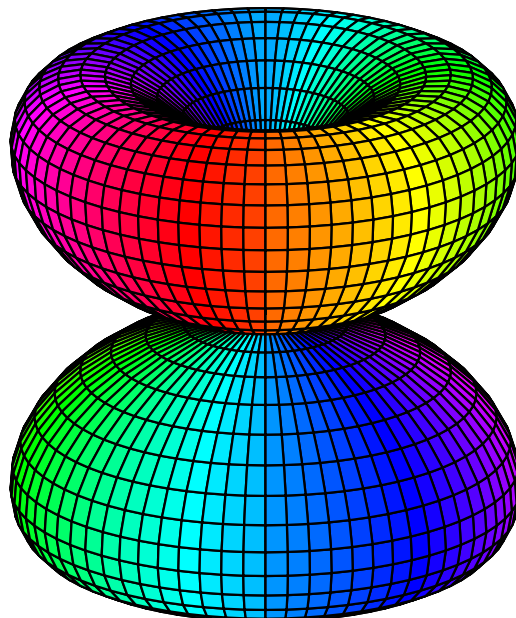


Skriptum

QUANTENTHEORIE II

0. Auflage September 2023

von Jakob Weiß
basierend auf der Vorlesung von Prof. Andreas Grüneis, Prof. Stefan Rotter
für das Masterstudium **Technische Physik**
an der **Technischen Universität Wien**



Version 0

Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung - Nicht kommerziell
- Keine Bearbeitungen 4.0 International Lizenz. 

0 Vorwort

Vorwort zur nullten Auflage Dieses Skriptum basiert auf den Inhalten der Lehrveranstaltung **Quantentheorie II**, welche für Studierende des Masterstudiums Technische Physik an der Technischen Universität Wien angeboten wird. Die Hauptthemen dieses Skriptums lassen sich in folgende Bereiche unterteilen: (i) Darstellungstheorie, (ii) Symmetrien, (iii) Näherungsverfahren und Störungstheorie, (iv) Vielteilchensysteme und (v) relativistische Quantenmechanik. Der Vorlesungsstoff basiert auf der Vorgängervorlesung **Quantentheorie I** im Bachelorstudium erfolgt – der Leser sollte daher vertraut sein mit den Grundlagen der Quantentheorie, sowie der gebräuchlichen Dirac-Schreibweise und dem mathematischen Formalismus der Quantenmechanik. Die in der **Quantentheorie II** diskutierten Themenbereiche sind deutlich anspruchsvoller als in der **Quantentheorie I** und können ihrerseits eigene Vorlesungen füllen – es daher angemerkt, dass in diesem Rahmen teils nur Einführungen geliefert werden und für tiefergehendes Verständnis auf weiterführende Literatur verwiesen werden soll.

Zur Gestaltung dieses Skriptums Um den Lesefluss nicht zu behindern, werden in diesem Skriptum unterschiedliche Textboxen verwendet. Wir unterscheiden zwischen **Motivationsboxen**, **Vertiefungsboxen** und **Beispielboxen** der Form:

Motivation

Soll näher auf die Motivation hinter verschiedenen Konzepten der Quantentheorie eingehen.

Vertiefung

Soll Kontext zu verschiedenen Konzepten der Quantentheorie beziehungsweise mathematische Vertiefung bieten.

Beispiel

Soll die genauere Ausarbeitung von konkreten Beispielen ermöglichen.

Der Inhalt der Motivations- und Vertiefungsboxen dient zur Lernunterstützung und muss nicht als zusätzlicher Teststoff betrachtet werden – die Beispielboxen dienen vor allem dazu, verschiedene Problemstellungen näher zu untersuchen. Um die Lesbarkeit in komplexen Formeln und Herleitungen zu verbessern, werden sich kürzende Terme **rot** gefärbt (z.B. $b + a - a = b$). Verwenden wir $+0$ oder $\cdot 1$ innerhalb einer Formel färben wir jene Terme **blau** ein (z.B. $b = a - a + b$).

Zudem werden wichtige Formeln, zentrale Aussagen eines Abschnittes beziehungsweise fundamentale Ergebnisse ausdrücklich hervorgehoben – der Leser sei angehalten, besonderes Augenmerk auf Formeln der folgenden Form zu legen:

$$E = mc^2 \tag{0.1}$$

Das Skriptum ist an die Vorlesung **Quantentheorie II** der Technischen Universität Wien von Prof. A. Grüneis und Prof. S. Rotter angepasst. Sinn und Zweck soll sein, das Skriptum zusätzlich beziehungsweise ergänzend zum Tafelbild und Folien zu verwenden.

Literatur Zusätzlich werden zum weiterführenden Lernen die folgenden Bücher empfohlen:

- *QUANTUM MECHANICS, VOL. 1-3* von C. Cohen-Tannoudji
- *MODERN QUANTUM MECHANICS* von J.J. Sakurai
- *PRINCIPLES OF QUANTUM MECHANICS* von R. Shankar
- *THEORETISCHE PHYSIK 3* von M. Bartelmann
- *QUANTUM PHYSICS* von D'Hoker
- *QUANTUM MECHANICS* von Abers

In Form von Videos wird ein Großteils des Vorlesungsstoffes vom YouTube-Kanal des MIT mit Namen *MIT OpenCourseWare* abgedeckt, wobei insbesondere die Playlist von Professor B. Zwiebach *MIT 8.06 Quantum Physics III, Spring 2018* empfohlen wird.

Zum Titelblatt Am Titelblatt ist die Kugelflächenfunktion $Y_2^1(\vartheta, \varphi)$ dargestellt. Kugelflächenfunktionen sind die Eigenfunktionen im sphärisch-symmetrischen Ortsraum des Drehimpulses; im Falle eines Elektrons im Wasserstoffatom nutzen wir $Y_2^1(\vartheta, \varphi)$ um mit gewisser Wahrscheinlichkeit das Elektron um das Proton zu lokalisieren.

Mitarbeit auf GitHub Eine Online-Variante des Skriptum kann unter <https://github.com/Quantentheorie-2/> gefunden werden, ebenso das Skriptum der vorhergehenden Vorlesung des Bachelorstudium unter <https://github.com/Quantentheorie-2/>. Falls dem Leser Fehler etwaiger Art auffallen oder die Konzepte, Herleitungen beziehungsweise Ideen un- oder missverständlich erklärt werden, kann hier das Forum unter <https://github.com/Quantentheorie-1/Skriptum/issues> genutzt werden – Anmerkungen, Anregungen und Beschwerden werden regelmäßig aktualisiert und eingearbeitet. Eine neue Version des Skriptums wird entsprechend unter Einbezug der Korrekturen auf GitHub hochgeladen werden.

Inhaltsverzeichnis

0	Vorwort	i
1	Darstellungstheorie in der Quantentheorie	1
1.1	Darstellung von Orts- und Impulsoperator	2
1.1.1	Impulsoperator in der Ortsdarstellung	3
1.1.2	Ortsoperator in der Impulsdarstellung	5
1.2	Darstellung der Schrödingergleichung	6
1.2.1	Schrödingergleichung in der Ortsdarstellung	6
1.2.2	Schrödingergleichung in der Impulsdarstellung	7
1.3	Matrizenmechanik	9
1.4	Transformationstheorie	9
1.4.1	Diskrete Transformationen	9
1.4.2	Transformationen für Matrizen mit kontinuierlichem Index	11
1.5	Zeitentwicklung	11
1.5.1	Zeitentwicklungsoperator	11
1.5.2	Schrödingerbild	12
1.5.3	Heisenbergbild und Bewegungsgleichungen	13
1.5.4	Zeitentwicklung quantenmechanischer Erwartungswerte	14
1.5.5	Ehrenfest-Theorem	17
1.5.6	Zeitentwicklung mit zeitabhängigen Hamiltonoperator	18
1.5.7	Wechselwirkungsbild	19
2	Messprozess und Dichteoperator	23
2.1	Messprozess für einen reinen Zustand	23
2.2	Dichteoperator	25
2.2.1	Gemischte Zustände	25
2.2.2	Ableitung des Dichteoperators	26
2.2.3	Eigenschaften des Dichteoperators	28
2.2.4	Offene Quantensysteme	31
2.2.5	Dekohärenz	34
2.2.6	Elemente der Dichtematrix	36
2.3	Kanonisches Ensemble im thermodynamischen Gleichgewicht	37
2.4	Liouville-von Neumann-Gleichung	39
2.4.1	Dichteoperator im Schrödingerbild	39
2.4.2	Dichteoperator im Heisenbergbild	40
2.4.3	Dichteoperator im Wechselwirkungsbild	40
3	Symmetrien in der Quantenmechanik	43
3.1	Noether-Theorem	43
3.2	Aktive und passive Drehung	44
3.3	Translations- und Zeitentwicklungsoperator	47
3.4	Drehmatrizen	49
3.4.1	Euler-Winkel	49
3.4.2	Aktive Drehung mit Euler-Winkel	50
3.5	Tensoroperatoren und Wigner-Eckart-Theorem	53
3.5.1	Skalaroperatoren	53
3.5.2	Vektoroperatoren	55
3.5.3	Tensoroperatoren	57
3.5.4	Wigner-Eckart-Theorem	61

3.6	Paritätstransformation	63
3.6.1	Eigenschaften des Paritätsoperators	64
3.6.2	Parität von Zuständen und Operatoren	65
3.7	Zeitumkehroperator	68
3.7.1	Eigenschaften des Zeitumkehrooperators	70
3.7.2	Zeitumkehroperator in der Schrödingergleichung	70
3.7.3	Zeitumkehr von Zuständen und Operatoren	71
3.7.4	Zeitumkehr bei Systemen mit Spin	73
4	Näherungsverfahren	75
4.1	Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie	75
4.2	Feinstruktur im Wasserstoffatom	77
4.2.1	Relativistische Korrektur	80
4.2.2	Darwin-Term	81
4.2.3	Spin-Bahn-Kopplung	82
4.2.4	Gesamte Energiekorrektur erster Ordnung für das Wasserstoffatom	82
4.3	Entartete Störungstheorie	83
4.3.1	Zweifache Entartung	83
4.3.2	N-fache Entartung	85
4.4	Variationsverfahren	90
4.5	Zeitabhängige Störungstheorie	97
4.5.1	Zeitgeordneter Zeitentwicklungsoperator	98
4.5.2	Approximation der Übergangswahrscheinlichkeit	101
4.5.3	Zeitunabhängige Störung und Fermis Goldene Regel	102
4.5.4	Harmonische Störung	104
4.5.5	Übergang zu kontinuierlichen Zuständen	105
4.6	Plötzliche und adiabatische Approximation	106
4.6.1	„Sudden Approximation“	107
4.6.2	Adiabatische Approximation	108
5	Identische Teilchen	111
5.1	Vergleich zwischen der klassischen Physik und der Quantentheorie	111
5.2	Formalismus	112
5.2.1	Transpositionsoperator	112
5.2.2	Drei Teilchen in drei Zuständen	113
5.2.3	Symmetrisierung und Anti-Symmetrisierung	114
5.3	Slater-Determinante und Permanente	115
5.4	Hartree-Fock-Methode	117
5.5	Zweite Quantisierung	120
5.5.1	Besetzungszahlformalismus	120
5.5.2	Zustände im Fock-Raum	122
5.5.3	Operatoren im Fock-Raum	124
5.5.4	Quantisierung von Feldern	125
6	Streutheorie	127
6.1	Stationäre Streuwellen	127
6.1.1	Randbedingungen	128
6.1.2	Wirkungsquerschnitt	129
6.2	Lippmann-Schwinger-Gleichung	130
6.2.1	Bestimmung der Green-Funktion	131
6.2.2	Berechnung der Streuamplitude	133
6.3	Born'sche Näherungen	134

6.4	Partialwellenentwicklung und Streuphasen-Methode	138
6.4.1	Drehimpulszustände des freien Teilchens	139
6.4.2	Partialwellenentwicklung	141
6.4.3	Streuphasen-Methode	143
6.4.4	Born'sche Näherung für die Streuphase	145
7	Relativistische Quantenmechanik	149
7.1	Konstruktion einer relativistischen Schrödingergleichung	150
7.1.1	Klein-Gordon-Gleichung	150
7.1.2	Diracgleichung	152
7.2	Pauli-Gleichung	156
8	Nützliche Beziehungen	161

1 Darstellungstheorie in der Quantentheorie

Die Schrödingergleichung ist eine partielle Differentialgleichung 2. Ordnung, welche das räumliche und zeitliche Verhalten einer Wellenfunktion innerhalb eines Systems beschreibt. Üblicherweise erfolgt die Darstellung der Schrödingergleichung im *Ortsraum* $\{\mathbf{r}\}$, da die „Form“ der Wellenfunktion (beziehungsweise des Betragsquadrates) als Funktion der Position intuitiver nachzuvollziehen ist. Wir können schreiben:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}, t) \quad (1.1)$$

Wir erkennen, dass der Differentialoperator $\nabla_{\mathbf{r}}^2 = \Delta_{\mathbf{r}}$ nur Ortskoordinaten betrifft, sowie die exklusive Abhängigkeit des Potentials $V(\mathbf{r})$ und der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}, t)$ von der Position \mathbf{r} . Die linke Seite der Differentialgleichung (1.1) können wir vorerst als einen ortsabhängigen Hamiltonoperator $\hat{H}(\mathbf{r})$ auffassen.

Aus der **Quantentheorie I** wissen wir, dass die Konstruktion der Schrödingergleichung über den klassischen Hamilton-Jacobi-Formalismus plausibilisiert werden kann. Das klassische Analogon zum Hamiltonoperator \hat{H} ist die Hamiltonfunktion $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, welche gleichberechtigt Orts- und Impulskoordinaten beinhaltet – durch die Wahl eines Darstellungsraum in (1.1) wurde \hat{H} jedoch auf eine Funktion der Position \mathbf{r} reduziert.

Die Schrödingergleichung kann jedoch vollständig abstrahiert werden; der Hamiltonoperator \hat{H} wirkt auf einen Zustand $|\psi(t)\rangle$, was wiederum proportional der Wirkung der Zeitableitung auf $|\psi(t)\rangle$ ist. Die konkrete Form des Zustandes ist hier nicht relevant, sondern nur dessen Verhalten unter der Wirkung von Operatoren. Elegant verkürzt können wir so innerhalb der *Dirac-* oder *Bra-Ket-Schreibweise* die Schrödingergleichung erneut angeben als:

$$\hat{H}|\psi(t)\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle \quad (1.2)$$

$|\psi(t)\rangle$ heißt Ket-Vektor und soll als ein Element eines Hilbertraums \mathcal{H} verstanden werden; der Vektor $|\psi(t)\rangle$ enthält sämtliche Information des Systems. Wir können bei entsprechender Wahl eines Darstellungsraumes den Zustand $|\psi(t)\rangle$ in jene Darstellungsbasis projizieren – dabei ändert sich der ursprüngliche Ket-Vektor nicht, nur seine Darstellung kann je nach Basis modifiziert werden.

Vertiefung: Darstellung von Vektoren

Für die Darstellung eines gewöhnlichen Vektor \mathbf{v} in den Basen $\{\mathbf{e}\}$ und $\{\mathbf{e}'\}$ gilt, dass der Vektor *an sich* nicht verändert wird: $\mathbf{v} = \sum_i v_i \mathbf{e}_i = \sum_i v'_i \mathbf{e}'_i$.

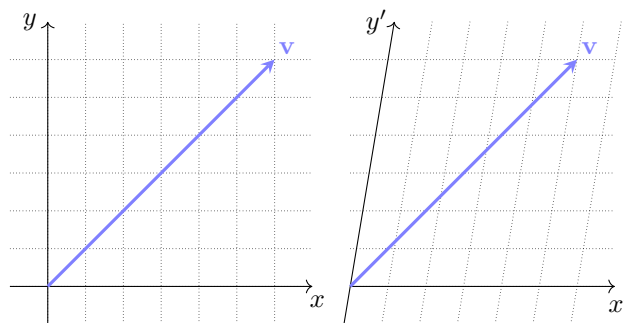


Abb. 1: Ein Vektor \mathbf{v} wird in zwei unterschiedlichen Basen dargestellt.

Nur der Abbild des Vektors ändert sich je nach Darstellungsraum, verdeutlicht dadurch,

dass die Koordinaten v_i und v'_i nicht ident sein müssen ($v_i = \mathbf{e}_i^T \mathbf{v}$ und $v'_i = \mathbf{e}'_i^T \mathbf{v}$). In der Abbildung 1 ist dieses Konzept bildlich verdeutlicht. Während der Vektor gleich bleibt, ändern sich seine Koordinaten in der jeweiligen Basis (entweder in der initialen Basis $\mathbf{v}_e = (6, 6)^T$ oder in der transformierten Basis $\mathbf{v}_{e'} = (5, 6)^T$).

Dieses zugegebenermaßen einfache Konzept kann so auch in die Quantenmechanik übertragen werden – während sich die Darstellung eines Zustandes in verschiedenen Basen ändern kann, bleibt der abstrakte Zustand unverändert.

