Energien führen. (Effekt von  $\frac{c}{|x_i|^2}$ ). In der Grundzustandswellenfunktion ist dasjenige Produkt der Einteilchenwellenfunktionen  $\varphi_{n_i l_i m_i}(x_i)$  realisiert, das zur niedrigsten Gesamtenergie

$$E = \sum_{i=1}^N E_{n_i l_i}$$

gehört. Außerdem soll das PAULIprinzip gelten. Beachten wir den Spinfreiheitsgrad der Elektronen, so ergibt das PAULIprinzip, daß im Produkt der Einteilchenfunktionen  $\varphi_{n_i l_i m_i}$  ein und derselbe Zustand maximal nur zweimal erscheinen darf; die Elektronen besetzen somit im Grundzustand mit wachsendem  $N$  jede dieser Einteilchenfunktionen zweimal. Es ergibt sich die folgende Tabelle der Elektronenkonfigurationen für das Periodensystem der Elemente: (siehe Abbildung 5.1)

*Zur Erklärung:* Die Tabelle benutzt die historisch gewachsenen Notationen:

	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i>
$N = n + l + 1 =$	1	2	3	4	5	6	7

und

	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	...
$l =$	0	1	2	3	4	5	...

## 5.4 Optimierung der Wellenfunktionen: Variationsverfahren

Die Einteilchenwellenfunktionen des letzten Kapitels lassen sich theoretisch etwas besser begründen, als die intuitive Vorgehensweise vermuten läßt. Dazu macht man folgende Vorüberlegung. Sei  $H_{op}$  der HAMILTONoperator eines quantenmechanischen Problems, mit der Eigenschaft, daß  $H_{op}$  einen tiefsten, endlichen Eigenwert mit zugehöriger Wellenfunktion  $\psi_0$  (mit  $\|\psi_0\| = 1$ ) besitzt. Dann gilt für den Energieerwartungswert  $\langle \psi, H_{op} \psi \rangle$  einer beliebigen Wellenfunktion  $\psi$ , (mit  $\|\psi\| = 1$ ),

$$\langle \psi, H_{op} \psi \rangle \geq E_0 .$$

Das Gleichheitszeichen wird genau für  $\psi_0$  angenommen, d.h. als Funktion von  $\psi$  besitzt  $\langle \psi, H_{op} \psi \rangle$  ein Minimum bei  $\psi = \psi_0$ . Ist  $\psi(\alpha_1, \dots, \alpha_k)$  eine Schar von Wellenfunktionen, die von  $k$  Parametern  $\alpha_k$  abhängt und gilt für alle Parameterwerte  $\|\psi(\alpha_1, \dots, \alpha_k)\| = 1$ , so macht es Sinn, den minimalen Energieerwartungswert  $\langle \psi(\alpha_1, \dots, \alpha_k), H_{op} \psi(\alpha_1, \dots, \alpha_k) \rangle$  zu bestimmen. Dieser trete für die Parameterwerte  $\alpha_1^0, \dots, \alpha_k^0$  auf. Dann ist offenbar unter allen Wellenfunktionen der Form  $\psi(\alpha_1, \dots, \alpha_k)$  die Funktion  $\psi(\alpha_1^0, \dots, \alpha_k^0)$  diejenige, die den energetischen Grundzustand am besten approximiert. Die Einteilchenfunktionen des letzten Abschnitts haben die Form

$$\Phi(x) = \psi_{nlm}(x)e_\alpha ,$$

Schale:	K		L			M			N				O					P						Q
Element	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	5g	6s	6p	6d	6f	6g	6h	7s		
1. H	1																							
2. He	2																							
3. Li	2	1																						
4. Be	2	2																						
5. B	2	2	1																					
6. C	2	2	2																					
7. N	2	2	3																					
8. O	2	2	4																					
9. F	2	2	5																					
10. Ne	2	2	6																					
11. Na	2	2	6	1																				
12. Mg	2	2	6	2																				
13. Al	2	2	6	2	1																			
14. Si	2	2	6	2	2																			
15. P	2	2	6	2	3																			
16. S	2	2	6	2	4																			
17. Cl	2	2	6	2	5																			
18. A	2	2	6	2	6																			
19. K	2	2	6	2	6	1																		
20. Ca	2	2	6	2	6	2																		
21. Sc	2	2	6	2	6	1																		
22. Ti	2	2	6	2	6	2																		
23. V	2	2	6	2	6	3																		
24. Cr	2	2	6	2	6	5	1																	
25. Mn	2	2	6	2	6	5	2																	
26. Fe	2	2	6	2	6	6	2																	
27. Co	2	2	6	2	6	7	2																	
28. Ni	2	2	6	2	6	8	2																	
29. Cu	2	2	6	2	6	10	1																	
30. Zn	2	2	6	2	6	10	2																	
31. Ga	2	2	6	2	6	10	2	1																
32. Ge	2	2	6	2	6	10	2	2																
33. As	2	2	6	2	6	10	2	3																
34. Se	2	2	6	2	6	10	2	4																
35. Br	2	2	6	2	6	10	2	5																
36. Kr	2	2	6	2	6	10	2	6																
37. Rb	2	2	6	2	6	10	2	6																
38. Sr	2	2	6	2	6	10	2	6																
39. Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1															
40. Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2															
41. Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4															
42. Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5															
43. Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	(5)															
44. Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7															
45. Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8															
46. Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10															
47. Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10															
48. Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10															
49. In	2	2	6	2	6	10	2	6	10															
50. Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10															
51. Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10															
52. Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10															
53. I	2	2	6	2	6	10	2	6	10															
54. Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10															
55. Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10															
56. Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10															
57. La	2	2	6	2	6	10	2	6	10															
58. Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	(1)														
59. Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	(2)														
60. Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	(3)														
61. Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	(4)														
62. Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6														
63. Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7														
64. Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7														
65. Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	(8)														
66. Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	(9)														
67. Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	(10)														
68. Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	(11)														
69. Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13														
70. Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
71. Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
72. Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
73. Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
74. W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
75. Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
76. Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
77. Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
78. Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
79. Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
80. Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
81. Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
82. Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
83. Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
84. Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
85. At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
86. Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
87. Fa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
88. Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
89. Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
90. Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
91. Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														
92. U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14														

Abbildung 5.1: Elektronenstrukturen der Elemente; aus H. Preuss, „Grundriss der Quantenchemie“

wobei  $\psi_{nlm}$  die SCHRÖDINGERgleichung

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{(Z-\sigma)e^2}{r} + \frac{c}{r^2} \right) \psi_{nlm} = \epsilon_{nl}\psi_{nlm}$$

erfüllt (mit  $\|\psi_{nlm}\|^2 = 1$ ).  $\psi_{nlm}$  hat die Form  $f_{nl}(r)Y_{lm}$ . Insbesondere hängt  $\varphi_{nlm}$  und damit  $\Phi$  von  $\sigma$  und  $c$  ab. Wir schreiben

$$\Phi(x) = \Phi_\alpha(\sigma, c)(x) \quad (5.2)$$

und indizieren mit  $\alpha = 1, 2, \dots, N$  diejenigen  $\Phi$ -Funktionen, die der energetisch tiefsten Elektronenkonfiguration nach dem letzten Abschnitt entsprechen. Die Gesamtwellenfunktion besitzt vor der Antisymmetrisierung deshalb die Form

$$\widehat{\psi}(x_1, \dots, x_N) = \Phi_1(x_1) \otimes \dots \otimes \Phi_N(x_N). \quad (5.3)$$

Die physikalisch relevante antisymmetrische Wellenfunktion ist deshalb

$$\psi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma} \Phi_{\sigma(1)}(x_1) \otimes \dots \otimes \Phi_{\sigma(N)}(x_N). \quad (5.4)$$

Der Normierungsfaktor garantiert, wie man leicht nachrechnet  $\|\psi\|^2 = 1$ .