Konkret können wir dies am Beispiel der ortsabhängigen Schrödingergleichung (1.1) verstehen: Anstatt mit abstrakten Operatoren und Ket-Vektoren zu arbeiten, wird hier *explizit* die Ortsbasis als Darstellungsraum gewählt. Die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}, t)$ ist demnach die Projektion von $|\psi(t)\rangle$ auf die Basis $\{|\mathbf{r}\rangle\}$, was in der Dirac-Schreibweise folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle \quad (1.3)$$

Der Bra-Vektor $\langle \mathbf{r} |$ fungiert an dieser Stelle als lineares Funktional in den Ortsraum $\{\mathbf{r}\}$. Eine Darstellung dieser Form ist eindeutig – die Wellenfunktion $|\psi\rangle$ wird in den Ortsraum abgebildet:

$$\langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle = \langle \mathbf{r} | \mathbb{1} | \psi(t) \rangle = \int d^3 r' \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \psi(t) \rangle = \int d^3 r' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \langle \mathbf{r}' | \psi(t) \rangle = \langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle \quad (1.4)$$

Eine (kontinuierliche) Abbildung von $|\psi(t)\rangle$ nach $\{\mathbf{r}\}$ erfolgt über die Entwicklungskoeffizienten $a(\mathbf{r}, t) = \langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle$, welche den Basisvektor $|\mathbf{r}\rangle$ modulieren:

$$|\psi(t)\rangle = \mathbb{1} |\psi(t)\rangle = \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle = \int d\mathbf{r} a(\mathbf{r}, t) |\mathbf{r}\rangle \quad (1.5)$$

Aus den Rechnungen (1.4) und (1.5) folgen zusätzlich die wichtigen Beziehung für die δ -Funktion – welche hier nur in Kombination mit einer Integration verwendet werden darf – und der vollständigen Eins $\mathbb{1}$:

$$\int d^3 r' \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \int d^3 r' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (1.6)$$

Im folgenden Kapitel werden wir uns mit der Darstellung von Operatoren (vor allem der Impulsdarstellung) näher beschäftigen, beziehungsweise ebenso innerhalb diskreter Systemen mit der Darstellung als Matrizen und der Transformation solcher. Weiters sollen drei Bilder der Quantenmechanik diskutiert werden: das *Schrödinger*-, das *Heisenberg*- und das *Diracbild*.

1.1 Darstellung von Orts- und Impulsoperator

Übliche kontinuierliche Operatoren sind der Ortsoperator $\hat{\mathbf{r}}$ sowie der Impulsoperator $\hat{\mathbf{p}}$, beziehungsweise der Wellenzahloperator $\hat{\mathbf{k}}$ (proportional zum Impulsoperator $\hat{\mathbf{p}} = \hbar \hat{\mathbf{k}}$). Lassen wir den Ortsoperator auf einen Ortseigenzustand $|\mathbf{r}\rangle$ wirken, gilt die folgende Eigenwertgleichung:

$$\hat{\mathbf{r}} |\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \quad (1.7)$$

Gleiches Prinzip führt uns auf die Eigenwertgleichung des Impulsoperators $\hat{\mathbf{p}}$, wobei dieser auf einen Eigenzustand $|\mathbf{k}\rangle$ wirken soll:

$$\hat{\mathbf{p}} |\mathbf{k}\rangle = \hbar \mathbf{k} |\mathbf{k}\rangle \quad (1.8)$$

Sowohl für (1.7) als auch für (1.8) können wir für $\hat{\mathbf{r}}$ und $\hat{\mathbf{p}}$ im jeweiligen Eigenraum eine einfache Darstellung des Operators finden. Was passiert nun aber, wenn wir den Darstellungsraum wechseln und beispielsweise den Ortsoperator im Impulsraum oder den Impulsoperator im Ortsraum darstellen wollen?

Vertiefung: $\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle$ und Fourier-Transformation

Wichtige Relationen für die kontinuierlichen Zustandsgrößen $|\mathbf{r}\rangle$ und $|\mathbf{k}\rangle$ sind jeweils ihre gegenseitigen Projektionen $\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle$ und $\langle \mathbf{k} | \mathbf{r} \rangle$. Diese können als eine ebene Welle dargestellt werden:

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad \text{und} \quad \langle \mathbf{k} | \mathbf{r} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (1.9)$$

Fouriertransformation Die Fourier-(Rück-)Transformation einer beliebigen Funktion $\tilde{F}(\mathbf{k})$ oder $F(\mathbf{r})$ ist definiert als:

$$F(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k \tilde{F}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad \text{und} \quad \tilde{F}(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3r F(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (1.10)$$

Wird eine konstante Funktion Fourier-transformiert führt uns dies auf die Delta-Distribution $\delta(\mathbf{r})$ oder $\delta(\mathbf{k})$:

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad \text{und} \quad \delta(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (1.11)$$

1.1.1 Impulsoperator in der Ortsdarstellung

Die Wirkung des Impulsoperators $\hat{\mathbf{p}}$ auf seine Eigenfunktion in der Impulsbasis $\{|\mathbf{k}\rangle\}$ ist aus (1.8) schnell ersichtlich. Lassen wir $\langle \mathbf{k} |$ von links auf die Eigenwertgleichung wirken kann die Impulsdarstellung der Wirkung des Impulsoperators auf einen Impulseigenzustand bestimmt werden:

$$\langle \mathbf{k} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k}' \rangle = \hbar \mathbf{k} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (1.12)$$

Soll ebendiese Wirkung nun aber in der Ortsbasis dargestellt werden (also $\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k} \rangle$), verwenden wir einen altbekannten Trick und führen eine vollständige Eins $\mathbb{1}$ ein:

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} \mathbb{1} | \mathbf{k} \rangle = \int d^3r' \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \mathbf{k} \rangle \stackrel{(1.9)}{=} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3r' \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r}' \rangle e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'}$$

Die Projektion von $|\mathbf{k}\rangle$ in den Ortsraum entspricht einer ebenen Welle; um $\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k} \rangle$ auszuwerten benötigen wir nur noch die Ortsdarstellung der Wirkung des Impulsoperators auf einen Ortszustand $\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r}' \rangle$. Diese ist gegeben durch:

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r}' \rangle = i\hbar \nabla_{\mathbf{r}'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (1.13)$$

Im eindimensionalen Fall reduziert sich der Gradient zu einer einfachen Ableitung. Es sei das Vorzeichen von $i\hbar$ zu beachten, welches durch den Gradienten $\nabla_{\mathbf{r}}$ oder $\nabla_{\mathbf{r}'}$ bestimmt wird – beide Definitionen führen auf gleiche Resultate bezogen auf $\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k} \rangle$!

Beispiel: Herleitung von $\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r}' \rangle$

Um die Wirkung $\hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r}' \rangle$ im Ortsraum $\{\mathbf{r}\}$ explizit abzuleiten, führen wir zweimal eine vollständige Eins $\mathbb{1}$ ein. Wir können den Ausdruck auf zwei unterschiedlichen Wegen ableiten:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r}' \rangle &= \langle \mathbf{r} | \mathbb{1} \hat{\mathbf{p}} \mathbb{1} | \mathbf{r}' \rangle = \\ &= \int d^3k \int d^3k' \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k}' \rangle \langle \mathbf{k}' | \mathbf{r}' \rangle \stackrel{(1.9, 1.12)}{=} \\ &= \int d^3k \int d^3k' \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hbar \mathbf{k}' \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int d^3k \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{\hbar \mathbf{k}}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} = \\
&= \int d^3k \frac{\hbar}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} i \nabla_{\mathbf{r}'} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} = \\
&= i\hbar \nabla_{\mathbf{r}'} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \stackrel{(1.11)}{=} \\
&= i\hbar \nabla_{\mathbf{r}'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')
\end{aligned}$$

Wir nutzen aus, dass durch den Feynman-Trick \mathbf{k} durch Ableiten der Exponentialfunktion erzeugt werden kann (blau eingefärbt). Es muss allerdings beachtet werden, aus welcher Exponentialfunktion wir \mathbf{k} generieren wie im Folgenden klar wird:

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r}' \rangle &= \langle \mathbf{r} | \mathbb{1} \hat{\mathbf{p}} \mathbb{1} | \mathbf{r}' \rangle = \\
&= \int d^3k \int d^3k' \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k}' \rangle \langle \mathbf{k}' | \mathbf{r}' \rangle \stackrel{(1.9, 1.12)}{=} \\
&= \int d^3k \int d^3k' \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hbar \mathbf{k}' \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} = \\
&= \int d^3k \frac{\hbar \mathbf{k}}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} = \\
&= \int d^3k \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{r}} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}'} = \\
&= \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{r}} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \stackrel{(1.11)}{=} \\
&= \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')
\end{aligned}$$

Es gelten daher zwei gleichwertige Relationen für die Wirkung des Impulsoperators auf eine Ortswellenfunktion dargestellt im Ortsraum, wobei das Vorzeichen jeweils von der Differentiationsvariable \mathbf{r} beziehungsweise \mathbf{r}' abhängig ist!

Setzen wir (1.13) in unseren Ableitung von $\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k} \rangle$ ein, lässt sich die Wirkung von $\hat{\mathbf{p}}$ auf $|\mathbf{k}\rangle$ im Ortsraum bestimmen zu:

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k} \rangle &= \int d^3r' \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \mathbf{k} \rangle \stackrel{(1.13)}{=} \\
&= \int d^3r' \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{r}} [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \langle \mathbf{r}' | \mathbf{k} \rangle = \\
&= \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{r}} \int d^3r' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \langle \mathbf{r}' | \mathbf{k} \rangle = \\
&= \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{r}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle
\end{aligned}$$

Da wir über die Variable \mathbf{r}' integrieren, kann der Gradient $\nabla_{\mathbf{r}}$ und das Integral vertauscht werden. Auch die andere Definition von (1.13) ergibt das gleiche Ergebnis, wobei der Gradient nach \mathbf{r}' nun nicht mit dem Integral vertauscht – integrieren wir nun aber partiell, verschwindet der Randterm und führt uns auf:

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k} \rangle &= \int d^3r' \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \mathbf{k} \rangle \stackrel{(1.13)}{=} \\
&= \int d^3r' i\hbar \nabla_{\mathbf{r}'} [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \langle \mathbf{r}' | \mathbf{k} \rangle = \\
&= i\hbar \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \langle \mathbf{r}' | \mathbf{k} \rangle \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int d^3r' i\hbar \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} \langle \mathbf{r}' | \mathbf{k} \rangle = \\
&= -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle
\end{aligned}$$

Für die im Ortsraum dargestellte Wirkung des Impulsoperators auf einen Impuls-Eigenzustand erhält man somit in beiden Fällen:

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k} \rangle = \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{r}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{r}} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \hbar \mathbf{k} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \hbar \mathbf{k} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle \quad (1.14)$$

Wir können (1.14) allerdings auch sehr kompakt und schnell anschreiben als: $\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{r} | \hbar \hat{\mathbf{k}} | \mathbf{k} \rangle = \hbar \mathbf{k} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle$. Der Impuls-Operator wirkt hier nach rechts auf den Eigenzustand $|\mathbf{k}\rangle$, unter Verwendung der Eigenwertgleichung (1.8) kann der Eigenwert $\hbar \mathbf{k}$ als ein Skalar (welcher auf keinen der beiden Zustände wirkt) aus dem Dirac-Bracket herausgezogen werden.

Wir kennen die Ortsdarstellung der Wirkung des Impulsoperator bereits aus der ortsabhängigen Schrödingergleichung (1.1) – hier wird der zuerst abstrahierte Impulsoperator durch einen Gradienten $\nabla_{\mathbf{r}}$ ersetzt.

1.1.2 Ortsoperator in der Impulsdarstellung

Analog zum vorhergegangenen Abschnitt können wir die Wirkung des Ortsoperators $\hat{\mathbf{r}}$ auf eine Eigenfunktion in der Ortsbasis $\{|\mathbf{k}\rangle\}$, dargestellt im Impulsraum, als $\langle \mathbf{k} | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{r} \rangle$ ableiten. Lassen wir auf (1.7) das Funktional $\langle \mathbf{r} |$ wirken, kann die Ortsdarstellung der Wirkung des Ortsoperators auf einen Ortseigenzustand bestimmt werden:

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{r}' \rangle = \hbar \mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (1.15)$$

Die Wirkung $\hat{\mathbf{r}} | \mathbf{r} \rangle$ in der Impulsbasis dargestellt $\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{k} \rangle$ kann wieder durch das Einschieben einer vollständigen Eins $\mathbb{1}$ berechnet werden:

$$\langle \mathbf{k} | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{r} \rangle = \langle \mathbf{k} | \hat{\mathbf{r}} \mathbb{1} | \mathbf{r} \rangle = \int d^3 k' \langle \mathbf{k} | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{k}' \rangle \langle \mathbf{k}' | \mathbf{r} \rangle \stackrel{(1.9)}{=} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 k' \langle \mathbf{k} | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{k}' \rangle e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}}$$

Der Term $\langle \mathbf{k} | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{k}' \rangle$ muss wieder gesondert ausgewertet werden; wir finden die folgende Beziehung für die den $\{|\mathbf{k}\rangle\}$ -Raum:

$$\langle \mathbf{k} | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{k}' \rangle = -i \nabla_{\mathbf{k}'} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = i \nabla_{\mathbf{k}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (1.16)$$

Im eindimensionalen Fall reduziert sich der Gradient wieder zu einer einfachen Ableitung. Erneut sei das Vorzeichen von i zu achten, welches durch den Gradienten $\nabla_{\mathbf{k}}$ oder $\nabla_{\mathbf{k}'}$ bestimmt wird!

Beispiel: Herleitung von $\langle \mathbf{k} | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{k}' \rangle$

Um die konkrete Wirkung $\hat{\mathbf{r}} | \mathbf{k}' \rangle$ im Impulsraum $\{|\mathbf{k}\rangle\}$ abzuleiten, führen wir analog zum Fall $\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{k}} | \mathbf{r}' \rangle$ zweimal einen vollständigen Eins $\mathbb{1}$ ein. Wir könnten den Ausdruck wieder auf zwei unterschiedlichen Wegen ableiten, wollen aber aufgrund der Analogie zu (1.13) nur eine Variante explizit angeben:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{k}' \rangle &= \langle \mathbf{k} | \mathbb{1} \hat{\mathbf{r}} \mathbb{1} | \mathbf{k}' \rangle = \\ &= \int d^3 r \int d^3 r' \langle \mathbf{k} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \mathbf{k}' \rangle \stackrel{(1.9, 1.15)}{=} \\ &= \int d^3 r \int d^3 r' \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hbar \mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} = \\ &= \int d^3 r \frac{\mathbf{r}}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} = \\ &= i \nabla_{\mathbf{k}} \int d^3 r \frac{1}{(2\pi)^3} e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}')\mathbf{r}} = \\ &= i \nabla_{\mathbf{k}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \end{aligned}$$

Der Gradient $\nabla_{\mathbf{k}}$ würde ein negatives Vorzeichen von $-i$ ergeben, um \mathbf{r} aus der Ableitung der Exponentialfunktion zu generieren.

Will man die Wirkung des Ortsoperators auf einen Ortszustand in der Impuls-Basis darstellen, kann eine der beiden Lösungen aus (1.16) verwendet werden (hier wird jedoch nur das erste Ergebnis verwendet um die partielle Integration zu vermeiden):

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{k} | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{r} \rangle &= \int d^3 k' \langle \mathbf{k} | \mathbf{r} | \mathbf{k}' \rangle \langle \mathbf{k}' | \mathbf{r} \rangle \stackrel{(1.16)}{=} \\
 &= \int d^3 k' i \nabla_{\mathbf{k}} [\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')] \langle \mathbf{k}' | \mathbf{r} \rangle = \\
 &= i \nabla_{\mathbf{k}} \int d^3 k' \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \langle \mathbf{k}' | \mathbf{r} \rangle = \\
 &= i \nabla_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | \mathbf{r} \rangle
 \end{aligned} \tag{1.17}$$

Für die Darstellung im Impulsraum der Wirkung des Ortsoperators auf einen Orts-Eigenzustand finden wir demnach den folgenden Eigenwert:

$$\langle \mathbf{k} | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{r} \rangle = i \nabla_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | \mathbf{r} \rangle = i \nabla_{\mathbf{k}} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \mathbf{r} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \mathbf{r} \langle \mathbf{k} | \mathbf{r} \rangle \tag{1.18}$$

Diese Beziehung lässt sich auch kürzer anschreiben: $\langle \mathbf{k} | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{r} \rangle = \langle \mathbf{k} | \mathbf{r} | \mathbf{r} \rangle = \mathbf{r} \langle \mathbf{k} | \mathbf{r} \rangle$.

Dabei kann nun der Ortsoperator in Impulsdarstellung entweder über den Gradienten $\nabla_{\mathbf{k}}$ angeschrieben, oder durch $\langle \mathbf{p} | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{p}' \rangle = i\hbar \nabla_{\mathbf{p}} \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$ ausgedrückt werden. Die Planck-Konstante \hbar wird hier mitunter benötigt um eine konsistente Einheitenführung zu gewährleisten.

1.2 Darstellung der Schrödingergleichung

Die Schrödingergleichung in der abstrakten Schreibweise (1.2) kann nun mit der gleichen Vorgangsweise wie im vorhergegangenen Abschnitt in einer beliebigen Basis dargestellt werden. Da der Hamiltonoperator $\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ sowohl auf Orts- als auch Impuls-Eigenzustände wirken kann, wird die Schrödingergleichung im Folgenden sowohl in der $\{\mathbf{r}\}$ - als auch in der $\{\mathbf{k}\}$ -Basis angeschrieben.

1.2.1 Schrödingergleichung in der Ortsdarstellung

Um die Schrödingergleichung in der Ortsbasis darzustellen werden die Beziehungen in (1.8) und (1.9) verwendet, sowie eine partielle Integration um ein Objekt der Form $\nabla_{\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r})$ aufzulösen (unter der Annahme, dass der Ausdruck am Rand verschwindet). Der Einfachheit halber wird direkt die Relation aus (1.13) für $\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r}' \rangle$ eingesetzt. Weiters sei anzumerken, dass der abstrakte Eigenzustand $|\psi(t)\rangle \equiv |\psi\rangle$ eigentlich explizit von der Zeit abhängig ist. Es gilt:

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{r} | \hat{H} | \psi \rangle &= \int d^3 r' \langle \mathbf{r} | \hat{H} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \psi \rangle \stackrel{(1.2)}{=} \\
 &= \int d^3 r' \langle \mathbf{r} | \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \psi \rangle = \\
 &= \frac{1}{2m} \int d^3 r' \langle \mathbf{r} | \mathbf{p}^2 | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \psi \rangle + \int d^3 r' \langle \mathbf{r} | V(\mathbf{r}') | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \psi \rangle = \\
 &= \frac{1}{2m} \int d^3 r' \int d^3 r'' \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} | \mathbf{r}'' \rangle \langle \mathbf{r}'' | \mathbf{p} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \psi \rangle + \int d^3 r' V(\mathbf{r}) \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \psi \rangle \stackrel{(1.3)}{=} \\
 &= \frac{1}{2m} \int d^3 r' \int d^3 r'' \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} | \mathbf{r}'' \rangle \langle \mathbf{r}'' | \mathbf{p} | \mathbf{r}' \rangle \psi(\mathbf{r}') + \int d^3 r' V(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \stackrel{(1.13)}{=} \\
 &= \frac{1}{2m} \int d^3 r' \int d^3 r'' \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{r}''} \delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) =
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\hbar^2}{2m} \int d^3 r' \nabla_{\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} \psi(\mathbf{r}') + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})
 \end{aligned} \tag{1.19}$$

Da $V(\mathbf{r})$ bereits diagonal in der Ortsbasis ist, kann dessen Eigenwert einfach aus dem Skalarprodukt $\langle \mathbf{r} | V(\mathbf{r}') | \mathbf{r}' \rangle$ herausgezogen werden. Es folgt somit:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle = \langle \mathbf{r} | \hat{H} | \psi(t) \rangle \implies i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}, t)$$

1.2.2 Schrödingergleichung in der Impulsdarstellung

Die Schrödingergleichung in der Impulsbasis wird äquivalent zu (1.19) abgeleitet werden, nur muss hier zusätzlich der Formalismus der inversen Fourier-Transformation (1.11) miteinbezogen werden. Es gilt im Folgenden:

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{k} | \hat{H} | \psi \rangle &= \int d^3 k' \langle \mathbf{k} | \hat{H} | \mathbf{k}' \rangle \langle \mathbf{k}' | \psi \rangle \stackrel{(1.2)}{=} \\
 &= \int d^3 k' \langle \mathbf{k} | \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle \langle \mathbf{k}' | \psi \rangle = \\
 &= \frac{1}{2m} \int d^3 k' \langle \mathbf{k} | \mathbf{p}^2 | \mathbf{k}' \rangle \langle \mathbf{k}' | \psi \rangle + \int d^3 k' \langle \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle \langle \mathbf{k}' | \psi \rangle \stackrel{(1.12)}{=} \\
 &= \frac{(\hbar \mathbf{k})^2}{2m} \int d^3 k' \langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle \langle \mathbf{k}' | \psi \rangle + \int d^3 k' \langle \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle \langle \mathbf{k}' | \psi \rangle \stackrel{(1.3)}{=} \\
 &= \frac{(\hbar \mathbf{k})^2}{2m} \int d^3 k' \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \psi(\mathbf{k}') + \int d^3 k' \langle \mathbf{k} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k}' \rangle \psi(\mathbf{k}') = \\
 &= \frac{(\hbar \mathbf{k})^2}{2m} \psi(\mathbf{k}) + \int d^3 k' \int d^3 r \int d^3 r' \langle \mathbf{k} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | V(\mathbf{r}) | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \mathbf{k}' \rangle \psi(\mathbf{k}') \stackrel{(1.9)}{=} \\
 &= \frac{(\hbar \mathbf{k})^2}{2m} \psi(\mathbf{k}) + \int d^3 k' \int d^3 r \int d^3 r' \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} \psi(\mathbf{k}') = \\
 &= \frac{(\hbar \mathbf{k})^2}{2m} \psi(\mathbf{k}) + \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left(\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 k' \int d^3 r V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} \right) \psi(\mathbf{k}') \stackrel{(1.10)}{=} \\
 &= \frac{(\hbar \mathbf{k})^2}{2m} \psi(\mathbf{k}) + \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 k' \tilde{V}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \psi(\mathbf{k}')
 \end{aligned} \tag{1.21}$$

Hier wurde ausgenutzt, dass $\hat{\mathbf{p}}$ in der Eigenbasis $|\mathbf{k}\rangle$ bereits diagonal ist und so (1.8) angewendet werden kann. Es gilt somit wieder:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \mathbf{k} | \psi(t) \rangle = \langle \mathbf{k} | \hat{H} | \psi(t) \rangle \implies i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{k}, t) = \frac{(\hbar \mathbf{k})^2}{2m} \psi(\mathbf{k}) + \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 k' \tilde{V}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \psi(\mathbf{k}')$$

Diese Gleichung ist nun keine Differentialgleichung wie die Schrödingergleichung in der Ortsdarstellung, sondern eine *Integralgleichung*. Dadurch, dass die Grenzen der Integration fixiert sind, spricht man von einer *Fredholm'schen Integralgleichung*, welche für gewöhnlich komplizierter zu lösen ist als die im Ortsraum dargestellte Schrödingergleichung. Bei einfachen Potentialen können allerdings Pauschalaussagen getroffen werden:

- Flaches Potential:** Wird ein konstantes $V(\mathbf{r})$ Fourier-transformiert erhält man nur einen einzelnen Fourier-Koeffizienten ($\tilde{V}(\mathbf{k}) \propto \delta(\mathbf{k})$) und führt so zu einer Inhomogenität in der Integralgleichung.
- Periodisches Potential:** Wird ein periodisches Potential $V(\mathbf{r})$ Fourier-transformiert erhält man endlich viele Fourier-Koeffizienten an bestimmten \mathbf{k} . Solche Potentiale sind vor allem in der Festkörperphysik nützlich, da bei Streuexperimenten nur jene Streuvektoren \mathbf{k} realisierbar sind, welche das Potential beschreiben.

Beispiel: Orts- und Impulsdarstellung des harmonischen Oszillators

Gegeben sei nun der Hamiltonoperator des quantenmechanischen, eindimensionalen harmonischen Oszillators (mit $\hat{p}_x \equiv \hat{p}$):

$$\hat{H}_{\text{HO}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \hat{x}^2}{2} \quad (1.22)$$

Mit den Operatoren \hat{x} und \hat{p} kann der Hamiltonoperator nun jeweils in Orts- und Impulsdarstellung aus (1.16) und (1.13) angeschrieben werden. Die Ortsdarstellung des harmonischen Quantenoszillators wurde bereits ausführlich in der **Quantentheorie I** diskutiert, für die Impulsdarstellung finden wir nun folgende stationäre Schrödingergleichung:

$$\left(\frac{p^2}{2m} - \frac{m\hbar^2\omega^2}{2} \frac{d^2}{dp^2} \right) \psi(p) = E\psi(p) \iff \left(\frac{p^2}{p_0^4} - \frac{d^2}{dp^2} \right) \psi(p) = \frac{2mE}{p_0^4} \psi(p)$$

Die rechte Gleichung ist entsprechend umgeformt, sodass nur noch dimensionslose Größen auftreten. In der Ortsdarstellung wurde eine charakteristische Länge $x_0 = \sqrt{\hbar/(m\omega)}$ definiert; an dieser Stelle kann ein charakteristischer Impuls $p_0 = \sqrt{m\omega\hbar}$ eingeführt werden. Da die obere Gleichungsstruktur derjenigen der Ortsdarstellung gleicht können auch die selben Lösungen der Orts-Schrödingergleichung für das harmonische Potential verwendet werden. Die Hermit'schen Polynome $H_n(p/p_0)$ werden so auch für die Wellenfunktionen in Abhängigkeit vom dimensionslosen Impuls p/p_0 herangezogen:

$$\psi_n(p/p_0) = \frac{1}{\pi^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{p_0 2^n n!}} e^{-\frac{1}{2}(p/p_0)^2} H_n(p/p_0) \quad (1.23)$$

Mit steigenden Energie-Eigenwerten E_n kommt es zu mehr Knoten, wobei die Knotenanzahl gleich dem Eigenwert n entspricht. Die Eigenfunktionen in der Orts- und in der Impulsdarstellung gleichen sich und es kommt zu keinerlei Unterschieden in beiden Darstellungsarten. Das wäre schon unmittelbar durch die Lösungsstruktur der Eigenfunktionen im Ortsraum einzusehen – diese sind in der $\{\mathbf{r}\}$ -Basis Gauß-Funktionen, welche mit Fourier-Transformation in den Impulsraum überführt werden können und dort wieder eine Gauß-Funktionen darstellen.

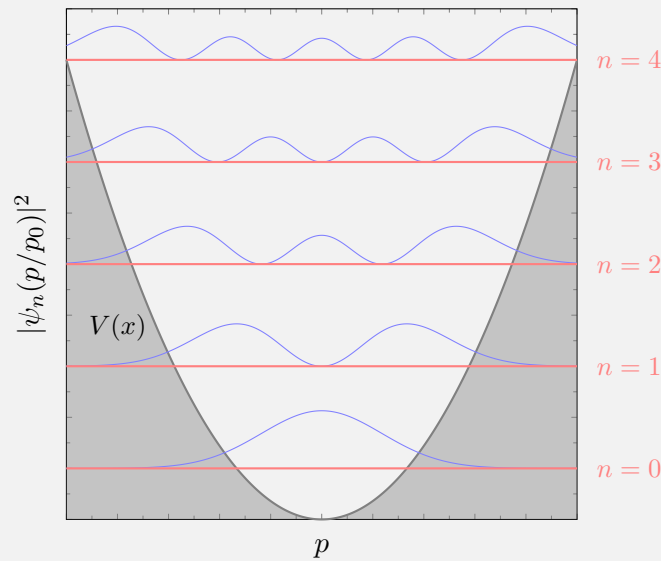


Abb. 2: Aufenthaltswahrscheinlichkeit im harmonischen Oszillator bis zu $n = 4$.

Eine weitere Eigenschaft von stationärer und gebundener Zustände $\psi(p)$ ist $|\psi(p)|^2 = |\psi(-p)|^2$. Das gilt dadurch, dass es bei einem Überschuss von Impulskomponenten in eine Richtung es zu einer Bewegung in diese Richtung kommen würde, das Wellenpaket allerdings am Potentialwall reflektiert werden kann und somit das Vorzeichen der Impulskomponente ändert.

1.3 Matrizenmechanik

Die Schrödingergleichung aus (1.1) ist im Sinne der Wellenmechanik zu verstehen. Dies ist jedoch nicht die einzige Möglichkeit Quantentheorie zu betreiben; eine weitere Möglichkeit wäre der Formalismus der *Matrizenmechanik*, welche von WERNER HEISENBERG entwickelt wurde. Dabei wird statt einer kontinuierlich-unendlichen Basis eine diskret-unendliche Basis verwendet. Jeder beliebige hermitesche Operator in der Quantentheorie besitzt eine selbstadjungierte, vollständige Orthonormalbasis – wir betrachten den hermiteschen Operator $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ mit Eigenfunktionen $|\phi_n\rangle$, für welche die folgenden Zusammenhänge gelten:

$$\hat{A}|\phi_n\rangle = a_n|\phi_n\rangle \quad \text{mit} \quad a_n \in \mathbb{R} \quad \text{und} \quad \langle\phi_n|\phi_m\rangle = \delta_{nm}, \quad \sum_m |\phi_m\rangle\langle\phi_m| = 1 \quad (1.24)$$

Die Eigenfunktionen $|\phi_n\rangle$ sind hier explizit *nicht zeitabhängig*. Man kann mittels dieses Formalismus die Schrödingergleichung in diskreter Form anschreiben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle\phi_n|\psi(t)\rangle = \langle\phi_n|\hat{H}|\psi(t)\rangle = \sum_m \langle\phi_n|\hat{H}|\phi_m\rangle \langle\phi_m|\psi(t)\rangle \quad (1.25)$$

Die einzelnen Terme werden nun umdefiniert zu $\langle\phi_n|\psi(t)\rangle = \psi_n(t)$ und $\langle\phi_n|\hat{H}|\phi_m\rangle = H_{nm}$. Man erhält so für die Wirkung des Hamiltonoperators auf eine Wellenfunktion eine Matrixmultiplikation mit einem Vektor:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_n(t) = \sum_m H_{nm} \psi_m(t) \quad (1.26)$$

In der \hat{A} -Darstellung lässt sich also die Schrödingergleichung als ein unendlicher-dimensionaler Vektor $\boldsymbol{\psi} = \{\psi_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ mit einer unendlich-dimensionalen Matrix $\mathbf{H} = \{H_{nm}\}_{n,m \in \mathbb{N}}$ darstellen. Schreibt man (1.26) in dieser Vektor-Form an, ergibt sich:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{\psi}(t) = \mathbf{H} \boldsymbol{\psi}(t) \quad (1.27)$$

Man beachte, dass in dieser Schreibweise die üblichen Dächer für die Operatoren weggelassen werden und die Vektor- beziehungsweise Matrixgrößen fett gedruckt werden. Wertet man jene Gleichung aus, muss ein Gleichungssystem mit unendlich vielen Einträgen gelöst werden. Dies erschwert eine bildliche Darstellung der Wellenfunktionen innerhalb dieses Formalismus, da mit immer höheren Eigenenergien immer mehr Gleichungen miteinbezogen werden müssen – mit steigender Energie wird bei einer endlichen Anzahl an Gleichungen (diskreten Schritten) die „Auflösung“ der Zustandsvektoren immer schlechter. Es wird somit aber auch klar, weshalb Operatoren auch als Matrizen bezeichnet werden können, wenn eine bestimmte Basis vorliegt (ebenso wie bei den Zustands-Vektoren).

1.4 Transformationstheorie

1.4.1 Diskrete Transformationen

Anstatt nun den Hamiltonoperator \hat{H} in der Eigenbasis von \hat{A} darzustellen, soll er nun in der Eigenbasis von \hat{B} – welcher vom Operator \hat{A} linear-unabhängig ist (zudem gilt $\alpha\hat{A} + \beta\hat{B} \neq 0$)

für $\forall \alpha, \beta \neq 0$) – angegeben werden werden. Es gilt wieder wie in (1.24) für $\hat{B} = \hat{B}^\dagger$ mit den Eigenfunktionen $|\chi_n\rangle$:

$$\hat{B}|\chi_n\rangle = b_n|\chi_n\rangle \quad \text{mit} \quad b_n \in \mathbb{R} \quad \text{und} \quad \langle \chi_n | \chi_m \rangle = \delta_{nm}, \quad \sum_m |\chi_m\rangle \langle \chi_m| = \mathbb{1}$$

Die Schrödingergleichung ist in der Eigenbasis von \hat{B} analog zur Darstellung in der Eigenbasis von \hat{A} aus (1.25) anzuschreiben als:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \chi_n | \psi(t) \rangle = \sum_m \langle \chi_n | \hat{H} | \chi_m \rangle \langle \chi_m | \psi(t) \rangle$$

Wie bei der Darstellung in der \hat{A} -Basis $\{|\phi_n\rangle\}$ kann auch die Schrödingergleichung in der \hat{B} -Basis in einer Vektor-Form wiedergegeben werden:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\psi}(t) = \tilde{\mathbf{H}} \tilde{\psi}(t)$$

Wir haben es anstelle der Matrix \mathbf{H} mit einer neuen Matrix $\tilde{\mathbf{H}}$ zu tun (sowie unterschiedlich dargestellten Vektoren). Die Matrixdarstellung von \hat{H} ändert sich je nach Darstellungsraum; durch das Einschieben einer vollständigen Eins $\mathbb{1}$ kann die Hamiltonmatrix allerdings aus der \hat{A} -Eigenbasis in die \hat{B} -Eigenbasis transformiert werden:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{nm} &= \langle \chi_n | \hat{H} | \chi_m \rangle = \\ &= \langle \chi_n | \mathbb{1} \hat{H} \mathbb{1} | \chi_m \rangle = \\ &= \sum_{n'} \sum_{m'} \langle \chi_n | \phi_{n'} \rangle \langle \phi_{n'} | \hat{H} | \phi_{m'} \rangle \langle \phi_{m'} | \chi_m \rangle = \\ &= \sum_{n'} \sum_{m'} U_{nn'} H_{n'm'} U_{m'm}^\dagger \end{aligned} \quad (1.28)$$

Die Matrix $U_{nn'} = \langle \chi_n | \phi_{n'} \rangle$ (und ihre Inverse $U_{m'm}^\dagger$) sind die *unitären Transformationsmatrizen* von der Eigenbasis von \hat{A} nach der von \hat{B} . Die Matrix $H_{n'm'}$ entspricht der Matrixdarstellung von \hat{H} in der Eigenbasis von \hat{A} aus (1.26), welche mit $U_{nn'}$ in \tilde{H}_{nm} überführt wird. In der Matrixschreibweise wird der Basiswechsel (1.28) zu $\tilde{\mathbf{H}} = \mathbf{U} \mathbf{H} \mathbf{U}^\dagger$.