$\psi$  hängt über die Wellenfunktionen  $\Phi$  von  $\sigma$  und  $c$  ab:  $\psi = \psi(\sigma, c)$ . Die Werte  $\sigma_0$  und  $c_0$  von  $\sigma$  und  $c$  für die die Grundzustandswellenfunktion des  $N$ -Elektronenproblems am besten approximiert wird, sind deshalb durch die Gleichungen

$$\frac{\partial}{\partial \sigma} \langle \psi(\sigma, c), H_{op} \psi(\sigma, c) \rangle = 0, \quad (5.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial c} \langle \psi(\sigma, c), H_{op} \psi(\sigma, c) \rangle = 0 \quad (5.6)$$

bestimmt, wobei  $H_{op}$  der wahre HAMILTONoperator des  $N$ -Elektronenproblems ist. Wir haben deshalb den Erwartungswert der Energie im obigen Ausdruck zu berechnen. (Vergleiche Übung 10.) Mit

$$H_{op} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{k=1}^N \left( \Delta_k - \frac{Ze^2}{|x_k|} \right) - \sum_{k>l} \frac{e^2}{|x_k - x_l|} \quad (5.7)$$

finden wir:

$$\begin{aligned} \langle \psi(\sigma, c), H_{op} \psi(\sigma, c) \rangle &= \sum_{\alpha=1}^N \int d^3x \left\langle \Phi_{\alpha}(x), \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze^2}{|x|} \right) \Phi_{\alpha}(x) \right\rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^N \int d^3x d^3y \frac{e^2}{|x-y|} \left( |\Phi_{\alpha}(x)|^2 |\Phi_{\beta}(y)|^2 - \right. \\ &\left. - |\langle \Phi_{\alpha}(x), \Phi_{\beta}(y) \rangle|^2 \right). \end{aligned}$$

Die Funktionen  $\Phi_{\alpha}$  sind in ihrer Parameterabhängigkeit von  $\sigma$  und  $c$  festgelegt. Die oben auftretenden Integrale können somit explizit berechnet werden, was natürlich durchaus mühsam ist. Wichtig ist jedoch, daß nun die optimalen Werte von  $\sigma$  und  $c$  tatsächlich aus (5.5) bestimmt werden können und damit unser intuitives Verfahren nachträglich gerechtfertigt werden kann. Im sogenannten HARTREE-FOCK-Verfahren ist es sogar möglich, die Einteilchenwellenfunktionen  $\Phi_{\alpha}(x)$  ohne Bezugnahme auf eine spezielle Parameterabhängigkeit zu bestimmen, Dazu läßt man die Spinoren  $\Phi_{\alpha}(x)$  zunächst völlig unbestimmt und definiert die Gesamtwellenfunktion  $\psi$  wie zuvor in (5.4) durch

$$\psi(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\sigma} \Phi_{\sigma(1)}(x_1) \otimes \dots \otimes \Phi_{\sigma(N)}(x_N).$$

Der Erwartungswert lautet dann immer noch

$$\begin{aligned} \langle \psi(\sigma, c), H_{op} \psi(\sigma, c) \rangle &= \sum_{\alpha=1}^N \int d^3x \left\langle \Phi_{\alpha}(x), \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{Ze^2}{|x|} \right) \Phi_{\alpha}(x) \right\rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^N \int d^3x d^3y \frac{e^2}{|x-y|} \left( |\Phi_{\alpha}(x)|^2 |\Phi_{\beta}(y)|^2 - \right. \\ &\left. - |\langle \Phi_{\alpha}(x), \Phi_{\beta}(y) \rangle|^2 \right). \end{aligned}$$

Wir verlangen nun, daß die Funktion  $\Phi_{\alpha}$  die Bedingung  $\|\Phi_{\alpha}\|^2 = 1$  erfülle und den Energieerwartungswert  $\langle \psi, H_{op} \psi \rangle$  minimalisiere. Dies ist offenbar ein Variationsproblem in den Einteilchenwellenfunktionen  $\Phi_{\alpha}$ . Die Bedingungen  $\|\Phi_{\alpha}\|^2 = 1$  lassen sich durch LAGRANGEMultiplikatoren  $\epsilon_{\alpha}$  berücksichtigen und wir haben den Ausdruck

$$\delta = \langle \psi, H_{op} \psi \rangle - \sum \epsilon_{\alpha} \|\Phi_{\alpha}\|^2$$

zu minimalisieren, d.h. wir ersetzen  $\Phi_\alpha$  in  $\delta$  durch  $\Phi_\alpha + t\delta\Phi_\alpha$ , differenzieren nach  $t$  und verlangen, daß für  $t = 0$  und alle Variationen  $\delta\Phi_\alpha$ , der entstehende Ausdruck verschwindet. Das Ergebnis ist

$$0 = \int d^3x \left\langle \delta\Phi_\alpha(x), \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{Ze^2}{|x|}\Phi_\alpha - \epsilon_\alpha \right) (x) \right\rangle + \sum_{\beta=1}^N \int d^3x d^3y \frac{e^2}{|x-y|} \left( \langle \delta\Phi_\alpha(x), \Phi_\alpha(x) \rangle |\Phi_\beta(y)|^2 - \langle \delta\Phi_\alpha(x), \Phi_\beta(x) \rangle \langle \Phi_\beta(y), \Phi_\alpha(y) \rangle \right).$$

Nun ist die Variation  $\delta\Phi_\alpha(x)$  eine völlig beliebige Wellenfunktion. Hieraus folgt, daß in der Tat

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{Ze^2}{|x|} - \epsilon_\alpha \right) \Phi_\alpha(x) + (\widehat{V}\Phi_\alpha)(x) = 0$$

mit

$$(\widehat{V}\Phi_\alpha)(x) = \sum_{\beta} \int d^3x d^3y \frac{e^2}{|x-y|} (|\Phi_\beta(y)|^2 \Phi_\alpha(x) - \Phi_\beta(x) \langle \Phi_\beta(y), \Phi_\alpha(y) \rangle)$$

gelten muß. Zusätzlich müssen wir bei der Lösung dieses Gleichungssystems auf die Bedingung

$$|\Phi_\alpha|^2 = \int d^3x \langle \Phi_\alpha(x), \Phi_\beta(x) \rangle$$

achten.