Die Unitarität der Transformationsmatrizen kann bewiesen werden, indem wir die definierende Beziehung $\mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger = \mathbb{1}$ explizit zeigen:

$$\sum_{n'} U_{nn'} U_{n'm}^\dagger = \sum_{n'} \langle \chi_n | \phi_{n'} \rangle \langle \phi_{n'} | \chi_m \rangle = \langle \chi_n | \chi_m \rangle = \delta_{nm} \quad \square \quad (1.29)$$

Eine Eigenschaft einer unitären Matrix ist, dass die transponierte Matrix ihrer Inversen gleicht: $\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1}$. Bei einer solchen Ähnlichkeitstransformation bleiben zudem die Eigenwerte gleich. Vektoren transformieren folgendermaßen:

$$\tilde{\psi}_n(t) = \langle \chi_n | \psi(t) \rangle = \sum_m \langle \chi_n | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \psi(t) \rangle = \sum_m U_{nm} \psi_m(t) \quad (1.30)$$

In der Vektor-Schreibweise können wir wieder indexlos schreiben: $\tilde{\psi}(t) = \mathbf{U} \psi(t)$. Die unitäre Transformationen führt zu einer Drehung beziehungsweise zu einer Drehspiegelung des Vektors im komplexen Hilbert-Raum, wobei die Norm des Vektors als Folge der Unitarität von \mathbf{U} immer erhalten bleibt. Dies gilt aufgrund:

$$|\tilde{\psi}(t)|^2 = \psi^\dagger(t) \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} \psi(t) = \psi^\dagger(t) \mathbb{1} \psi(t) = |\psi(t)|^2 \quad \square \quad (1.31)$$

Das Transformationsverhalten der Hamiltonmatrix $\tilde{\mathbf{H}}$ und des Zustandvektors $\tilde{\psi}(t)$ kann auch auf die gesamte Schrödingergleichung übertragen werden. Diese soll an dieser Stelle von der \hat{B} -Basis in die \hat{A} -Basis aus (1.25) transformiert werden:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \tilde{\psi}(t) &= \tilde{\mathbf{H}} \tilde{\psi}(t) \implies \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger \tilde{\psi}(t) &= \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger \tilde{\mathbf{H}} \mathbf{U} \mathbf{U}^\dagger \tilde{\psi}(t) \stackrel{(1.28)}{\implies} \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) &= \mathbf{H} \psi(t) \end{aligned}$$

Es können hier problemlos vollständige Einsen eingeführt werden, da diese keinerlei Wirkung auf die Gleichungen haben. Außerdem können die Transformationsmatrizen einfach vor die Ableitung nach der Zeit geschoben werden, da gefordert wurde, dass die Basis von \mathbf{U} sowohl in der \hat{A} - als auch in der \hat{B} -Darstellung zeitunabhängig ist. Da hier von der Basis $\{|\chi_n\rangle\}$ nach $\{|\phi_n\rangle\}$ transformiert wird, muss in Relation zu (1.28) die inverse Transformation angewandt werden.

1.4.2 Transformationen für Matrizen mit kontinuierlichem Index

Die \hat{A} -Darstellung soll nun so gewählt werden, dass sie in der Eigenbasis des Ortsoperators $\{\mathbf{r}\}$ liegt und die \hat{B} -Darstellung in der Eigenbasis des Impulsoperators $\{\mathbf{k}\}$. Der Zusammenhang zwischen den beiden Darstellungsmöglichkeiten ist bereits bekannt als Fourier-Transformation (1.10):

$$\tilde{\psi}_{\mathbf{k}}(t) = \langle \mathbf{k} | \psi(t) \rangle = \int d^3r \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | \psi(t) \rangle = \int d^3r \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{r}\mathbf{k}} \psi(\mathbf{r}, t)$$

Vergleicht man nun die kontinuierliche und die diskrete Transformationen zwischen den beiden Basen erkennt man die jeweiligen Entsprechungen:

$$\tilde{\psi}_n(t) = \sum_m U_{nm} \psi_m(t) \iff \tilde{\psi}_{\mathbf{k}}(t) = \int d^3r \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}, t)$$

Dabei entspricht $n \leftrightarrow \mathbf{k}$, $m \leftrightarrow \mathbf{r}$, $\sum_m \leftrightarrow \int d^3r$ und $U_{nm} \leftrightarrow U_{\mathbf{k},\mathbf{r}} = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})/(2\pi)^{3/2}$. Die unitäre Transformationsmatrix ist in diesem Zusammenhang also mit der Fourier-Transformation assoziiert – das macht auch Sinn, da die Fourier-Transformation eine kontinuierliche Transformation von der \mathbf{r} - in die \mathbf{k} -Darstellung ist und den Basiswechsel dabei als eine Drehung im Komplexen vollführt.

1.5 Zeitentwicklung

Bisher haben die Schrödingergleichung hauptsächlich in ihrer stationären Form behandelt; an dieser Stelle soll nun im Hinblick auf die im vorhergegangenen Abschnitt eingeführten kontinuierlichen Transformationen die Zeitentwicklung quantenmechanischer Größen als *unitäre Transformation* verstanden werden. Je nachdem wie diese Propagation in der Zeit dargestellt wird, sprechen wir von einem *Bild*; es sollen im Folgenden das Schrödinger-, Heisenberg- und Wechselwirkungsbild eingeführt werden.

1.5.1 Zeitentwicklungsoperator

Wir betrachten die Wellenfunktion $|\psi(t)\rangle$, deren Norm dauerhaft erhalten ist: $|\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle|^2 = 1$ (es gilt daher auch $\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = e^{i\delta}$, wobei wir die reelle Phase hier vereinfachend $\delta = 0$ setzen). Die Wellenfunktion $|\psi(t)\rangle$ soll nun mittels des Zeitentwicklungsoperators $\hat{U}(t, 0)$ angeschrieben werden:

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, 0) |\psi(0)\rangle \quad (1.32)$$

Ein Zustand zu einem initialen Zeitpunkt $t_i = 0$ wird durch den Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t_f, t_i)$ bis zu einem finalen Zeitpunkt $t_f = t$ entwickelt. Die Wirkung von Operator $\hat{U}(t, 0) = \hat{U}$ darf die Erhaltung der Norm nicht unterbinden:

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \langle \hat{U} \psi(0) | \hat{U} \psi(0) \rangle = \langle \psi(0) | \hat{U}^\dagger \hat{U} | \psi(0) \rangle \stackrel{!}{=} 1 \quad (1.33)$$

Damit die Normerhaltung erfüllt ist, muss $\hat{U}^\dagger \hat{U} = \mathbb{1}$ gelten. Der Zeitentwicklungsoperator ist somit mit einer *unitären* Operation verbunden.

1.5.2 Schrödingerbild

Gehen wir davon aus, dass \hat{H} in einem System zeitunabhängig ist. Die Schrödingergleichung kann somit mithilfe des Zeitentwicklungsoperators angeschrieben werden als:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \implies i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, 0) |\psi(0)\rangle = \hat{H} \hat{U}(t, 0) |\psi(0)\rangle$$

Es muss also für einen Anfangszustand $\psi(0)$ die folgende Gleichung für den Zeitentwicklungsoperator gelten:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, 0) = \hat{H} \hat{U}(t, 0) \quad (1.34)$$

(1.34) stellt eine Differentialgleichung dar, in welcher \hat{U} die Unbekannte ist. Als Lösung dieser kann für \hat{U} eine Exponentialfunktion als Ansatz gewählt werden, allerdings müssen die Eigenschaften des Operators (beispielsweise Unitarität) berücksichtigt werden. Der Zeitentwicklungsoperator zwischen zwei Zeitpunkten t und t_0 entspricht somit:

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar} \quad (1.35)$$

Man spricht von einer *operatorwertigen* Exponentialfunktion, welche allgemein in einer Taylor-Reihe entwickelt werden können:

$$\hat{U}(t, 0) \approx \mathbb{1} - i \frac{t}{\hbar} \hat{H} - \frac{1}{2!} \frac{t^2}{\hbar^2} \hat{H}^2 \dots \quad (1.36)$$

In einem zeitabhängigen System (der Hamiltonoperator \hat{H} ist eine Funktion der Zeit t) hat der Zeitentwicklungsoperator \hat{U} nicht mehr die einfache exponentielle Form aus (1.35). Lässt man $\hat{U}(0, 0)$ auf einen Zustand wirken um herauszufinden, darf sich dieser Zustand entsprechen nicht verändern. Es ergibt sich für unseren Ansatz: $\hat{U}(0, 0) = \exp(0) = \mathbb{1}$.

Setzt man Ansatz (1.35) in (1.34) ein, ist die Differentialgleichung erfüllt. Der Zeitentwicklungsoperator muss wie in (1.33) gezeigt ein unitärer Operator sein:

$$\hat{U}^\dagger \hat{U} = e^{+i\hat{H}t/\hbar} e^{-i\hat{H}t/\hbar} = e^{i\hat{H}(t-t)/\hbar} = \mathbb{1}$$

Wir bezeichnen diese Art und Weise den Zeitentwicklungsoperator einzusetzen als das *Schrödingerbild*, da es sich in ihrer Funktion an der Schrödingergleichung orientiert. Hier werden die Wellenfunktionen zeitentwickelt, während die Operatoren als stationäre Entitäten verstanden werden. Im Schrödingerbild sind also die Wellenfunktionen $|\psi(t)\rangle$ und *nicht* die Operatoren \hat{A} zeitabhängig! Es gilt:

$$|\psi_S(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi_S(t_0)\rangle \quad (1.37)$$

Wellenfunktionen $|\psi_S(t)\rangle$ und Operatoren \hat{A}_S im Schrödingerbild können mit dem Index „S“ gekennzeichnet werden, wobei dieser jedoch üblicherweise weggelassen wird.

1.5.3 Heisenbergbild und Bewegungsgleichungen

Da bei der Messung von quantenmechanischen Größen nur die Erwartungswerte von Observablen eine experimentelle Rolle spielen, sollen diese nun im Folgenden unter dem Einfluss des Zeitentwicklungsoperators $\hat{U}(t, 0) \equiv \hat{U}$ bestimmt werden:

$$\underbrace{\langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle}_{\text{Schrödingerbild}} = \langle \psi(0) | \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U} | \psi(0) \rangle \equiv \underbrace{\langle \psi | \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U} | \psi \rangle}_{\text{Heisenbergbild}} \quad (1.38)$$

\hat{A} ist ein beliebiger Operator, welcher initial nicht von der Zeit abhängt. Beim ersten Term spricht man vom Schrödingerbild (zeitentwickelte Wellenfunktionen), beim zweiten Term vom Heisenbergbild (zeitentwickelte Operatoren). Man schreibt für den Zustand im Heisenbergbild $|\psi_H(t)\rangle \equiv |\psi_H\rangle \equiv |\psi(0)\rangle$, die Wellenfunktion ist somit im Initialzustand während \hat{A} die Zeitentwicklung durchläuft. Das Transformationsverhalten von Heisenberg-Operatoren entspricht:

$$\hat{A}_H = \hat{U}^\dagger(t, 0) \hat{A}_S \hat{U}(t, 0) \quad (1.39)$$

Obwohl der ursprüngliche Operator \hat{A} nicht explizit zeitabhängig ist, kann im Heisenbergbild durch die vorangegangene Zeitentwicklung \hat{A}_H nach der Zeit differenziert werden. Die totale Zeitableitung von \hat{A}_H entspricht für ein zeitunabhängiges \hat{A} :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{A}_H &= \frac{d}{dt} (\hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}) = \\ &= \frac{d}{dt} (e^{+i\hat{H}t/\hbar} \hat{A} e^{-i\hat{H}t/\hbar}) = \\ &= \frac{i\hat{H}}{\hbar} \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U} - \hat{U}^\dagger \hat{A} \frac{i\hat{H}}{\hbar} \hat{U} = \\ &= \frac{i\hat{H}}{\hbar} \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U} - \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U} \frac{i\hat{H}}{\hbar} = \\ &= \frac{i}{\hbar} (\hat{H} \hat{A}_H - \hat{A}_H \hat{H}) = \\ &= \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}_H] \end{aligned}$$

Dadurch, dass für zeitunabhängige Hamiltonoperatoren $[\hat{H}, \hat{U}] = 0$ gilt, muss die Reihenfolge der Operatoren \hat{H} und \hat{U} nach der Ableitung nach der Zeit nicht beachtet werden, da gilt:

$$[\hat{H}, \hat{U}] \stackrel{(1.36)}{\approx} [\hat{H}, \mathbb{1} - it\hat{H}/\hbar] = [\hat{H}, \mathbb{1}] - i\frac{t}{\hbar} [\hat{H}, \hat{H}] = 0 \quad (1.40)$$

Werden Terme höherer Ordnung mitberücksichtigt, gilt (1.40) weiterhin, da ein Operator mit Potenzen seiner selbst immer kommutiert ($[\hat{H}^n, \hat{H}] = 0$). Die Zeitableitung eines Heisenberg-Operators \hat{A}_H führt also zum Kommutator mit dem Hamiltonoperator – schreibt man diese Beziehung um, findet man *Heisenberg'sche Bewegungsgleichung* von Heisenberg-Operatoren:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}_H = [\hat{A}_H, \hat{H}] \quad (1.41)$$

Im Schrödingerbild sind die Operatoren $\hat{A}_S \equiv \hat{A}$ als zeitunabhängig definiert. Wählt man nun $\hat{A}_H = \hat{H}$ (der Hamiltonoperator wurde zu Beginn als zeitunabhängig definiert), dann verschwindet die totale Zeitableitung von \hat{H} und man kann von Energieerhaltung sprechen. Es gilt:

$$[\hat{H}_H, \hat{H}] = [\hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U}, \hat{H}] = [\hat{U}^\dagger \hat{U} \hat{H}, \hat{H}] = [\hat{H}, \hat{H}] = 0$$

Die Vertauschung von \hat{H} und \hat{U} ist durch die Kommutator-Relation aus (1.40) erlaubt.

Hängt nun $\hat{A} = \hat{A}(t)$ auch von der Zeit ab, ändert sich die Kommutator-Beziehung aus (1.41) insofern, dass auch eine partielle Zeitableitung von \hat{A}_H berücksichtigt werden muss:

$$\frac{d}{dt}\hat{A}_H(t) = \frac{i\hat{H}}{\hbar}\hat{A}_H(t) - \hat{A}_H(t)\frac{i\hat{H}}{\hbar} + \hat{U}^\dagger \frac{\partial}{\partial t}\hat{A}(t)\hat{U} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{A}_H] + \frac{\partial}{\partial t}\hat{A}_H(t)$$

Die Heisenberg'schen Bewegungsgleichung kann also verallgemeinert werden im Hinblick auf zeitabhängige $\hat{A}(t)$. Es wird hier eine etwas schlampige Notation verwendet; $\partial_t \hat{A}_H$ ist *nicht* die partielle Zeitableitung des Heisenberg-Operators \hat{A}_H , sondern die unitäre Transformation der partiellen Ableitung $\partial_t \hat{A}$. Es folgt für die allgemeine Heisenberg'sche Bewegungsgleichung:

$$i\hbar \frac{d}{dt}\hat{A}_H = [\hat{A}_H, \hat{H}] + i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\hat{A}_H(t) \quad (1.42)$$

Operatoren \hat{A}_H , welche mit \hat{H} kommutieren und nicht explizit von der Zeit abhängig sind, haben eine verschwindende totale Zeitableitung und entsprechen so Erhaltungsgrößen.

Vertiefung: Zeitentwicklung einer Observable in der klassischen Mechanik

Die Heisenberg'sche Bewegungsgleichung (1.42) erinnert uns in ihrer Struktur an den *Satz von Liouville* aus der klassischen Mechanik. Für diese stützen wir uns auf die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen, welche die zeitliche Ableitung des Impulses \mathbf{p} beziehungsweise des Orts \mathbf{q} mit einer Ableitung des Hamiltonoperators $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$, welcher eine Funktion von \mathbf{q} und \mathbf{p} ist, verknüpft:

$$\dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad \text{und} \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (1.43)$$

Ist nun $f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ eine beliebige Observable mit einer Anzahl von Freiheitsgraden s , kann man für das totale Differential mit den Hamilton'schen Bewegungsgleichungen aus (1.43) schreiben:

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt} &= \sum_{k=1}^s \left(\frac{\partial f}{\partial q_k} \frac{\partial q_k}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial p_k} \frac{\partial p_k}{\partial t} \right) + \frac{\partial f}{\partial t} \stackrel{(1.43)}{=} \\ &= \sum_{k=1}^s \left(\frac{\partial f}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial f}{\partial p_k} \frac{\partial H}{\partial q_k} \right) + \frac{\partial f}{\partial t} = \\ &= \{f, H\} + \frac{\partial f}{\partial t} \end{aligned} \quad (1.44)$$

Man nennt $\{f, H\}$ Poisson-Klammer. Man erkennt sofort die Ähnlichkeit zwischen den Gleichungen (1.42) und (1.44) und kann als Analogie zur Poisson-Klammer klassischen Mechanik den Kommutator in der Quantenmechanik ziehen:

$$\frac{1}{i\hbar}[\hat{f}, \hat{H}] \longleftrightarrow \{f, H\}$$

Da es nun auch eine Beziehung zwischen Poisson-Klammern und Kommutatoren gibt, kann nun versucht werden ein quantenmechanisches Analogon zu den Hamilton'schen Bewegungsgleichungen zu finden.