Die zuletzt aufgetretenen Gleichungen werden als HARTREE-FOCKSche Gleichungen bezeichnet. Sie sind offenbar in den Einteilchenwellenfunktionen nichtlinear, was das Gleichungssystem so stark kompliziert, daß nur numerische Lösungen möglich sind. (Tatsächlich wurden hierfür die ersten Computer eingesetzt.) Für uns ist vor allem interessant, daß diese Gleichungen ebenfalls in gewisser Weise eine Modifikation  $\widehat{V}$  des COULOMBkernpotentials  $-\frac{Ne^2}{|x|}$  liefern. Unser intuitives Bild der atomaren Elektronenstruktur wird deshalb nicht grundsätzlich modifiziert.

## 5.5 Übungsaufgaben

### A10.1 *Ortho- und Para-Helium*

Das *Pauliprinzip* verlangt, daß die Gesamtwellenfunktion (das Produkt von Ort und Spin) zweier Elektronen unter Vertauschung beider Teilchen anti-

symmetrisch ist. Spin: Betrachte die Basis der Spinzustände zweier Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen, gegeben durch

$$e_\alpha^{(1)} \otimes e_\beta^{(2)}, \quad \alpha, \beta = \pm \frac{1}{2} \quad \text{mit} \quad (s^{(i)})^2 e_\alpha^{(i)} = \frac{3\hbar^2}{4} e_\alpha^{(i)}, \quad s_3^{(i)} e_\alpha^{(i)} = \hbar \alpha e_\alpha^{(i)}, \quad i = 1, 2.$$

Der Gesamtspin  $S$  lautet  $S = s^{(1)} + s^{(2)} \equiv s^{(1)} \otimes id + id \otimes s^{(2)}$ .

- (1) Begründe, warum der (normierte) Zustand

$$\chi_{00} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( e_{\frac{1}{2}}^{(1)} \otimes e_{-\frac{1}{2}}^{(2)} - e_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \otimes e_{\frac{1}{2}}^{(2)} \right)$$

antisymmetrisch unter der Vertauschung der beiden Teilchen ist.

- (2) Zeige  $S^2 \chi_{00} = 0$  und  $S_3 \chi_{00} = 0$ . Daher wird  $\chi_{00}$  Spin-Singlett genannt.  
 (3) Begründe, warum die (normierten) Zustände

$$\chi_{11} = e_{\frac{1}{2}}^{(1)} \otimes e_{\frac{1}{2}}^{(2)}, \quad \chi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( e_{\frac{1}{2}}^{(1)} \otimes e_{-\frac{1}{2}}^{(2)} + e_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \otimes e_{\frac{1}{2}}^{(2)} \right), \quad \chi_{1-1} = e_{-\frac{1}{2}}^{(1)} \otimes e_{-\frac{1}{2}}^{(2)}$$

symmetrisch unter der Vertauschung der beiden Teilchen sind.

- (4) Zeige  $S^2 \chi_{1m_s} = 2\hbar \chi_{1m_s}$ ,  $S_3 \chi_{1m_s} = m_s \hbar \chi_{1m_s}$ . Die  $\chi_{1m_s}$  heißen Spin-Triplett.

Ort: Vernachlässigt man im HAMILTONoperator zweier Elektronen im COULOMBfeld  $Ze$

$$H = H_0 + H' = \underbrace{\frac{1}{2m} \left( (p^{(1)})^2 + (p^{(2)})^2 \right) - \frac{Ze^2}{r^{(1)}} - \frac{Ze^2}{r^{(2)}}}_{H_0} + \underbrace{\frac{e^2}{|x^{(1)} - x^{(2)}|}}_{H'} \quad (*)$$

die Abstoßung  $H'$ , so hat man für jedes Elektron ein Wasserstoffproblem mit Kernladung  $Z$ . Die Ortsraum-Wellenfunktionen  $\Phi$  von  $H_0$  haben daher die Produktform

$$\Phi_{N_1 \ell_1 m_1 N_2 \ell_2 m_2}(x^{(1)}, x^{(2)}) = \phi_{N_1 \ell_1 m_1}(x^{(1)}) \phi_{N_2 \ell_2 m_2}(x^{(2)}).$$

- (5) Begründe, daß die Ortsraum-Wellenfunktion  $\Phi_0$  des Grundzustandes das Produkt der  $1s$ -Wellenfunktionen der beiden Elektronen ist. Welche Energie gehört dazu?  
 (6) Warum ist  $\Phi_0$  symmetrisch unter Vertauschung der beiden Elektronen?

- (7) Der Gesamtbahndrehimpuls ist  $L = L^{(1)} + L^{(2)}$ . Zeige  $L^2\Phi_0 = 0$  und  $L_3\Phi_0 = 0$ .
- (8) Begründe, daß die Ortsraum–Wellenfunktionen des ersten angeregten Zustandes Produkte von  $1s$ – und  $2\ell$ –Wellenfunktionen sind. Welche Energie gehört dazu?
- (9) Betrachte für den ersten angeregten Zustand die Ortsraum–Wellenfunktionen

$$\Phi_{\ell m}^{\pm}(x^{(1)}, x^{(2)}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{100}(x^{(1)})\phi_{2\ell m}(x^{(2)}) \pm \phi_{2\ell m}(x^{(1)})\phi_{100}(x^{(2)}).$$

Zeige  $L^2\Phi_{\ell m}^{\pm} = \hbar^2\ell(\ell + 1)\Phi_{\ell m}^{\pm}$ ,  $L_3\Phi_{\ell m}^{\pm} = \hbar m\Phi_{\ell m}^{\pm}$  und für die Teilchenvertauschung:

$$\Pi\Phi_{\ell m}^{\pm}(x^{(1)}, x^{(2)}) := \Phi_{\ell m}^{\pm}(x^{(2)}, x^{(1)}) = \pm\Phi_{\ell m}^{\pm}(x^{(1)}, x^{(2)}).$$

- (10) Die Gesamtwellenfunktionen  $\Psi$  sind ein Produkt von Ortsraumwellenfunktion und Spinor, also von der Form  $\Psi(x^{(1)}, x^{(2)}) = \Phi(x^{(1)}, x^{(2)})\chi_{sm_s}$ . Folgere aus dem PAULIprinzip, daß für den Grundzustand nur  $\Psi_0 = \Phi_0\chi_{00}$  und für den ersten angeregten Zustand  $\Psi^{\text{para}} = \Phi_{\ell m}^+\chi_{00}$  und  $\Psi^{\text{ortho}} = \Phi_{\ell m}^-\chi_{1m_s}$  möglich sind. Diskutiere die möglichen Zustände im Para– ( $S = 0$ ) bzw. Ortho–Helium ( $S = 1$ ).

### H10.1 Hundsche Regeln

Die Abstoßung  $H'$  im He wird nun in erster Ordnung Störungstheorie berücksichtigt.

- (1) Argumentiere, daß die Spin–Triplet–Zustände stärker gebunden sind als der Spin–Singlett–Zustand. Dies ist ein Spezialfall der *ersten Hundschen Regel*, welche besagt, daß der Zustand mit maximalem Spin die niedrigste Energie hat.
- (2) Argumentiere, daß die Zustände mit  $\ell = 1$  stärker gebunden sind als die mit  $\ell = 0$ . Dies ist ein Spezialfall der *zweiten Hundschen Regel*, welche besagt, daß der Zustand mit maximalem Bahndrehimpuls die niedrigste Energie hat.
- (3) Zeige für die Matrixelemente von  $H'$  mit den ersten angeregten Zuständen:
- $$\langle \Phi_{\ell m}^{\pi}\chi_{sm_s} | H' | \Phi_{\ell' m'}^{\pi'}\chi_{s' m'_s} \rangle = \delta_{\pi\pi'}\delta_{ss'}\delta_{m_s m'_s}\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'}\langle \Phi_{\ell m}^{\pi}\chi_{sm_s} | H' | \Phi_{\ell m}^{\pi}\chi_{sm_s} \rangle.$$
- (4) Zeige, daß  $\langle \Phi_{\ell m}^{\pi}\chi_{sm_s} | H' | \Phi_{\ell m}^{\pi}\chi_{sm_s} \rangle$  nicht von  $m$  abhängt.
- (5) Berechne explizit  $\langle \Phi_{\ell m}^{\pi}\chi_{sm_s} | H' | \Phi_{\ell m}^{\pi}\chi_{sm_s} \rangle$  und überprüfe so (1) und (2).

**H10.2 Helium–isoelektronische Reihe**

Betrachte zwei Elektronen (mit Abstoßung) im Feld einer Kernladung  $Z \geq 2$ , vgl. (\*).

(1) Berechne die Energiekorrektur des Grundzustandes:  $\langle \Phi_0 \chi_{00} | H' | \Phi_0 \chi_{00} \rangle = \frac{5}{8} \frac{Ze^2}{r_0}$ .

(2) Zeige  $\langle \Phi_0 \chi_{00} | H | \Phi_0 \chi_{00} \rangle = -\frac{e^2}{r_0} Z(Z - \frac{5}{8})$ . Dieses Ergebnis motiviert einen neuen Ansatz für die Grundzustands–Wellenfunktion, indem man eine *effektive Kernladung*  $Z - \sigma$  einführt, womit die Grundzustandswellenfunktion lautet:

$$\tilde{\Psi}_0(x^{(1)}, x^{(2)}) = \frac{1}{4\pi} R_{1s}^\sigma(r^{(1)}) R_{1s}^\sigma(r^{(2)}) \chi_{00}, \quad R_{1s}^\sigma(r) = 2 \sqrt{\frac{Z - \sigma}{r_0}}^3 e^{-\frac{(Z - \sigma)r}{r_0}}.$$

Finde und diskutiere den HAMILTONoperator  $\tilde{H}_0$ , zu dem  $\tilde{\Psi}_0$  Eigenfunktion ist.

(3) Berechne  $\tilde{E}_0 = \langle \tilde{\Psi}_0 | H | \tilde{\Psi}_0 \rangle = -\frac{e^2}{r_0} (Z - \sigma)(Z + \sigma - \frac{5}{8})$ .

(4) Bestimme den Abschirmparameter  $\sigma$  so, daß  $\tilde{E}_0$  minimal wird und berechne die totale Bindungsenergie als Funktion von  $Z$ . Was hat  $\tilde{E}_0$  mit  $\tilde{H}_0$  aus (2) zu tun?

(5) Berechne mit (4) die Ionisierungsenergie für He, Li<sup>+</sup>, Be<sup>++</sup> und vergleiche mit den experimentellen Werten 24.50, 75.26, 153.04 eV. Diskutiere das Ergebnis und vergleiche es mit dem, was man in erster Ordnung Störungstheorie ( $\sigma = 0$ ) erhält.

$$\frac{1}{|x^{(1)} - x^{(2)}|} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{(\min(r^{(1)}, r^{(2)}))^\ell}{(\max(r^{(1)}, r^{(2)}))^{\ell+1}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{\ell m}(\vartheta_2, \varphi_2)$$

$$R_{1s}(r) = 2 \sqrt{\frac{Z}{r_0}}^3 e^{-\frac{Zr}{r_0}}, \quad R_{2s}(r) = \sqrt{\frac{Z}{2r_0}}^3 \left(2 - \frac{Zr}{r_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2r_0}}, \quad R_{2p}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{Z}{2r_0}}^3 \frac{Zr}{r_0} e^{-\frac{Zr}{2r_0}}$$

# Kapitel 6

## Zeitabhängige Störungstheorie

### 6.1 Der Zeitentwicklungsoperator für zeitabhängige Hamiltonoperatoren

Bisher haben wir nur quantenmechanische Probleme betrachtet, für die der HAMILTONoperator zeitunabhängig war. In diesem Kapitel wollen wir diese Annahme aufgeben. Wir betrachten in der Folge HAMILTONoperatoren der Form

$$H = H_0 + W(t) ,$$

wobei  $H_0$  ein bekannter, bereits von uns vollständig studierter HAMILTONoperator mit Eigenfunktionen  $\psi_m$  und Eigenenergien  $E_m$  sein soll. Insbesondere sei der Zeitentwicklungsoperator  $U_0(t)$  bekannt.  $W(t)$  ist ein zeitabhängiger Störterm, von dem wir annehmen, daß

$$W(t) \begin{cases} \neq 0 & \text{für } t_a \leq t \leq t_b \text{ und} \\ = 0 & \text{sonst,} \end{cases}$$

gilt. Es macht jetzt keinen Sinn, nach stationären Eigenfunktionen von  $H$  zu suchen; hingegen ist es sinnvoll, den Zeitentwicklungsoperator  $U(t)$  von  $H$  direkt zu berechnen. Er erfüllt, wie zuvor formal die Differentialgleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} U(t) = HU(t) .$$