1.5.4 Zeitentwicklung quantenmechanischer Erwartungswerte

Wie verhalten sich nun die totalen Zeitableitungen von quantenmechanischen Erwartungswerten? Betrachten wir dazu die Heisenberg'schen Bewegungsgleichungen für die beiden eindimensionalen Heisenberg-Operatoren \hat{p}_H und \hat{q}_H .

Als Nebenrechnung dafür soll der gesamte Hamiltonoperator \hat{H} im Heisenbergbild dargestellt werden, wobei das ortsabhängige Potential aus \hat{H} hier explizit als ein Polynom von \hat{q} definiert werden soll:

$$\hat{H}_H = \hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U} = \hat{U}^\dagger (\hat{p}^2 + \hat{q}^n) \hat{U} = \hat{U}^\dagger \hat{p} \hat{U} \hat{U}^\dagger \hat{p} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{q} \hat{U} \hat{U}^\dagger \hat{q} \hat{U} \dots \hat{q} \hat{U} = \hat{p}_H^2 + \hat{q}_H^n$$

Strukturell sind der Hamiltonoperator im Schrödinger- und Heisenbergbild somit äquivalent, nur Orts- und Impulsoperator werden in das jeweilig andere Bild übertragen ($\hat{q}_S \leftrightarrow \hat{q}_H$ und $\hat{p}_S \leftrightarrow \hat{p}_H$). Zudem folgt aus der Heisenbergdarstellung eines beliebigen Operators $\hat{A}_H = \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}$ auch die Inverse $\hat{A}_H^{-1} = (\hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U})^{-1} = \hat{U}^{-1} \hat{A}^{-1} (\hat{U}^\dagger)^{-1} = \hat{U}^\dagger \hat{A}^{-1} \hat{U}$, welche bedingt wird durch die Unitarität (1.33) des Zeitentwicklungsoperators. Daraus kann die Ortsableitung im Heisenbergbild definiert werden:

$$\frac{\partial}{\partial \hat{q}_H} = \hat{U}^\dagger \frac{\partial}{\partial \hat{q}} \hat{U}$$

Gehen wir davon aus, dass \hat{q} und \hat{p} im Schrödingerbild zeitunabhängig sind, können wir aus der Heisenberg'schen Bewegungsgleichung eine quantenmechanische Analogie zur Hamilton'schen Bewegungsgleichungen erhalten. Dabei soll der Impulsoperator in Ortsdarstellung (1.13) angegeben werden:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{p}_H &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{p}_H, \hat{H}] = \\ &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{U}^\dagger \hat{p} \hat{U}, \hat{H}] = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \hat{U}^\dagger [\hat{p}, \hat{H}] \hat{U} \stackrel{(1.13)}{=} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \hat{U}^\dagger \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}, \hat{H} \right] \hat{U} = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \frac{\hbar}{i} \hat{U}^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial q} \hat{H} + \hat{H} \frac{\partial}{\partial q} - \hat{H} \frac{\partial}{\partial q} \right) \hat{U} = \\ &= -\hat{U}^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial q} \hat{H} \right) \hat{U} = \\ &= -\hat{U}^\dagger \frac{\partial}{\partial q} \hat{U} \hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U} = \\ &= -\frac{\partial}{\partial \hat{q}_H} \hat{H}_H \end{aligned} \tag{1.45}$$

Der Impuls kann also mit dem Heisenberg-Formalismus in eine zu den Hamilton'schen Bewegungsgleichungen äquivalente Form gebracht werden. Wir haben unter anderem ausgenutzt, dass \hat{H} und \hat{U} kommutieren müssen. Es sei außerdem zu beachten, dass in $[\hat{p}, \hat{H}]$ der Impulsoperator sowohl auf den Hamiltonoperator \hat{H} als auch auf einen dahinterliegenden Zustand wirkt (welcher nicht explizit angegeben werden muss).

Für die zeitliche Ableitung des Ortsoperators \hat{q}_H in der Heisenberg-Schreibweise kann man analog wir für den Impuls \hat{p}_H vorgehen. Wir schreiben folgende Gleichung in der Impulsdarstellung an:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{q}_H &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{q}_H, \hat{H}] = \\ &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{U}^\dagger \hat{q} \hat{U}, \hat{H}] = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \hat{U}^\dagger [\hat{q}, \hat{H}] \hat{U} \stackrel{(1.16)}{=} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \hat{U}^\dagger \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial p}, \hat{H} \right] \hat{U} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{i\hbar}{i\hbar} \hat{U}^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial p} \hat{H} + \hat{H} \frac{\partial}{\partial p} - \hat{H} \frac{\partial}{\partial p} \right) \hat{U} = \\
&= \hat{U}^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial p} \hat{H} \right) \hat{U} = \\
&= \hat{U}^\dagger \frac{\partial}{\partial p} \hat{U} \hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U} = \\
&= \frac{\partial}{\partial \hat{p}_H} \hat{H}_H
\end{aligned} \tag{1.46}$$

Die Frage ist nun, ob sich bei der Anwendung der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen auf beliebige Zustände klassische Bewegungsgleichung ergeben. Man bildet hierfür zuerst den Erwartungswert mit der Wellenfunktionen aus beiden Darstellungsbildern (Schrödingerzustand $|\psi_S\rangle$ und Heisenbergzustand $|\psi_H\rangle$) und setzt voraus, dass es zwischen den beiden Bildern keinerlei Unterschied im Ergebnis geben darf. Zuerst sollen im Heisenbergbild die Erwartungswerte von \hat{p}_H und \hat{q}_H gebildet werden:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \langle \psi_H | \hat{p}_H | \psi_H \rangle &\stackrel{(1.45)}{=} \langle \psi_H | -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{q}_H} | \psi_H \rangle = -\langle \psi_H | \hat{U}^\dagger \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}} \hat{U} | \psi_H \rangle = -\langle \psi_S | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{q}} | \psi_S \rangle \\
\frac{d}{dt} \langle \psi_H | \hat{q}_H | \psi_H \rangle &\stackrel{(1.46)}{=} \langle \psi_H | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}_H} | \psi_H \rangle = \langle \psi_H | \hat{U}^\dagger \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}} \hat{U} | \psi_H \rangle = \langle \psi_S | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}} | \psi_S \rangle
\end{aligned}$$

Der Erwartungswert ist also *bildunabhängig*! Die Erwartungswerte von \hat{p} und \hat{q} im Schrödingerbild sollen mithilfe der Schrödingergleichung (1.2) als $i\hbar |\dot{\psi}_S\rangle = \hat{H} |\psi_S\rangle$ abgeleitet werden:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} \langle \psi_S | \hat{p} | \psi_S \rangle &= \langle \dot{\psi}_S | \hat{p} | \psi_S \rangle + \langle \psi_S | \hat{p} | \dot{\psi}_S \rangle = \\
&= -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi_S | \hat{H} \hat{p} | \psi_S \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_S | \hat{p} \hat{H} | \psi_S \rangle = \\
&= \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_S | \hat{p} \hat{H} - \hat{H} \hat{p} | \psi_S \rangle = \\
&= \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_S | [\hat{p}, \hat{H}] | \psi_S \rangle \stackrel{(1.13)}{=} \\
&= -\langle \psi_S | \left[\frac{\partial}{\partial q}, \hat{H} \right] | \psi_S \rangle = \\
&= -\langle \psi_S | \frac{\partial \hat{H}}{\partial q} | \psi_S \rangle \\
\frac{d}{dt} \langle \psi_S | \hat{q} | \psi_S \rangle &= \langle \dot{\psi}_S | \hat{q} | \psi_S \rangle + \langle \psi_S | \hat{q} | \dot{\psi}_S \rangle = \\
&= -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi_S | \hat{H} \hat{q} | \psi_S \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_S | \hat{q} \hat{H} | \psi_S \rangle = \\
&= \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_S | \hat{q} \hat{H} - \hat{H} \hat{q} | \psi_S \rangle \stackrel{(1.16)}{=} \\
&= \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_S | [\hat{q}, \hat{H}] | \psi_S \rangle = \\
&= \langle \psi_S | \left[\frac{\partial}{\partial p}, \hat{H} \right] | \psi_S \rangle = \\
&= \langle \psi_S | \frac{\partial \hat{H}}{\partial p} | \psi_S \rangle
\end{aligned}$$

Um den Kommutator aufzulösen muss erneut beachtet werden, dass die Differentiation auch auf die Wellenfunktion dahinter wirkt. Der Erwartungswert ist unabhängig von seiner Darstellung, das explizite Angeben des Darstellungsbildes kann somit auch weggelassen werden. Zusammenfassend, für die Zeitableitung des Ortsoperators finden wird den Ausdruck:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{q} \rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial \hat{p}} \hat{H}(\hat{q}, \hat{p}) \right\rangle \quad (1.47)$$

Vergleich mit (1.43) zeigt Ähnlichkeit zur klassischen Mechanik – eine Übereinstimmung wird im nächsten Abschnitt behandelt. Die Zeitableitung des Impulsoperators ergibt somit:

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = - \left\langle \frac{\partial}{\partial \hat{q}} \hat{H}(\hat{q}, \hat{p}) \right\rangle \quad (1.48)$$

1.5.5 Ehrenfest-Theorem

In (1.47) und (1.48) wird der Erwartungswert der eindimensionalen Bewegungsgleichungen gebildet, sprich, es wird erst nach dem Berechnen der Ableitung der Erwartungswert ausgewertet. Macht es nun aber einen Unterschied, ob wir den Erwartungswert der Differentiation des Hamiltonoperators nach \hat{x} und \hat{p} oder die Ableitung nach dem Erwartungswert $\langle \hat{x} \rangle$ und $\langle \hat{p} \rangle$ von \hat{H} bilden? Nach PAUL EHRENFEST sollen nun folgende Beziehungen erfüllt sein:

$$\begin{aligned} \left\langle -\frac{\partial}{\partial \hat{x}} \hat{H}(\hat{x}, \hat{p}) \right\rangle &\stackrel{?}{=} -\frac{\partial}{\partial \langle \hat{x} \rangle} \hat{H}(\langle \hat{x} \rangle, \langle \hat{p} \rangle) = \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle \\ \left\langle \frac{\partial}{\partial \hat{p}} \hat{H}(\hat{x}, \hat{p}) \right\rangle &\stackrel{?}{=} \frac{\partial}{\partial \langle \hat{p} \rangle} \hat{H}(\langle \hat{x} \rangle, \langle \hat{p} \rangle) = \frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle \end{aligned}$$

Wenn diese Relationen gelten, stimmen die quantenmechanischen Bewegungsgleichungen mit den klassischen aus (1.43) exakt überein. Der Hamiltonoperator \hat{H} enthält immer quadratischen Impulsterm \hat{p}^2 , der Potentialterm $V(\hat{x})$ bestimmt jedoch die Funktionalität von \hat{x} . Beschränken wir uns auf polynomiale Potentiale (komplexe funktionale Zusammenhänge können approximativ immer als Potenzreihe ausgedrückt werden).

Nach dem *Ehrenfest-Theorem* führen nur Potentiale $V(\hat{x})$ mit einem Polynomgrad $n \leq 2$ zur Erfüllung der obigen Relationen und somit zur Übereinstimmung der klassischen und quantenmechanischen Bewegungsgleichungen (bezüglich der Erwartungswerte). Ein allgemeines, eindimensionales Potential dieser Form wäre der harmonischer Oszillator, welcher im Raum verschoben wurde und so in der Energie abgesenkt ist:

$$V(\hat{x}) = V_0 + \alpha \hat{x} + \beta \hat{x}^2 \quad (1.49)$$

Beispiel: Ehrenfest-Theorem für quadratisches Potential

Verwenden wir das Potentials des verschobenen harmonischen Oszillators aus (1.49), können wir die Bewegungsgleichungen der Form aus (1.46) und (1.45) anschreiben:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle &= \left\langle -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{x}} \right\rangle = -\langle \alpha + \beta \hat{x} \rangle = -\alpha - \beta \langle \hat{x} \rangle \\ \frac{d}{dt} \langle \hat{q} \rangle &= \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}} \right\rangle = \left\langle \frac{\hat{p}}{m} \right\rangle = \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m} \end{aligned}$$

Das Ehrenfest-Theorem ist erfüllt, wenn die Ableitung nach den Erwartungswerten $\langle \hat{x} \rangle$ und $\langle \hat{p} \rangle$ zu den gleichen Ergebnissen führt. Wir finden:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \langle \hat{x} \rangle} \hat{H} = -\frac{\partial}{\partial \langle \hat{x} \rangle} \left(\frac{\langle \hat{p} \rangle^2}{2m} + V_0 + \alpha \langle \hat{x} \rangle + \beta \langle \hat{x} \rangle^2 \right) = -\alpha - \beta \langle \hat{x} \rangle \\ \frac{d}{dt} \langle \hat{q} \rangle &= \frac{\partial}{\partial \langle \hat{p} \rangle} \hat{H} = \frac{\partial}{\partial \langle \hat{p} \rangle} \left(\frac{\langle \hat{p} \rangle^2}{2m} + V_0 + \alpha \langle \hat{x} \rangle + \beta \langle \hat{x} \rangle^2 \right) = \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m} \end{aligned}$$

Die quantenmechanischen Erwartungswerte entsprechen den klassischen Bewegungsgleichungen, wenn ein Potential vorhanden ist, welches einen Polynomgrad $n \leq 2$ hat. Der Erwartungswert der Ableitung des Hamiltonoperators und die Ableitung des Hamiltonoperators nach den Erwartungswerten stimmen überein!

Beispiel: Ehrenfest-Theorem für kubisches Potential

Es soll nun ein Potential mit einem im Rahmen des Ehrenfest-Theorems unzulässigen Polynomgrad $n = 3$ behandelt werden. Wir wählen so ein Potential

$$V(\hat{x}) = \frac{\gamma}{3} \hat{x}^3$$

Versuchen wir nun erneut zu zeigen, dass Erwartungswert der Ableitung und Ableitungen nach Erwartungswerten des Hamiltonoperators zu gleichen Ergebnissen führen, erhalten wir:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle &= \left\langle -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{x}} \right\rangle = -\gamma \langle \hat{x}^2 \rangle \stackrel{?}{=} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \langle \hat{x} \rangle} \hat{H} = -\frac{\partial}{\partial \langle \hat{x} \rangle} \left(\frac{\gamma}{3} \langle \hat{x} \rangle^3 \right) = -\gamma \langle \hat{x} \rangle^2 \end{aligned}$$

Sämtliche Impulskomponenten wurde weggelassen, da diese quadratisch auftreten und daher sowieso das Ehrenfest-Theorem erfüllen. Die Gleichheit von $\langle \hat{x}^2 \rangle = \langle \hat{x} \rangle^2$ ist zudem *nicht* gegeben, da sich die beiden Größen um die Ortsunschärfe, beziehungsweise die Varianz, unterscheiden.

$$\sigma_{\hat{x}}^2 = \langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle^2 \quad (1.50)$$

Als Beispiel für Zustände, deren Erwartungswerte sich analog zu den klassischen Bewegungsgleichung verhalten, können die Glauber-Zustände angeführt werden. Als Superposition von Eigenzuständen des harmonischen Oszillators behalten die Glauber-Wellenfunktionen ihre Form auch bei Voranschreiten der Zeit bei; sie bewegen sich demnach wie ein klassischer Körper. Innerhalb des harmonischen Oszillatorpotentials ($n \leq 2$) ist dieses Verhalten nun auch klar, da hier das Ehrenfest-Theorem erfüllt ist.

1.5.6 Zeitentwicklung mit zeitabhängigen Hamiltonoperator

Es soll im folgenden Abschnitt die Einschränkung, dass der Hamiltonoperator von der Zeit unabhängig ist, fallen gelassen werden, und in einer allgemeineren Form $\hat{H} = \hat{H}(t)$ eingeführt werden. Die Energie ist in einem solchen System *nicht erhalten*. Die Schrödingergleichung muss jedoch trotz der expliziten Zeitabhängigkeit weiterhin gelten:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (1.51)$$

Verwenden wir den Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t, 0) \equiv \hat{U}(t) \equiv U$ können wir (1.51) umschreiben, ähnlich zu (1.34):

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t) |\psi(0)\rangle = \hat{H}(t) \hat{U}(t) |\psi(0)\rangle$$

Diese Gleichung muss für alle Wellenfunktionen $|\psi\rangle$ gelten – wir können daher für die Zeitableitung des Zeitentwicklungsoperators schreiben:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t) = \frac{1}{i\hbar} \hat{H}(t) \hat{U}(t)$$

Im Gegensatz zum nicht von der Zeit abhängigen Hamiltonoperator, lässt sich diese Differentialgleichung jetzt nicht durch einfache Separation der Variablen lösen. Der Zeitentwicklungsoperator ist also nicht mehr durch die Exponentialfunktion aus (1.35) darstellbar; man wertet $\hat{U}(t)$ also aus, indem man die Schrödingergleichung beidseitig über die Zeit integriert:

$$\int_0^t dt' \frac{\partial}{\partial t'} \hat{U}(t') = \hat{U}(t) - \hat{U}(0) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{H}(t') \hat{U}(t')$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ gilt $\hat{U}(0, 0) \equiv \hat{U}(0) = \mathbb{1}$; der Zustand ist in Initialzustand. Umformen führt uns auf den Ausdruck:

$$\hat{U}(t, 0) = \mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{H}(t') \hat{U}(t', 0) \quad (1.52)$$

In einem späteren Kapitel wird dieser Ausdruck weiter bearbeitet und der *zeitgeordnete Zeitentwicklungsoperator* (4.67) eingeführt. Problematisch in (1.52) ist, dass durch die Zeitabhängigkeit von $\hat{H}(t)$ sich mit jedem infinitesimalen Schritt in der Zeit, sich $\hat{H}(t')$ im Integral ändert – integrieren gestaltet sich ohne weitere Annahmen demnach als unmöglich. Das Voranschreiten der Zeit hat nun auch zur Folge, dass für $t < t'$ der Kommutator zwischen zweier Hamiltonoperatoren an unterschiedlichen Zeitpunkten nicht mehr verschwindet: $[\hat{H}(t), \hat{H}(t')] \neq 0$. Somit kommutieren auch $\hat{H}(t)$ und $\hat{U}(t)$ nicht mehr: $[\hat{H}(t), \hat{U}(t)] \neq 0$. Der verallgemeinerte Zeitentwicklungsoperator \hat{U} ist nach wie vor unitär, da auch der zeitabhängige Hamiltonoperator hermitesch ist ($\hat{H} = \hat{H}^\dagger$).