Wir setzen

$$U(t) = U_0(t) \hat{U}(t)$$

und erhalten wegen

$$U_0(t) = \exp[-iH_0t/\hbar] :$$

$$i\hbar \frac{d}{dt}U(t) = H_0U_0(t)\widehat{U}(t) + i\hbar U_0(t)\frac{d}{dt}\widehat{U}(t)$$

für  $\widehat{U}(t)$  die Differentialgleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt}\widehat{U}(t) = \widehat{W}(t)\widehat{U}(t) \quad (6.1)$$

mit

$$\widehat{W}(t) = U_0^{-1}(t)W(t)U_0(t) . \quad (6.2)$$

Die letzte Differentialgleichung besitzt eine formale Lösung in Form einer unendlichen Summe

$$\begin{aligned} \widehat{U}(t) = & id + \left(\frac{-i}{\hbar}\right) \int_{t_a}^t dt_1 \widehat{W}(t_1) + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_a}^t dt_1 \int_{t_a}^{t_1} dt_2 \widehat{W}(t_1)\widehat{W}(t_2) + \\ & + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^3 \int_{t_a}^t dt_1 \int_{t_a}^{t_1} dt_2 \int_{t_a}^{t_2} dt_3 \widehat{W}(t_1)\widehat{W}(t_2)\widehat{W}(t_3) + \dots , \end{aligned}$$

wie man leicht durch Einsetzen in die letzte Differentialgleichung verifiziert. Die untere Grenze  $t_a$  in den zeitlichen Integranden kann auch gleich  $-\infty$  gewählt werden, da nach Voraussetzung  $W(t) = 0$  für  $t < t_a$  gilt und somit  $t < t_a$  und  $\widehat{W}(t) = 0$  gilt.  $\widehat{U}(t)$  hat die besondere Eigenschaft, daß  $\widehat{U}(t) = id$  für  $t < t_a$  gilt. Für  $t > t_b$  ist  $\widehat{U}(t) = \widetilde{U}$  zeitunabhängig und wir finden:

$$\begin{aligned} \widetilde{U} = & id + \left(\frac{-i}{\hbar}\right) \int_{t_a}^{t_b} dt_1 \widehat{W}(t_1) + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_a}^{t_b} dt_1 \int_{t_a}^{t_1} dt_2 \widehat{W}(t_1)\widehat{W}(t_2) + \\ & + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^3 \int_{t_a}^{t_b} dt_1 \int_{t_a}^{t_1} dt_2 \int_{t_a}^{t_2} dt_3 \widehat{W}(t_1)\widehat{W}(t_2)\widehat{W}(t_3) + \dots . \quad (6.3) \end{aligned}$$

Wieder können wir wahlweise auch  $t_a = -\infty$  und  $t_b = +\infty$  als untere und obere Integralgrenzen einsetzen.

Wir erhalten somit für den vollständigen Zeitentwicklungsoperator

$$U(t) = U_0(t)\widehat{U}(t) \quad (6.4)$$

mit der besonderen Eigenschaft

$$U(t) = \begin{cases} U_0(t) & \text{für } t < t_a, \\ U_0(t)\tilde{U} & \text{für } t > t_b. \end{cases} \quad (6.5)$$

Der Operator  $\tilde{U}$  ist, wie oben beschrieben durch eine Reihe definiert; der  $n$ -te Term wird gerne wie folgt aufgeschrieben:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \cdots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n \widehat{W}(t_1) \cdots \widehat{W}(t_n) \\ &= \frac{1}{n!} \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n P \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dt_n \widehat{W}(t_1) \cdots \widehat{W}(t_n), \end{aligned} \quad (6.6)$$

wobei  $P$  der sogenannte Zeitordnungsoperator ist, der im Integranden die Produkte  $\widehat{W}(t_1) \cdots \widehat{W}(t_n)$  in zeitlich absteigender Reihenfolge umordnet. Auf diese Weise wird auf der rechten Seite genau  $n!$ -mal das Integral der linken Seite erzeugt, da es genau  $n!$  Zeitordnungen gibt. Der Faktor  $(n!)^{-1}$  kompensiert dieses mehrfache Auftreten. Mit Hilfe des Zeitordnungsoperators schreibt sich  $\tilde{U}$  in der suggestiven Form

$$\tilde{U} = P \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \widehat{W}(t) \right], \quad (6.7)$$

die allerdings mit Vorsicht zu genießen ist: Sie erhält erst einen Sinn, wenn die Exponentialreihe entwickelt und auf jeden Term der Zeitordnungsoperator angewandt wird.

Wenden wir den Zeitentwicklungsoperator  $U(t)$  auf eine Wellenfunktion  $\psi_0$  an, so finden wir

$$\begin{aligned} \psi(t) &= U(t)\psi_0 \\ &= \begin{cases} U_0(t)\psi_0 & \text{für } t < t_a, \\ U_0(t)\tilde{U}\psi_0 & \text{für } t > t_b. \end{cases} \end{aligned} \quad (6.8)$$

Nun sei  $\psi_m$  eine Basis von Eigenfunktionen zu  $H_0$  mit Eigenenergien  $E_m$  und  $\psi_0$  ein Eigenzustand zur Energie  $E_0$ . Offenbar gilt

$$\psi(t) = \begin{cases} e^{-itE_0/\hbar}\psi_0 & \text{für } t < t_a, \\ U_0(t)\tilde{U}\psi_0 = \sum_m e^{-iE_m t/\hbar} \varphi_m c_{m0} & \text{für } t > t_b. \end{cases} \quad (6.9)$$

mit  $c_{m0} = \langle \varphi_m, \tilde{U}\varphi_0 \rangle$ . Wir finden also für große Zeiten nicht mehr den Zustand  $\psi_0$  vor, sondern eine Überlagerung von Eigenfunktionen. Die Wahrscheinlichkeit, den Zustand  $\psi_m$  in dieser Überlagerung zu finden, ist durch  $|c_{m0}|^2$  gegeben. Die Übergangswahrscheinlichkeit, daß unter dem Einfluß des Störpotentials  $W(t)$  nach großen Zeiten ein Übergang in den Zustand  $\psi_m$  stattgefunden hat, ist deshalb durch

$$|c_{m0}|^2 = \left| \langle \varphi_m, \tilde{U}\varphi_0 \rangle \right|^2$$

bestimmt.