Für einen beliebigen Heisenberg-Operator \hat{A}_H soll nun erneut die Heisenberg'sche Bewegungsgleichung im Hinblick auf den zeitabhängigen Hamiltonoperator $\hat{H}(t)$ abgeleitet werden:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}_H &= i\hbar \frac{d}{dt} (\hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}) = \\ &= i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial t} \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \frac{\partial}{\partial t} \hat{A} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{A} \frac{\partial}{\partial t} \hat{U} \right] = \\ &= i\hbar \left[-\frac{1}{i\hbar} (\hat{H} \hat{U})^\dagger \hat{A} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \frac{\partial}{\partial t} \hat{A} \hat{U} + \frac{1}{i\hbar} \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{H} \hat{U} \right] = \\ &= -\hat{U}^\dagger \hat{H}^\dagger \hat{A} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{H} \hat{U} + i\hbar \hat{U}^\dagger \frac{\partial}{\partial t} \hat{A} \hat{U} = \\ &= \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U} - \hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U} + i\hbar \hat{U}^\dagger \frac{\partial}{\partial t} \hat{A} \hat{U} \stackrel{(1.39)}{=} \\ &= [\hat{A}_H, \hat{H}_H] + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_H \end{aligned} \quad (1.53)$$

Der Hamiltonoperator kommutiert im Allgemeinen nicht mehr mit dem Zeitentwicklungsoperator, wodurch gelten muss, dass \hat{H} im Schrödingerbild nicht mehr \hat{H}_H im Heisenbergbild entspricht.

1.5.7 Wechselwirkungsbild

Bisher haben wir im Schrödingerbild nur zeitabhängige Wellenfunktion und im Heisenbergbild nur zeitabhängige Operatoren betrachtet – im Wechselwirkungs- oder *Diracbild* (beziehungsweise in der intermediären oder interaktiven Darstellung) wenden wir uns einer Mischung der beiden Bilder zu. Üblicherweise wird das Wechselwirkungsbild bei zeitabhängigen Hamiltonoperatoren angewendet, welche in einen zeitunabhängigen Teil H_0 und in eine zeitabhängige Störung $\hat{V}(t)$ unterteilt werden können:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (1.54)$$

Wir gehen von schwachen Störungen aus. Es soll vorausgesetzt werden, dass der zeitunabhängige Teil \hat{H}_0 leicht zu lösen ist und dass die Eigenenergien ε_0 bekannt sind:

$$\hat{H}_0 |\phi_0\rangle = \varepsilon_0 |\phi_0\rangle \quad (1.55)$$

Für diesen ungestörten Anteil des Hamiltonoperators können wir einen eigenen Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}_0(t)$ definieren:

$$\hat{U}_0(t) = e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} \quad (1.56)$$

Zu beachten sei nun, dass $\hat{U}_0(t) \neq \hat{U}(t)$ gilt – $\hat{U}_0(t)$ hängt nur vom ungestörten Anteil des Hamiltonoperators \hat{H}_0 ab, während $\hat{U}(t)$ durch den gesamten Hamiltonoperator $\hat{H}(t)$ bestimmt wird. Da der Zeitentwicklungsoperator als unitäre Operation eine Drehung auf einer Hyperkugel beschreibt, ist es nicht falsch von einem nieder- und hochfrequentem Teil der Zeitentwicklung zu sprechen. Der niederfrequente Teil wird durch das definitionsgemäß schwache zeitabhängige Störpotential $\hat{V}(t)$ beschrieben. Wir können die Zeitentwicklung einer Wellenfunktion im Diracbild nun ähnlich zum Schrödingerbild aus (1.37):

$$|\psi_I(t)\rangle = \hat{U}_0^\dagger(t) |\psi_S(t)\rangle \quad (1.57)$$

$|\psi_S(t)\rangle$ ist die Wellenfunktion im Schrödingerbild, welche vom gesamten Hamiltonoperator $\hat{H}(t)$ bestimmt wird – die Gesamtbewegung ist so die Überlagerung einer schnellen, ungestörten Bewegung (die Rotationsfrequenz ist hier erhöht, da \hat{H}_0 größer ist als \hat{V}) durch den \hat{U}_0 mit einer zusätzlichen langsamen, gestörten Bewegung durch den $V(t)$ -Term in $\hat{H}(t)$. Es wird hier anders als im Schrödinger-Formalismus der inverse Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}_0^\dagger(t)$ verwendet, da hier der Zustand in Gegenrichtung gedreht wird (im Schrödingerbild wird eine zeitunabhängige Funktion in einen zeitabhängigen Zustand gedreht).

Ein beliebiger Operator \hat{A} wird nach (1.39) im Heisenbergbild angeschrieben als $\hat{A}_H(t) = \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}$ und soll im Wechselwirkungsbild nun in einer ähnliche Form definiert werden:

$$\hat{A}_I(t) = \hat{U}_0^\dagger(t, 0) \hat{A}_S \hat{U}_0(t, 0) \quad (1.58)$$

Lässt man $\hat{U}_0^\dagger(t)$ aus (1.56) auf beide Seiten der Schrödingergleichung im Schrödingerbild (1.2) wirken, erhalten wir:

$$\begin{aligned} i\hbar \hat{U}_0^\dagger \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle &= \hat{U}_0^\dagger \hat{H} |\psi(t)\rangle \implies \\ \text{(linke Seite)} \quad i\hbar \hat{U}_0^\dagger \frac{d}{dt} \hat{U}_0 \hat{U}_0^\dagger |\psi(t)\rangle &= i\hbar \hat{U}_0^\dagger \frac{d}{dt} (\hat{U}_0 |\psi_I(t)\rangle) = \\ &= i\hbar \hat{U}_0^\dagger \frac{d}{dt} \left(e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} |\psi_I(t)\rangle \right) = \\ &= i\hbar \hat{U}_0^\dagger \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \hat{U}_0 + \hat{U}_0 \frac{d}{dt} \right) |\psi_I(t)\rangle = \\ &= \left(\hat{U}_0^\dagger \hat{H}_0 \hat{U}_0 + i\hbar \hat{U}_0^\dagger \hat{U}_0 \frac{d}{dt} \right) |\psi_I(t)\rangle = \\ &= \left(\hat{H}_0 + i\hbar \frac{d}{dt} \right) |\psi_I(t)\rangle \\ \text{(rechte Seite)} \quad \hat{U}_0^\dagger \hat{H} \hat{U}_0 \hat{U}_0^\dagger |\psi(t)\rangle &= \hat{U}_0^\dagger \hat{H} \hat{U}_0 |\psi_I(t)\rangle = \\ &= \hat{U}_0^\dagger (\hat{H}_0 + \hat{V}) \hat{U}_0 |\psi_I(t)\rangle = \\ &= (\hat{H}_0 + \hat{U}_0^\dagger \hat{V} \hat{U}_0) |\psi_I(t)\rangle \stackrel{(1.58)}{=} \\ &= (\hat{H}_0 + \hat{V}_I) |\psi_I(t)\rangle \end{aligned}$$

Vergleicht man nun die linke und die rechte Seite der Schrödingergleichung im Schrödingerbild erkennt man, dass im Diracbild folgende Relation gilt:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_I(t)\rangle = \hat{V}_I |\psi_I(t)\rangle \quad (1.59)$$

Die ungestörten Teile der Gleichung mit \hat{H}_0 kürzen sich. Man erhält für die Schrödingergleichung im Wechselwirkungsbild so eine Gleichung, welche unabhängig vom zeitunabhängigen Teil des Hamiltonoperators ist und *nur* von der Störung abhängt.

Für die totale Zeitableitung eines beliebigen Dirac-Operators $\hat{A}_I(t)$ ergibt sich die Bewegungsgleichung der Operatoren im Wechselwirkungsbild:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}_I(t) &= i\hbar \frac{d}{dt} (\hat{U}_0^\dagger \hat{A} \hat{U}_0) = \\ &= i\hbar \left(\frac{1}{i\hbar} \hat{H}_0 \hat{U}_0^\dagger \hat{A} \hat{U}_0 + \hat{U}_0^\dagger \frac{\partial}{\partial t} \hat{A} \hat{U}_0 + \frac{1}{i\hbar} \hat{U}_0^\dagger \hat{A} \hat{H}_0 \hat{U}_0 \right) = \\ &= \hat{U}_0^\dagger \hat{A} \hat{U}_0 \hat{H}_0 - \hat{H}_0 \hat{U}_0^\dagger \hat{A} \hat{U}_0 + i\hbar \hat{U}_0^\dagger \frac{\partial}{\partial t} \hat{A} \hat{U}_0 = \\ &= [\hat{A}_I, \hat{H}_0] + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_I \end{aligned}$$

2 Messprozess und Dichteoperator

Der Messprozess nimmt in der Quantentheorie eine zentrale Rolle ein, da er den Zugriff auf Observablen ermöglicht und quantenmechanische Zustände beeinflussen beziehungsweise direkt verändern kann. Bisher haben wir uns jedoch nur mit Systemen beschäftigt, welche hinreichend bereits charakterisiert wurden – wir wussten somit schon im Vorhinein, in welchem Zustand sich das System befindet. Dies wird in den meisten realen Fällen kaum gelten, da mangelnde Kenntnis über die Präparation eines Systems nur Aussagen über die *Wahrscheinlichkeit* eines Zustandes zulässt. Wir sprechen in solchen Fällen von *statistischen Gemischen*, für welche im Folgenden ein neuer Formalismus ausgearbeitet werden soll.

2.1 Messprozess für einen reinen Zustand

Es sei ein System gegeben, welches durch einen *reinen Zustand* $|\psi\rangle$ vollständig beschrieben werden kann. Wir interessieren uns für die Observable \hat{A} mit einem Eigenwertspektrum $\{a_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ und den Eigenfunktionen $\{|\phi_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$, welche über die Eigenwertgleichung $\hat{A}|\phi_n\rangle = a_n|\phi_n\rangle$ festgelegt sind. Dabei entsprechen $\{a_n\}_{n \in \mathbb{N}}$ sämtlichen möglichen Messergebnissen der Observable \hat{A} , unabhängig vom Zustand des Systems. Die Eigenzustände $\{|\phi_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$ spannen ein vollständiges Orthonormalsystem auf. Wir können unseren reinen Zustand $|\psi\rangle$ nun allgemein in der Eigenbasis von \hat{A} ausdrücken, wobei wir von einer *kohärente Superposition* sprechen:

$$|\psi\rangle = \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n | \psi \rangle = \sum_n \langle \phi_n | \psi \rangle |\phi_n\rangle = \sum_n c_n |\phi_n\rangle \quad (2.1)$$

Der Erwartungswert der Observable $\langle \hat{A} \rangle$ kann im reinen Zustand $|\psi\rangle$ über die Darstellung als Superposition aus (2.1) berechnet werden als:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \\ &= \sum_n \sum_m \langle \psi | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \hat{A} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \psi \rangle = \\ &= \sum_n \sum_m a_m \langle \psi | \phi_n \rangle \langle \phi_m | \psi \rangle \langle \phi_n | \phi_m \rangle = \\ &= \sum_n \sum_m a_m \langle \psi | \phi_n \rangle \langle \phi_m | \psi \rangle \delta_{nm} = \\ &= \sum_n a_n \langle \psi | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi \rangle = \\ &= \sum_n a_n |\langle \phi_n | \psi \rangle|^2 = \\ &= \sum_n a_n p_n \end{aligned} \quad (2.2)$$

Es wurde hier die Definition des Betragsquadrats verwendet: $\psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$. Dabei repräsentiert nun die Projektionsamplitude $p_n = |\langle \phi_n | \psi \rangle|^2 = |c_n|^2$ die *Wahrscheinlichkeit*, dass im Zustand $|\psi\rangle$ der Eigenwert a_n gemessen wird. Wir müssen an dieser Stelle jedoch beachten, dass die Interpretation von p_n als eine „Messwahrscheinlichkeit“ nur sinnvoll ist, wenn das gleiche Experiment oftmals wiederholt wird. Die Wellenfunktion wird zwar jedes Mal auf einen bestimmten Zustand kollabieren, wir werden jedoch nicht voraussagen können, welcher Eigenwert wir in jenem Versuch gemessen wird. Die Verteilung der Eigenwerte anhand p_n ergibt sich also erst nach oftmaliger Repetition von Versuchsdurchführungen.

Die Wahrscheinlichkeit p_n kann als der Erwartungswert des Projektionsoperators \hat{P}_n interpretiert werden. Der Projektionsoperator in einen Zustand $|\phi_n\rangle$ wird grundsätzlich definiert als:

$$\hat{P}_n = |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \quad (2.3)$$

Bilden wir nun den Erwartungswert im reinen Zustand $|\psi\rangle$, finden mit Wahrscheinlichkeit p_n ein Kollaps auf den Zustand $|\phi_n\rangle$ statt (auch hier sei wieder zu beachten, dass jene Interpretation nur im Kontext vieler Messungen Sinn ergibt). Für $P(\phi_n) = \langle \hat{P}_n \rangle$ folgt:

$$\langle \hat{P}_n \rangle = \langle \psi | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi \rangle = |\langle \phi_n | \psi \rangle|^2 = p_n \quad (2.4)$$

Nach einer einzelnen Messung befindet sich das System in einem Zustand $|\phi_n\rangle$, die Wellenfunktion ist „kollabiert“ – der Messprozess hat somit unser Quantensystem modifiziert und das System befindet sich fortan im projizierten Zustand. Mehrmaliges Messung, ob sich $|\psi\rangle$ in $|\phi_n\rangle$ befindet, ergibt somit eindeutig:

$$\langle \hat{P}^n \rangle = \langle \psi | \hat{P}^n | \psi \rangle = \langle \psi | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \phi_n \rangle \dots \langle \phi_n | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi \rangle = p_n$$

Da $\hat{P}^n = \hat{P}$ gilt, ist der Projektionsoperator idempotent. Wir erkennen auch, dass der Zustand nach der ersten Messung „fixiert“ ist und sich nach auch sukzessiven Messungen nicht mehr ändert. Durch geschickten Aufbau eines Experiments ist es aber durchaus wieder möglich einen interferierenden Zustand herzustellen.

Vertiefung: Kohärente und inkohärente Superposition

Es soll $|\psi\rangle$ als Superposition von Zuständen $|\chi_n\rangle$ (wobei angenommen wird, dass diese ein vollständiges Orthonormalsystem $\{|\chi_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$ aufspannen), analog zu (2.1), dargestellt werden. Wir berücksichtigen hier die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \sum_k \sum_l |\chi_k\rangle \langle \chi_k | \hat{U} | \chi_l \rangle \langle \chi_l | \psi \rangle = \\ &= \sum_k \sum_l c_l \langle \chi_k | \hat{U} | \chi_l \rangle |\chi_k\rangle = \\ &= \sum_k \sum_l c_l e^{-i\langle \chi_k | \hat{H} | \chi_l \rangle t / \hbar} |\chi_k\rangle = \\ &= \sum_k c_k e^{-iE_k t / \hbar} |\chi_k\rangle \end{aligned}$$

Der Zustand $|\chi_k\rangle$ soll die stationäre Schrödingergleichung $\hat{H} |\chi_k\rangle = E_k |\chi_k\rangle$ erfüllen. Der Zustand $|\psi(t)\rangle$ enthält hier einen Phasenterm, dessen Rotation durch die Energie bestimmt ist – je höhere Eigenenergie E_k wir auffinden, desto schneller dreht sich die Phase eines $|\chi_k\rangle$. Wird der Erwartungswert von \hat{A} gebildet, folgt:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \\ &= \sum_k \sum_{k'} c_k^* e^{iE_k t / \hbar} \langle \chi_k | \hat{A} | \chi_{k'} \rangle c_{k'} e^{-iE_{k'} t / \hbar} = \\ &= \sum_k |c_k|^2 \langle \chi_k | \hat{A} | \chi_k \rangle + \underbrace{\sum_{k \neq k'} c_k^* c_{k'} e^{-i(E_{k'} - E_k) t / \hbar} \langle \chi_k | \hat{A} | \chi_{k'} \rangle}_{\text{Kohärenzen}} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Der letzte Term beschreibt die Interferenzen des Systems, welche nur bei einer kohärenten Superposition eines Zustandes auftreten.

Liegt nun ein *inkohärenter Zustand* vor, dürfen diese Interferenzterme nicht mehr vorliegen. Dies ist in (2.5) für zwei Fälle gegeben: Entweder $|\chi_k\rangle$ sind Eigenzustände von \hat{A} , wie es bei den Wellenfunktionen $|\phi_n\rangle$ der Fall aus (2.1) war (dann gilt $\langle \chi_k | \chi_{k'} \rangle = 0$) oder wenn über ausreichend lange Zeitspannen T gemittelt wird. Letzter Fall wird im Folgenden bewiesen:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt' e^{-i\omega_k t'} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \left[\frac{i}{\omega} e^{-i\omega_k t'} \right]_0^T = 0$$

$\omega_k = \Delta E_k / \hbar$ ist hier die Übergangsfrequenz zwischen zwei, nicht-entarteten Energieniveaus ($E_{k'} \neq E_k$). Schnelle Fluktuationen der Phase sorgen dafür, dass wir von einer kohärenten zu einer inkohärenten Superposition gelangen.

2.2 Dichteoperator

Wie aus dem vorhergegangenen Abschnitt hervorgeht, funktioniert unser bisheriger Formalismus für die Berechnung von Erwartungswerten über eine Wellenfunktion ohne weitere Probleme – jedoch nur im Falle von Systemen, welche durch einen reinen Zustand beschreiben lassen. Im Allgemeinen verfügen wir aber nicht über alle Informationen über den Zustand eines Systems, sondern können nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit davon ausgehen, welcher Zustand konkret vorliegt.

2.2.1 Gemischte Zustände

Im Folgenden wird daher nicht mehr nur ein einzelner (reiner) Zustand, sondern ein ganzes Ensemble aus Zuständen beschrieben. Ein allgemeiner *gemischter Zustand* wird dargestellt als:

$$|\psi\rangle = \sum_i p_i |\psi^{(i)}\rangle \quad \text{mit} \quad \sum_i p_i = 1 \quad (2.6)$$

Zustand $|\psi\rangle$ aus (2.6) darf nicht mit einer Superposition von (reinen) Zuständen verwechselt werden, sondern muss als statistisches Gemisch behandelt werden. p_i sind die *statistischen Gewichte* oder *extrinsische Wahrscheinlichkeiten*, dass das System in einem Zustand $|\psi^{(i)}\rangle$ vorliegt. Reale Experimente, in welchen solche inkohärenten Systemen vorliegen, sind beispielsweise:

- Teilchen-Strahl (Stern-Gerlach-Experiment): Aus einem Ofen dampfen Atome aus, welche in einem inhomogenen Magnetfeld nach ihrem Spinzustand abgelenkt werden. Es können für die Vielzahl der Teilchen nur statistische Aussagen getroffen werden bezüglich ihrer möglichen Zustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ (zum Beispiel im Falle eines Silberatoms).
- Photonen-Strahl: Aus einer Lampe strömt Licht in Form, welches nun unterschiedliche Polarisation aufweist. Es gibt einfach polarisiertes Licht mit $|\uparrow\rangle$ und $|\leftrightarrow\rangle$ sowie zirkularpolarisiertes Licht mit $|\odot\rangle$ und $|\ominus\rangle$. Im Vorhinein ist nicht klar, welche Polarisation das Licht nach dem Austreten aus der Lampe haben wird, wodurch statistische Gewichte eingeführt werden. Es soll hier allerdings angemerkt werden dass die Inkohärenz beim Laser im Gegensatz zum Licht aus der Lampe nicht gegeben ist, da dieser möglichst große Kohärenz besitzen soll.

Beide Systeme stellen einen gemischten Zustand dar, wenn die Systeme in ihrer Form als Strahl behandelt werden, da hier mehrere Zustände $|\psi^{(i)}\rangle$ parallel existieren. Diesen Zuständen $|\psi^{(i)}\rangle$ können klassische Wahrscheinlichkeiten p_i zugeordnet werden, welche auch extrinsische Wahrscheinlichkeiten genannt werden. Es liegt hier eine klare Abweichung vom reinen Zustand vor, welcher nur einen einzigen Wahrscheinlichkeitsterm mit $p = p_i = 1$ haben darf. Die extrinsischen Wahrscheinlichkeiten stammen von der mangelnden Kenntnis der Präparation des Systems, es ist im Gegensatz zu klassischen Theorien nicht mehr im Vorhinein klar, in welchem Zustand sich ein System befinden wird.

Vertiefung: Wahrscheinlichkeiten für reine und gemischte Zustände

Es sei nun ein reiner Zustand $|\psi\rangle$ als eine Linearkombination von Eigenzuständen $\{|\psi_i\rangle\}$ eines Operators \hat{B} gegeben:

$$|\psi\rangle = \sum_i \lambda_i |\psi_i\rangle \quad \text{mit} \quad \sum_i |\lambda_i|^2 = 1$$

Es soll nun die Wahrscheinlichkeit $P(\phi_n)$ bestimmt werden, mit welcher sich unser System in einem beliebigen Eigenzustand $|\phi_n\rangle$ eines weiteren Operators \hat{A} befindet. Wie ändert sich nun aber diese respektive für reine und gemischte Zustände. Wäre $|\psi\rangle$ als ein statistisches Gemisch darstellbar, könnte man $P(\phi_n)$ ausdrücken als:

$$P_{\text{mix}}(\phi_n) = \sum_i |\lambda_i|^2 P_i(\phi_n)$$

$|\lambda_i|^2$ ist hier ein statistisches Gewicht, welches die einzelnen Wahrscheinlichkeiten $P_i(\phi_n)$, dass das System im Zustand $|\psi\rangle_i$ in Eigenzustand $|\phi_n\rangle$ kollabiert, entsprechend gewichtet. Gehen wir nun aber von der Reinheit von $|\psi\rangle$ aus, erhalten wir für die gesuchte Wahrscheinlichkeit die folgende Beziehung:

$$P_{\text{pur}}(\phi_n) = |\langle \phi_n | \psi \rangle|^2 = \sum_i |\lambda_i|^2 P_i(\phi_n) + 2 \sum_{i \neq j} \text{Re} \left(\lambda_i \lambda_j^* \langle \phi_n | \psi_i \rangle \langle \psi_j | \phi_n \rangle \right)$$

Eine einfache Gegenüberstellung von $P_{\text{mix}}(\phi_n)$ und $P_{\text{pur}}(\phi_n)$ lässt schließen: Während in einem reinem Zustand es zu Interferenzen zwischen den Systemzuständen kommen kann, ist der gemischte Zustand inhärent inkohärent. Zudem erkennen wir, dass ein gemischter Zustand kaum als eine Wellenfunktion darstellbar sein wird – dieses Problem wird bei der Bildung von Erwartungswerten umgangen, indem Dichteoperatoren eingeführt werden.

2.2.2 Ableitung des Dichteoperators

Ein gemischter Zustand ist nun aber nicht darstellbar durch eine Linearkombination von reinen Zuständen; beispielsweise erfolgt die Beschreibung eines Teilchens i in einem Ensemble mit N Elementen durch:

$$|\psi^{(i)}\rangle = \sum_n c_n^{(i)} |\phi_n\rangle \quad (2.7)$$

$|\phi_n\rangle$ ist wieder eine beliebige Basis, beispielsweise des Operators \hat{A} . Bildet man nun den statistischen Erwartungswert über das Teilchenensemble (welcher mit einem Querbalken symbolisiert werden soll) muss mit der extrinsischen Wahrscheinlichkeit jedes Zustandes p_i gewichtet werden und es gilt im Folgenden:

$$\begin{aligned} \langle \bar{A} \rangle &= \sum_i p_i \langle \psi^{(i)} | \hat{A} | \psi^{(i)} \rangle \stackrel{(2.7)}{=} \\ &= \sum_i p_i \sum_n \sum_m c_n^{*(i)} \langle \phi_n | \hat{A} | \phi_m \rangle c_m^{(i)} = \\ &= \sum_n \sum_m \left[\sum_i p_i c_n^{*(i)} c_m^{(i)} \right] \langle \phi_n | \hat{A} | \phi_m \rangle = \\ &= \sum_n \sum_m \rho_{mn} \langle \phi_n | \hat{A} | \phi_m \rangle = \\ &= \sum_n \sum_m \rho_{mn} \hat{A}_{nm} = \\ &= \text{Tr}\{\hat{\rho} \hat{A}\} \end{aligned}$$

Wir nennen die neue Größe $\hat{\rho}$ den *Dichteoperator*, welcher als Matrix in der Basis $\{|\phi_n\rangle\}$ folgendermaßen angeschrieben werden kann:

$$\rho_{mn} = \sum_i p_i \cdot c_n^{*(i)} c_m^{(i)} = \sum_i \bar{c}_n^{(i)} \bar{c}_m^{(i)} \quad (2.8)$$

Es wird zusätzlich die Größe $\bar{c}_n^{(i)} = \sqrt{p_i} c_n^{(i)}$ eingeführt. Der Erwartungswert (2.9) kann so also über die Spurbildung mit dem Dichteoperator gebildet. Insgesamt gilt für $\langle \hat{A} \rangle$:

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}\{\hat{\rho}\hat{A}\} \quad (2.9)$$

Das für (2.8) die Spur aus (2.9) folgt, ist insofern erkennbar, da der Summenterm über die gleichen, nebeneinander stehenden Indizes n kontrahiert werden kann. $\langle \hat{A} \rangle$ ist zudem *basisunabhängig*, da auch die Spur nicht von einer Basis abhängig ist. Der Dichteoperator in seiner Matrixdarstellung ρ_{mn} kann über die Entwicklungskoeffizienten aus (2.7) angeschrieben werden:

$$\rho_{mn} = \sum_i p_i c_n^{*(i)} c_m^{(i)} = \sum_i p_i \langle \psi^{(i)} | \phi_n \rangle \langle \phi_m | \psi^{(i)} \rangle = \sum_i p_i \langle \phi_m | \psi^{(i)} \rangle \langle \psi^{(i)} | \phi_n \rangle$$

Berücksichtigen wir, wie allgemein Operatoren als Matrizen dargestellt werden, können wir aus der oberen Gleichung die abstraktere Operatordarstellung des Dichteoperators finden. Wir finden so die übliche Schreibweise als Spektraldarstellung des Dichteoperators $\hat{\rho}$:

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi^{(i)}\rangle \langle \psi^{(i)}| \quad (2.10)$$

Für einen reinen Zustand ist per Definition keine Gewichtung mit der Wahrscheinlichkeit notwendig, da sich das System mit absoluter Sicherheit in diesem einzelnen Zustand befinden wird. Der Dichteoperator kann in diesem Fall geschrieben werden als $\hat{\rho}^{(i)} = |\psi^{(i)}\rangle \langle \psi^{(i)}|$, der Summen-Term entfällt hier vollständig. Man kann den Dichteoperator eines gemischten Systems nun auch verkürzt anschreiben als die Summe:

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i \hat{\rho}_i$$

Die Zustände $|\psi^{(i)}\rangle$ und $|\psi^{(j)}\rangle$ müssen nicht zwingend orthogonal, allerdings aber normiert sein.

Beispiel: Dichteoperator eines völlig unpolarisierten Atomstrahls

Betrachtet man einen völlig unpolarisierten Atomstrahl bestehend aus Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen, können die Atome mit gleichberechtigter Wahrscheinlichkeit $p_1 = p_2 = \frac{1}{2}$ die Zustände $|\psi^{(1)}\rangle = |\uparrow\rangle$ und $|\psi^{(2)}\rangle = |\downarrow\rangle$ einnehmen, wobei $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ Eigenzustände von \hat{S}_z sind. Daraus kann nun der folgende Dichteoperator konstruiert werden:

$$\hat{\rho}_{\uparrow\downarrow} = \sum_{i=1}^2 \frac{1}{2} |\psi^{(i)}\rangle \langle \psi^{(i)}| = \frac{1}{2} (|\uparrow\rangle \langle \uparrow| + |\downarrow\rangle \langle \downarrow|)$$

Ändert man den Strahl nun so, dass nur eine einzelne Polarisationsrichtung vorhanden ist ($|\psi\rangle = |\uparrow\rangle$), ist die Berechnung des Dichteoperators des Strahles mit maximaler Polarisation trivial und wir erhalten $\hat{\rho}_{\uparrow} = |\uparrow\rangle \langle \uparrow|$. Da nur ein Zustand mit $p = 1$ vorhanden ist, muss es sich um einen reinen Zustand handeln.

Matrixdarstellung Wir können die beiden Dichteoperatoren nun auch in der Eigenbasis von \hat{S}_z als Matrizen darstellen. Für $\hat{\rho}_{\uparrow\downarrow}$ und $\hat{\rho}_{\uparrow}$ folgt somit:

$$\rho_{\uparrow\downarrow} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \rho_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Erwartungswerte Wie sieht nun der Erwartungswert von \hat{S}_z unseres unpolarisierten Atomstrahl aus? Schreiben wir dies in Matrixdarstellung an:

$$\langle \hat{S}_z \rangle = \text{Tr} \left\{ \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right\} = \frac{\hbar}{4} \text{Tr} \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right\} = 0$$

Das gleiche Resultat muss natürlich auch in der Operatordarstellung folgen – beide Schreibweisen sind gleichberechtigt:

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{S}_z \rangle &= \text{Tr} \left\{ \frac{1}{2} \hat{S}_z (|\uparrow\rangle \langle\uparrow| + |\downarrow\rangle \langle\downarrow|) \right\} = \\
 &= \frac{1}{2} \left(\frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle \langle\uparrow| - \frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle \langle\downarrow| \right) = \\
 &= \frac{\hbar}{4} [\langle\uparrow| (|\uparrow\rangle \langle\uparrow| - |\downarrow\rangle \langle\downarrow|) |\uparrow\rangle + \langle\downarrow| (|\uparrow\rangle \langle\uparrow| - |\downarrow\rangle \langle\downarrow|) |\downarrow\rangle] = \\
 &= \frac{\hbar}{4} (\langle\uparrow|\uparrow\rangle \langle\uparrow|\uparrow\rangle - \langle\downarrow|\downarrow\rangle \langle\downarrow|\downarrow\rangle) = 0
 \end{aligned}$$

Da beide Polarisationsrichtungen gleichberechtigt auftreten, erhalten wir über den gesamten Atomstrahl keinen Netto-Spin. Für den maximal-polarisierten Strahl hingegen ergibt sich das erwartbare Ergebnis:

$$\langle \hat{S}_z \rangle = \text{Tr} \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right\} = \frac{\hbar}{2} \text{Tr} \left\{ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \right\} = \frac{\hbar}{2}$$

2.2.3 Eigenschaften des Dichteoperators

In diesem Abschnitt sollen die Eigenschaften des Dichteoperators $\hat{\rho}$ bewiesen und diskutiert werden.

Hermitezität Der Dichteoperator ist hermitesch, da die (extrinsischen) Wahrscheinlichkeiten $p_i = p_i^\dagger$ reelle Größen sind:

$$\hat{\rho}^\dagger = \sum_i p_i^\dagger (|\psi^{(i)}\rangle \langle\psi^{(i)}|)^\dagger = \sum_i p_i^\dagger \langle\psi^{(i)}|^\dagger |\psi^{(i)}\rangle^\dagger = \sum_i p_i |\psi^{(i)}\rangle \langle\psi^{(i)}| = \hat{\rho} \quad \square$$

Positive Semidefinitheit Der Dichteoperator ist positiv-semidefinit, da sowohl die Wahrscheinlichkeiten als auch Betragsquadrate positive Größen sind. Wird ein beliebiger Zustand $|\chi\rangle$ gewählt und über diesen der Erwartungswert gebildet, kann man zeigen, dass gilt:

$$\langle \chi | \hat{\rho} | \chi \rangle = \sum_i p_i \langle \chi | \psi^{(i)} \rangle \langle \psi^{(i)} | \chi \rangle = \sum_i p_i |\langle \chi | \psi^{(i)} \rangle|^2 \geq 0 \quad \square$$

Normierung Der Dichteoperator ist normiert, da gelten muss, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit gleich 1 sein soll ($\sum_i p_i = 1$) und da vorausgesetzt wurde, dass die Wellenfunktionen $|\psi^{(i)}\rangle$ normiert sind. Um das zu zeigen wird die Spur über die Dichtematrix gebildet:

$$\begin{aligned}
 \text{Tr}\{\hat{\rho}\} &= \sum_n \langle \phi_n | \hat{\rho} | \phi_n \rangle = \\
 &= \sum_n \sum_i p_i \langle \phi_n | \psi^{(i)} \rangle \langle \psi^{(i)} | \phi_n \rangle = \\
 &= \sum_n \sum_i p_i \langle \psi^{(i)} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi^{(i)} \rangle = \\
 &= \sum_i p_i \langle \psi^{(i)} | \psi^{(i)} \rangle = \\
 &= \sum_i p_i = 1 \quad \square
 \end{aligned}$$

Die Diagonalelemente der Dichtematrix scheinen also die extrinsischen Wahrscheinlichkeiten zu enthalten. Für einen reinen Zustand, welcher nur einen einzelnen Zustand mit $p = 1$ aufweist, sind somit nur ein einzelnes Diagonalelement von Null verschieden.