## 6.2 Übergangswahrscheinlichkeiten in Bornscher Näherung

Die sogenannte BORNsche Näherung für  $\tilde{U}$  besteht darin, nur die ersten beiden Terme in der formalen Reihe für  $\tilde{U}$  zu berücksichtigen. (Wie gut diese Näherung im Einzelfall ist, wollen wir hier nicht untersuchen.) Wir erhalten zunächst

$$\begin{aligned} \tilde{U} &= id - i\hbar \int_{t_b}^{t_a} \widehat{W}(t) dt \\ &= id - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \widehat{W}(t) \end{aligned} \quad (6.10)$$

und für  $m \neq 0$  ist ( $\langle \psi_m, \varphi_0 \rangle = 0$  !)

$$\begin{aligned} c_{m0} &= \langle \varphi_m, \tilde{U}\varphi_0 \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \varphi_m, \widehat{W}(t)\varphi_0 \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \varphi_m, U_0(t)^{-1}W(t)U_0(t)\varphi_0 \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \varphi_m, W(t)\varphi_0 \rangle e^{it(E_m - E_0)/\hbar} . \end{aligned}$$

$c_{m0}$  ist somit bis auf den Faktor  $(2\pi)^{-\frac{1}{2}}$  gleich der FOURIERtransformierten von  $\langle \varphi_m, W(t)\varphi_0 \rangle$  genommen an der Stelle  $(E_m - E_0)/\hbar$ .

Wir wollen diesen Sachverhalt an einem Beispiel verdeutlichen. Dazu betrachten wir ein im Wasserstoffatom gebundenes Elektron, an dem in weitem Abstand ein geladener Körper (Ladung  $Q$ ) mit der Bahnkurve  $x(t)$  vorbeifliegt. Der HAMILTONoperator des Elektrons lautet deshalb

$$H_{op} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{|x|} - \frac{eQ}{|x - x(t)|}. \quad (6.11)$$

Wir schreiben:

$$H = H_0 - \frac{Qe}{|x(t)|} + W(t), \quad (6.12)$$

mit

$$W(t) = -qQ \left( \frac{1}{|x - x(t)|} - \frac{1}{|x(t)|} \right).$$

$H_0$  ist der uns wohlbekanntes HAMILTONoperator des Wasserstoffatoms und wir schreiben für seine Eigenfunktionen und Eigenenergien der Kürze wegen  $\psi_m$  und  $E_m$ .  $-\frac{Qe}{|x(t)|}$  kann ferner in  $H$  weggelassen werden; dieser Term erzeugt in den Wellenfunktionen nur eine Phase der Form

$$\lambda(t) = \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \int_0^t \frac{Qe}{|x(\tau)|} d\tau \right],$$

die unbeobachtbar bleibt. Der Zeitevolutionsoperator ist deshalb durch

$$H = H_0 + W(t) \quad (6.13)$$

mit

$$W(t) = -eQ \left( \frac{1}{|x - x(t)|} - \frac{1}{|x(t)|} \right)$$

bestimmt und wir können die BORNsche Näherung für  $c_{m0}$  direkt berechnen:

$$c_{m0} = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt (-eQ) \left\langle \varphi_m, \left( \frac{1}{|x - x(t)|} - \frac{1}{|x(t)|} \right) \varphi_0 \right\rangle. \quad (6.14)$$

Diese Formel vereinfacht sich stark, wenn der Körper in einem Abstand vorbeifliegt, der wesentlich größer als das Atom ist. In diesem Fall dürfen wir  $\frac{1}{|x-x(t)|}$  nach TAYLOR entwickeln:

$$\frac{1}{|x-x(t)|} = \frac{1}{|x(t)|} + \frac{1}{|x(t)|^3} \langle x, x(t) \rangle$$

und erhalten in sehr guter Näherung

$$c_{m0} = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt (-eQ) \frac{x(t)}{|x(t)|^3} \langle \varphi_m, x\varphi_0 \rangle e^{it(E_m-E_0)/\hbar} \quad (6.15)$$

$$= -\frac{i}{\hbar} Q \langle d_{m0}, f_{m0} \rangle \quad (6.16)$$

mit

$$f_{m0} = \int dt e^{it(E_m-E_0)/\hbar} \frac{x(t)}{|x(t)|^3}$$

und

$$d_{m0} = -e \langle \varphi_m, x\varphi_0 \rangle .$$

Der letzte Ausdruck wird als Matrixelement des Dipoloperators  $d = -ex$  zwischen den Zuständen  $\varphi_0$  und  $\varphi_m$  bezeichnet. Offenbar ist seine Stärke für die Größe der Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand  $\varphi_0$  in den Zustand  $\varphi_m$  entscheidend, die ja durch  $|c_{m0}|^2$  gegeben ist. (Vergleiche Übung 12.)

### 6.3 Übergänge pro Zeiteinheit und Fermis Goldene Regel

Wir betrachten ein Störpotential  $W(t)$  mit

$$W(t) = \begin{cases} W(t) = 0 & , |t| > T > 0 \\ W(t) = W & , |t| \leq T \end{cases}$$

und nehmen an, daß  $W$  nicht von der Zeit abhängt. In BORNScher Näherung ist

$$c_{m0} = -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_m, V\varphi_0 \rangle \int_{-T}^T dt e^{\frac{i}{\hbar}(E_m-E)t} . \quad (6.17)$$

Strebt  $T$  gegen unendlich, so ergibt sich

$$c_{m0} = -\frac{2\pi i}{\hbar} \langle \psi_m, V\varphi_0 \rangle \delta((E_m - E_0)/\hbar). \quad (6.18)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist durch  $|c_{m0}|^2$  gegeben und für  $T \rightarrow \infty$  offenbar mathematisch nicht mehr erklärt, weil sie das Quadrat einer  $\delta$ -Funktion enthält. Wir definieren deshalb die **Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeitintervall** durch

$$P_{m0} = \frac{|c_{m0}|^2}{2T}$$

und erhalten

$$P_{m0} = \frac{1}{\hbar^2} |\langle \psi_m, V\varphi_0 \rangle|^2 \frac{1}{2T} \left| \int_{-T}^T dt e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_0)t} \right|^2. \quad (6.19)$$

Wegen

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \left| \int_{-T}^T dt e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_0)t} \right|^2 &= \lim_{T \rightarrow 0} \delta((E_m - E_0)/\hbar) \frac{2\pi}{2T} \int_{-T}^T dt e^{-\frac{i}{\hbar}(E_m - E_0)t} \\ &= 2\pi \delta((E_m - E_0)/\hbar) \end{aligned}$$

erhalten wir jetzt im Limes  $T \rightarrow \infty$

$$P_{m0} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_m, W\varphi_0 \rangle|^2 \delta(E_m - E_0). \quad (6.20)$$

Diese Formel erscheint zunächst immer noch nutzlos, da sie eine  $\delta$ -Funktion enthält und immer noch keine definierte Zahl liefert. Sie läßt sich trotzdem mit Hilfe der folgenden Überlegung sinnvoll anwenden, falls die Endzustände  $\psi_m$  zu kontinuierlichen Energieeigenwerten gehören. Ist die Dichte dieser Zustände durch  $\rho(E_m) dE_m$  gegeben und schreiben wir statt  $\psi_m$  sinngemäß  $\psi(E_m)$ , so ist die Gesamtwahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für einen Übergang  $\psi_0 \rightarrow \psi_m(E)$  in irgendeinen Zustand  $\psi_m(E_m)$  gegeben durch

$$P_{m0}^{tot} = \int dE_m \rho(E_m) \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_m, W\varphi_0 \rangle|^2 \delta(E_m - E_0) \quad (6.21)$$

oder

$$P_{m0}^{tot} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_0) |\langle \psi_m, W\varphi_0 \rangle|^2. \quad (6.22)$$

Die letzte Formel wird als FERMIS Goldene Regel bezeichnet. So einfach diese Regel aussieht, so schwer ist sie im Einzelfall anzuwenden. Der Grund liegt darin, daß jeweils der korrekte Ausdruck für die Dichte  $\rho(E_m) dE_m$  ausgerechnet werden muß. Hierfür gibt es kein allgemeines Rezept. Wir betrachten deshalb zwei Einzelbeispiele.

## 6.4 Streuung in Bornscher Näherung

Wir wenden die Ergebnisse des letzten Abschnitts für den Fall

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta \text{ und } W = V(x) , \quad (6.23)$$

d.h. auf den Fall eines Teilchens im Potential  $V(x)$  an, dessen Gesamt-HAMILTONoperator  $H = H_0 + V$  ist. Die Eigenfunktionen von  $H_0$  sind

$$\psi_k(x) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\langle k, x \rangle} \quad (6.24)$$

mit den Energien

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 . \quad (6.25)$$

Die Zahl der Zustände pro Energieintervall ergibt sich aus der Vollständigkeitsrelation

$$\delta(x - x') = \int \rho(E_m) dE_m \psi(E_m)(x) \overline{\psi(E_m)(x')} .$$

Wegen

$$\begin{aligned} \int dk \psi_k(x) \overline{\psi_k(x')} &= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int d^3k e^{ik(x-x')} \\ &= \delta(x - x') \end{aligned}$$

schließen wir, daß

$$\rho(E_m) dE_m = d^3k$$

gesetzt werden muß. Ist  $\psi_0(x) = \psi_{k_0}(x)$  ( $k_0 \in \mathbb{R}$  fest), so ergibt sich für die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit des Zustandes  $\psi_{k_0}$  in

einen anderen Zustand:

$$P_{m0}^{tot} = \frac{2\pi}{\hbar} \int |\langle \psi_k, V \psi_{k_0} \rangle|^2 \delta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}\right) d^3 k \quad (6.26)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar^3} m |k_0| \frac{1}{(2\pi)^6} \int_{S^2} d\Omega |W(|k_0|(\Omega_0 - \Omega))|^2 \quad (6.27)$$

mit  $\Omega = \frac{k}{|k|}$  und  $\Omega_0 = \frac{k_0}{|k_0|}$  sowie

$$W(k') = \int e^{ik'x} V(x) d^3 x, \quad \forall k' \in \mathbb{R}^3.$$

Zum Beweis ist lediglich die Identität

$$\langle \psi_k, V(x) \psi_{k_0} \rangle = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int d^3 x e^{i(k_0 - k)x} V(x)$$

sowie  $d^3 k = |k|^2 d|k| d\Omega$  zu benutzen. Wird  $P_{m0}^{tot}$  durch die einfallende Teilchenstromdichte  $I$  dividiert, so entsteht definitionsgemäß der sogenannte totale Wirkungsquerschnitt. Die einfallende Teilchenstromdichte  $I$  ist gleich der Teilchendichte  $\rho_{k_0}$  multipliziert mit der Teilchengeschwindigkeit  $v$ . Wir haben offenbar

$$\rho_{k_0} = |\psi_{k_0}(x)|^2 = \frac{1}{(2\pi)^3}$$

und

$$v = \frac{P}{m} = \frac{\hbar k_0}{m},$$

und somit

$$I = \frac{\hbar |k_0|}{m}. \quad (6.28)$$

Damit finden wir für den sogenannten totalen Wirkungsquerschnitt

$$\sigma = \frac{P_{m0}^{tot}}{I} = \frac{m^2}{(2\pi)^2 \hbar^4} \int_{S^2} d\Omega |W(|k_0|(\Omega_0 - \Omega))|^2. \quad (6.29)$$

Hierzu ist die folgende Bemerkung angebracht:

Die Gesamtwahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für die Übergänge  $\psi_{k_0} \rightarrow \psi_k$  wird im Versuch wie folgt ermittelt: Ein Teilchen mit der Geschwindigkeit

$v_0 = \hbar k_0/m$  fällt ein und wird gestreut. Der Versuch wird  $N$ -mal wiederholt und die Zahl der gestreuten Teilchen durch die Teilchenstromdichte geteilt. Im Limes  $N \rightarrow \infty$  ergibt dies  $\sigma$ . Es gilt also genau wie im Fall der klassischen Streuung

$$\sigma = \frac{\text{Zahl der gestreuten Teilchen}}{\text{Teilchenstromdichte}}, \quad (6.30)$$

wenn die Zahl der Versuche gegen unendlich strebt. Schreiben wir

$$\sigma = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega},$$

mit

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{m^2}{\hbar^4(2\pi)^2} |W(|k|(\Omega_0 - \Omega))|^2,$$

und

$$W(k') = \int d^3x e^{ik'x} V(x) \quad \forall k' \in \mathbb{R}^3,$$

so erhalten wir den differentiellen Wirkungsquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$ . Nach dem zuvor gesagten muß dieser gleich der Zahl der in den Raumwinkel  $\Omega$  gestreuten Teilchen pro Teilchenstromdichte sein.

Die Anwendung der Goldenen Regel erlaubt offenbar eine schnelle Berechnung dieser Größen. Sie sind alle durch die FOURIERtransformierte der Potentiale bestimmt. Im Fall der COULOMBSTreuung ergibt sich die RUTHERFORDSche Formel

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{e^2}{4E \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)} \right)^2 \quad (6.31)$$

mit

$$E = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m},$$

wenn  $\Omega$  wie üblich durch Polarwinkel  $\theta$  und  $\varphi$  parametrisiert wird und  $k_0$  in  $z$ -Richtung zeigt. (Vergleiche Übung 13.). Obwohl es nur in BORNscher Näherung abgeleitet wurde, ist dieses Resultat exakt gültig, und überdies auch gleich dem entsprechenden Ausdruck der klassischen Physik. ( $d\sigma/d\Omega$  enthält  $\hbar$  nicht!!) Diese Tatsache ist ein reiner Zufall, wie die anderen Übungsbeispiele zeigen.

## 6.5 Spontane Lichtemission

Photonen werden durch eine Wellenfunktion

$$\psi_{k,\nu} = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\langle k,x \rangle} \nu, \quad k, \nu \in \mathbb{R}^3, \quad (6.32)$$

beschrieben.  $k$  ist der Wellenvektor und  $\nu$  die Polarisation des Photons. Der Polarisationsvektor  $\nu$  erfüllt  $|\nu|^2 = 1$ . Das Photon kann zwei Polarisationen  $\nu_1$  und  $\nu_2$  besitzen, wobei  $\langle \nu_1, \nu_2 \rangle = 0$  und  $\langle \nu_1, k \rangle = \langle \nu_2, k \rangle$  gilt. Aus der Vollständigkeitsrelation der Photonwellenfunktionen finden wir wie in Abschnitt 6.4 die Photonenzustanddichte für feste Polarisation:

$$\rho(E) dE = d^3k. \quad (6.33)$$

Bei der spontanen Lichtemission geht ein atomarer Zustand  $|\psi_0\rangle$  in den Zustand  $|\psi_m, k\rangle$  über, wobei wir jetzt ausnahmsweise die DIRACnotation benutzen.  $|\psi_m, k\rangle$  besteht aus dem atomaren Zustand  $\psi_m$ , der durch eine spezielle Elektronenkonfiguration gegeben ist, sowie aus einem Photon mit Wellenvektor  $k$ . Wie zu Anfang der Vorlesung bereits erwähnt, trägt das Photon den Impuls  $p = \hbar k$  und die Energie  $\hbar\omega = \hbar c |k|$ . Zwischen den Photonen und den atomaren Elektronen besteht eine Wechselwirkung  $W$ , die für ein Einelektronensystem (z.B. im Wasserstoffatom) das folgende Matrixelement zwischen  $|\psi_0\rangle$  und  $|\psi_m, k\rangle$  besitzt:

$$\langle \psi_m, k | W \psi_0 \rangle = -\beta \frac{e}{mc} \int d^3x \overline{\psi_m(x)} p_{op} \cdot \nu \psi_0(x) e^{-i\langle k,x \rangle}, \quad (6.34)$$

wobei

$$\beta = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\hbar c}{|k|}}$$

gilt. Alle diese Aussagen können streng bewiesen werden, was allerdings den Rahmen dieser Vorlesung komplett sprengen würde. Wir können diese Aussagen bestenfalls anschaulich machen: Das Photon erzeugt ein elektromagnetisches Feld

$$A_k(x) = \beta \cdot \nu e^{ikx}; \quad (6.35)$$

klassisch ist die Wechselwirkung eines Elektrons mit diesem elektromagnetischen Feld durch  $-(e/c)A_k(x) \cdot v$  gegeben. Mit  $v = p/m$  ergibt dies das Störpotential  $-(e/mc)A_k(x) \cdot p_{op}$  im quantenmechanischen Fall. Wir sehen,

daß genau dieser Ausdruck im Matrixelement  $\langle \psi_m, k | W \psi_0 \rangle$  auftritt. Für den Übergang des Zustandes  $|\psi_0\rangle$  in den Zustand  $|\psi_m, k\rangle$ , das heißt für den Zerfall des Zustandes  $\psi_0$  in den Zustand  $\psi_m$  und ein zusätzliches Photon mit Polarisation  $\nu$  ergibt jetzt die Goldene Regel:

$$P_{m0}^{tot} = \frac{2\pi e^2}{\hbar m^2 c^2} \int d^3k \beta^2 \left| \int d^3x \langle \psi_m, p_{op} \cdot \nu \psi_0 \rangle e^{-i\langle k, x \rangle} \right|^2 \times \delta(E_m + \hbar c |k| - E_0) , \quad (6.36)$$

wenn wir berücksichtigen, daß die Energie des Endzustandes  $E_m + \hbar c |k|$  ist. Dabei haben wir benutzt, daß die Dichte  $\rho(E) dE$  der Zustände  $|\psi_m, k\rangle$  gleich der Dichten aller Photonzustände ist und damit wie zu Anfang bemerkt, gleich  $d^3k$  ist. In der sogenannten Langwellennäherung wird im Integral die Exponentialfunktion gleich 1 gesetzt. Mit

$$d^3k = |k|^2 dk d\Omega$$

ergibt sich damit

$$P_{m0}^{tot} = \frac{e^2}{2\pi \hbar^2 c^3 m^2} (E_0 - E_m) \int |\langle \psi_m, \nu \cdot p \psi_0 \rangle|^2 d\Omega . \quad (6.37)$$

Dieser Ausdruck wird gerne wie folgt umgeformt: Zunächst gilt für den Kommutator

$$[H_0, x_{op}] = -\frac{i\hbar}{m} p_{op} , \quad (6.38)$$

wenn  $H_0$  der HAMILTONoperator des Wasserstoffproblems ist. Somit findet man

$$\langle \psi_m, \nu \cdot p \psi_0 \rangle = \frac{im}{\hbar} (E_m - E_0) \langle \psi_m, x \psi_0 \rangle . \quad (6.39)$$

Wie im Abschnitt 6.2 wird der Dipoloperator  $d = -ex$  eingeführt und wir erhalten insgesamt:

$$P_{m0}^{tot} = \frac{(E_0 - E_m)^3}{2\pi \hbar^4 c^3} \int |\langle \psi_m, \nu \cdot d \psi_0 \rangle|^2 d\Omega . \quad (6.40)$$

Das Integral über  $d\Omega$  ist nicht überflüssig, da  $\nu$  noch von  $\Omega$  abhängt:

$$\begin{aligned} \langle \nu(k), k \rangle &= \langle \nu(\Omega), \Omega \rangle \\ &= 0 . \end{aligned}$$

In diesem Abschnitt müssen die wesentlichen Grundlagen leider unerklärt bleiben; lediglich die etwas mechanische Anwendung der Goldenen Regel kann vielleicht nachvollzogen werden. Daß wir ihn dennoch einfügen hat den Grund, daß wir die Besprechung der Atomzustände zu einem gewissen, vorläufigen Abschluß bringen möchten. Dazu gehört nun einmal die physikalisch wichtige Tatsache, daß bis auf die Grundzustände alle Anregungszustände in Atomen durch Aussenden von Strahlung zerfallen. Erst diese Strahlung macht die Anregungszustände überhaupt erst sichtbar! Wie unsere Formeln zeigen, ist die Lichtkreisfrequenz  $\omega$ , die dabei auftritt, immer gleich  $\omega = (E_0 - E_m)/\hbar$ . Die Zerfallsrate ergibt sich aus  $P_{m0}^{tot}$ . Sie hängt über die Matrixelemente  $\langle \psi_m, d\psi_0 \rangle$  direkt von den Zuständen  $\psi_m$  und  $\psi_0$  ab und äußert sich im Experiment in der Intensität, mit der Licht bei der spontanen Emission beobachtet wird. Wir können diese im Prinzip jetzt berechnen, müssen den Leser allerdings, was ein tieferes Verständnis der spontanen Lichtemission betrifft, auf andere, mehr fortgeschrittene Vorlesungen hinweisen.