Diskriminierung zwischen reinem und gemischtem Zustand Bildet man die Spur über die Entität $\hat{\rho}^2$ kann man zwischen einem reinen und gemischten Zustand unterscheiden (es wird also der Erwartungswert des Dichteoperators berechnet). Es ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 \text{Tr}\{\hat{\rho}^2\} &= \sum_n \langle \phi_n | \hat{\rho}^2 | \phi_n \rangle = \\
 &= \sum_n \sum_i \sum_j p_i p_j \langle \phi_n | \psi^{(i)} \rangle \langle \psi^{(i)} | \psi^{(j)} \rangle \langle \psi^{(j)} | \phi_n \rangle = \\
 &= \sum_n \sum_i \sum_j p_i p_j \langle \psi^{(j)} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi^{(i)} \rangle \langle \psi^{(i)} | \psi^{(j)} \rangle = \\
 &= \sum_i \sum_j p_i p_j \langle \psi^{(j)} | \psi^{(i)} \rangle \langle \psi^{(i)} | \psi^{(j)} \rangle = \\
 &= \sum_i \sum_j p_i p_j |\langle \psi^{(j)} | \psi^{(i)} \rangle|^2 \leq |\langle \phi | \psi \rangle|^2 \leq \langle \phi | \phi \rangle \langle \psi | \psi \rangle \\
 &= \sum_i p_i \langle \psi^{(i)} | \psi^{(i)} \rangle \sum_j p_j \langle \psi^{(j)} | \psi^{(j)} \rangle = 1
 \end{aligned}$$

Eine Abschätzung des Betragsquadrats kann mit der Cauchy-Schwarz'schen Ungleichung durchgeführt werden ($|\langle \phi | \psi \rangle|^2 \leq \langle \phi | \phi \rangle \langle \psi | \psi \rangle = 1$, wobei der letzte Schritt nur gilt, wenn $|\phi\rangle$ und $|\psi\rangle$ normiert sind). Es folgt, dass die Spur des quadratischen Dichteoperators auch kleiner als die Einheit sein kann:

$$\text{Tr}\{\hat{\rho}^2\} \leq 1 \quad (2.11)$$

Was passiert nun, wenn unser Dichteoperator durch einen reinen oder einen gemischten Zustand konstruiert wurde?

- **Reiner Zustand:** Gilt $\text{Tr}\{\hat{\rho}^2\} = 1$ spricht man von einem reinen Zustand, welcher nur aus einem einzelnen Zustand konstruiert wird ($p_i = p = 1$).
- **Gemischter Zustand:** Gilt $\text{Tr}\{\hat{\rho}^2\} < 1$ spricht man von einem gemischten Zustand, welcher auftritt, wenn mehrere Zustände mit jeweiligen extrinsischen Wahrscheinlichkeiten p_i parallel existieren.

Beispiel: Atomstrahl als reiner und gemischter Zustand

Betrachtet wir erneut einen völlig unpolarisierten Atomstrahl bestehend aus Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen beziehungsweise einen maximal-polarisierten Atomstrahl, können wir die beiden Dichteoperator bestimmen:

$$\hat{\rho}_{\uparrow\downarrow} = \frac{1}{2} (|\uparrow\rangle \langle\uparrow| + |\downarrow\rangle \langle\downarrow|) \quad \text{und} \quad \rho_{\uparrow} = |\uparrow\rangle \langle\uparrow|$$

In der Darstellung über Dichtematrizen finden wir äquivalente Ausdrücke:

$$\rho_{\uparrow\downarrow} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \rho_{\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Um zu bestimmen, ob es sich bei den Atomstrahlen um reine oder gemischte Zustände handelt, ist es meist ratsam, den Ausdruck $\text{Tr}\{\hat{\rho}^2\}$ zu berechnen. Für den unpolarisierten Strahl folgt:

$$\begin{aligned}
 \text{Tr}\{\hat{\rho}_{\uparrow\downarrow}^2\} &= \frac{1}{4} \text{Tr}\{(|\uparrow\rangle \langle\uparrow| + |\downarrow\rangle \langle\downarrow|) (|\uparrow\rangle \langle\uparrow| + |\downarrow\rangle \langle\downarrow|)\} = \frac{1}{4} \text{Tr}\{|\uparrow\rangle \langle\uparrow| + |\downarrow\rangle \langle\downarrow| + \\
 &= \frac{1}{4} [\langle\uparrow| (|\uparrow\rangle \langle\uparrow| + |\downarrow\rangle \langle\downarrow|) |\uparrow\rangle + \langle\downarrow| (|\uparrow\rangle \langle\uparrow| + |\downarrow\rangle \langle\downarrow|) |\downarrow\rangle] = \frac{1}{2} < 1
 \end{aligned}$$

Unser System befindet sich somit in einem gemischten Zustand. Im Falle des maximal-polarisierten Atomstrahls wäre auch direkt ersichtlich, dass es sich hier um einen reinen Zustand handelt, wir können es aber auch explizit zeigen:

$$\text{Tr}\{\hat{\rho}_{\uparrow}^2\} = |\langle \uparrow | \uparrow \rangle|^2 = 1$$

Die Berechnung der quadratischen Dichtematrizen $\rho_{\uparrow\downarrow}^2$ und ρ_{\uparrow}^2 lässt auch auf ersten Blicke erkennen, welches System rein oder gemischt ist:

$$\rho_{\uparrow\downarrow}^2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \rho_{\uparrow}^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Nur wenn sich ein einzelnes Element in der Matrixdiagonale befindet, führt das Quadrieren und die Spurbildung zu $\text{Tr}\{\rho^2\} = 1$.

Erwartungswertbildung Neben der Möglichkeit, den Erwartungswert eines Operators \hat{A} über die Wellenfunktionen $|\psi\rangle$ zu bilden, können wir dies nun auch über die Spur anschreiben:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \text{Tr}\{\hat{\rho}\hat{A}\} = \\ &= \sum_n \langle \phi_n | \hat{\rho}\hat{A} | \phi_n \rangle = \\ &= \sum_n \sum_i p_i \langle \phi_n | \psi^{(i)} \rangle \langle \psi^{(i)} | \hat{A} | \phi_n \rangle = \\ &= \sum_n \sum_i p_i \langle \psi^{(i)} | \hat{A} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi^{(i)} \rangle = \\ &= \sum_i p_i \langle \psi^{(i)} | \hat{A} | \psi^{(i)} \rangle = \\ &= \langle \hat{A} \rangle \quad \square \end{aligned}$$

Man beachte jedoch: Nur ein reiner Zustand kann tatsächlich auch als eine Wellenfunktion angegeben werden. Liegt ein gemischter Zustand vor, können wir diesen nicht in Form von $|\psi\rangle$ angeben, weswegen wir zwangsläufig auf den Dichteoperator-Formalismus zurückgreifen müssen.

Basisunabhängigkeit Der Dichteoperator ist invariant unter einem Basiswechsel, da auch die Spurbildung nicht von der jeweiligen Basis abhängig ist. Für den Dichteoperator $\tilde{\rho}$ und einen Operator \tilde{A} in der geänderten Basis gilt $\tilde{\rho} = \hat{U}\hat{\rho}\hat{U}^\dagger$ sowie $\tilde{A} = \hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger$. Es folgt aus der Unitarität der Basistransformation:

$$\text{Tr}\{\tilde{\rho}\tilde{A}\} = \text{Tr}\{\hat{U}\hat{\rho}\hat{U}^\dagger\hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger\} = \text{Tr}\{\hat{U}\hat{\rho}\hat{A}\hat{U}^\dagger\} = \text{Tr}\{\hat{U}^\dagger\hat{U}\hat{\rho}\hat{A}\} = \text{Tr}\{\hat{\rho}\hat{A}\} \quad \square$$

Es wurde ausgenutzt, dass die Spur invariant unter zyklischer Vertauschung der inneren Elemente ist.

Wahrscheinlichkeit eines Zustandes Die Wahrscheinlichkeit, das sich ein System im Zustand $|\psi_0\rangle$ befindet kann mithilfe des Projektionsoperators bestimmt werden: $\hat{P}_0 = |\psi_0\rangle\langle\psi_0|$. Die Berechnung des Erwartungswertes von \hat{P}_0 kann hier entweder wie üblich über die Wellenfunktionen $|\psi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle$ eines reinen Zustandes oder über den Dichteoperator vollzogen werden. Es gilt:

$$\langle \hat{P}_0 \rangle = \langle \psi | \hat{P}_0 | \psi \rangle = \langle \psi | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | \psi \rangle = |\langle \psi | \psi_0 \rangle|^2 = |c_0|^2$$

Man erhält für die Wahrscheinlichkeit den Entwicklungskoeffizienten der Projektion von $|\psi\rangle$ auf den gewünschten Zustand $|\psi_0\rangle$. Für einen gemischten Zustand müssen wir den Erwartungswert

jedoch über den Dichteoperator bilden; wir nutzen daher unseren neu-gewonnen Formalismus aus und bilden die Spur über das Produkt aus $\hat{\rho}$ und dem Projektor \hat{P}_0 :

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{P}_0 \rangle &= \text{Tr}\{\hat{\rho}\hat{P}_0\} = \\
 &= \sum_n \langle \phi_n | \hat{\rho} \hat{P}_0 | \phi_n \rangle = \\
 &= \sum_n \sum_i p_i \langle \phi_n | \psi^{(i)} \rangle \langle \psi^{(i)} | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | \phi_n \rangle = \\
 &= \sum_i p_i \sum_n \langle \psi_0 | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi^{(i)} \rangle \langle \psi^{(i)} | \psi_0 \rangle = \\
 &= \sum_i p_i \langle \psi_0 | \psi^{(i)} \rangle \langle \psi^{(i)} | \psi_0 \rangle = \\
 &= \sum_i p_i |\langle \psi_0 | \psi^{(i)} \rangle|^2 = \\
 &= \sum_i p_i |c_0^{(i)}|^2 = \\
 &= \overline{|c_0^{(i)}|^2}
 \end{aligned}$$

Die Summe über sämtliche $|c_0^{(i)}|^2$ gewichtet mit ihren jeweiligen extrinsischen Wahrscheinlichkeiten p_i ergibt eine Mittelung über die Betragsquadrate. Diese statistische Mittelwertbildung umfasst sämtliche Elemente und Realisierungen aus dem Ensemble.

Kollaps der Wellenfunktion Wird $|\psi\rangle$ in einem Zustand $|\psi_0\rangle$ gemessen kollabiert die Wellenfunktion zu $|\psi'\rangle = \hat{P}_0 |\psi\rangle = |\psi_0\rangle \langle \psi_0 | \psi \rangle$. Auch der neue Zustand $|\psi'\rangle$ soll normiert sein, wobei sich das Quadrat der Normierung aus folgender Relation ergibt: $N^2 = \langle \psi | \hat{P}_0 \hat{P}_0 | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{P}_0^2 | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{P}_0 | \psi \rangle$. D Quadrat verschwindet, da der Projektionsoperator idempotent ist ($\hat{P} = \hat{P}^n$). Nach einer Messung kollabiert die Wellenfunktion auf einen eindeutigen, reinen Zustand der Form:

$$|\psi'\rangle = \frac{\hat{P}_0 |\psi\rangle}{\sqrt{\langle \psi | \hat{P}_0 | \psi \rangle}} \quad (2.12)$$

Wollen wir nun im Formalismus der Dichteoperatoren arbeiten, geht bei einer Messung der initiale Dichteoperator $\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi^{(i)}\rangle \langle \psi^{(i)}|$ über in ein $\hat{\rho}' = \hat{P}_0 \hat{\rho} \hat{P}_0 = |\psi_0\rangle \langle \psi_0 | \hat{\rho} | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | = p_0 |\psi_0\rangle \langle \psi_0|$, in welchem p_0 als Skalar die extrinsische Wahrscheinlichkeit des Kollaps nach $|\psi_0\rangle$ repräsentiert. Die Normierung des Dichteoperators (welcher auch nach einer Messung immer die Eigenschaft erfüllen soll, dass die Spur der Wahrscheinlichkeiten Eins ergibt) erfolgt über $1 = \text{Tr}\{\hat{\rho}'\} = \text{Tr}\{\hat{P}_0 \hat{\rho} \hat{P}_0\} = \text{Tr}\{\hat{P}_0 \hat{P}_0 \hat{\rho}\} = \text{Tr}\{\hat{P}_0 \hat{\rho}\}$ (es wurde hier wieder die zyklische Permutierbarkeit der Spur ausgenutzt). Man erhält so für den Dichteoperator nach dem Kollaps der Wellenfunktion:

$$\hat{\rho}' = \frac{\hat{P}_0 \hat{\rho} \hat{P}_0}{\text{Tr}\{\hat{P}_0 \hat{\rho}\}} = p_0 \frac{|\psi_0\rangle \langle \psi_0|}{\sqrt{\langle \psi | \hat{P}_0 | \psi \rangle}} \quad (2.13)$$

2.2.4 Offene Quantensysteme

Anstatt wie zuvor nur abgeschlossene Quantensysteme (Systeme ohne Wechselwirkung mit ihrer Umwelt) zu betrachten, soll nun ein erweitertes Bild beschrieben werden, indem man die Umgebung des Systems miteinbezieht. Der gesamte Hilbertraum wird so zu $\mathcal{H} = \mathcal{H}_S \otimes \mathcal{H}_E$, wobei nun der Hilbertraum des Systems \mathcal{H}_S mit der Umwelt \mathcal{H}_E (beispielsweise dem gesamten Universum) verschränkt wird. Es sollten trotz dieser Verallgemeinerung nur Observablen beziehungsweise Operatoren $\hat{A}^s \otimes \mathbb{1}^e$ betrachtet werden, welche im Hilbertraum des Systems \mathcal{H}_S wirken.

Es wird eine Wellenfunktion als reiner Zustand aus \mathcal{H} definiert, wobei der hochgestellte Index die Zugehörigkeit zum jeweiligen Hilbertraum \mathcal{H}_S oder \mathcal{H}_E symbolisiert:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \sum_j c_{nj}(t) |n^s\rangle \otimes |j^e\rangle = \sum_n \sum_j c_{nj}(t) |n^s, j^e\rangle \quad (2.14)$$

Einen Zustand dieser Form bezeichnen wir als *verschränkt*, da sich die Zustände aus den Räumen \mathcal{H}_S und \mathcal{H}_E nicht trennen lassen. Im Gegensatz dazu stehen die *separablen* Zustände.

Vertiefung: Separabler und verschränkter Zustand

Wird ein Zustand $|\phi\rangle, |\psi\rangle$ in multiplen Hilberträumen dargestellt, können wir zwischen separablen und verschränkten Zuständen unterscheiden. Jener Formalismus lässt sich für N -Hilberträume verallgemeinern, an dieser Stelle sollen jedoch nur zwei Räume \mathcal{H}_S und \mathcal{H}_E betrachtet werden. Es werden die Orthonormalbasen $\{|a_n\rangle\}$ aus \mathcal{H}_S und $\{|b_n\rangle\}$ aus \mathcal{H}_E definiert.

Wir können einen separablen Zustand nun formal darstellen als:

$$|\phi\rangle = \left(\sum_i \alpha_i |a_i\rangle \right) \otimes \left(\sum_j \beta_j |b_j\rangle \right) \quad \text{mit} \quad \alpha_i, \beta_j \in \mathbb{C} \quad (2.15)$$

Für den separablen Zustand ist eine Separation in $|\phi\rangle = |\phi_a\rangle \otimes |\phi_b\rangle$ möglich. Liegt nun aber ein verschränkter Zustand vor, können wir den Produktzustand $|a_i\rangle \otimes |b_j\rangle = |a_i, b_j\rangle$ nicht mehr separieren:

$$|\psi\rangle = \sum_{ij} \gamma_{ij} |a_i\rangle \otimes |b_j\rangle \quad \text{mit} \quad \gamma_j \in \mathbb{C} \quad (2.16)$$

Ein Zustand ist separabel, wenn das Separabilitätskriterium erfüllt ist: $\gamma_{ij} = \alpha_i \beta_j$. Dies zu überprüfen erfordert entweder die Lösung eines N^2 -großes Gleichungssystem, oder die Bestimmung des Rangs der Koeffizientenmatrix γ_{ij} . Letzter Punkt ermöglicht meist eine effizientere Klassifikation nach:

$$\text{Rang}(\gamma_{ij}) \Rightarrow \begin{cases} = 1 & (\text{separabler Zustand}) \\ > 1 & (\text{verschränkter Zustand}) \end{cases} \quad (2.17)$$

Für den Erwartungswert einer Observable, welche nur Wirkung auf $|n^s\rangle$ zeigt ($\hat{A}^s \otimes \mathbb{1}^e$), können wir den *partiellen Dichteoperator* $\hat{\rho}_e$ definieren. Im Folgenden wird zusätzlich angenommen, dass die Konstante $c_{nj}(t) \equiv c_{nj}$ zeitunabhängig ist:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \\ &= \sum_n \sum_{n'} \sum_j \sum_{j'} c_{nj}^* c_{n'j'} \langle n^s, j^e | \hat{A}^s \otimes \mathbb{1}^e | n'^s, j'^e \rangle = \\ &= \sum_n \sum_{n'} \langle n^s | \hat{A}^s | n'^s \rangle \sum_j \sum_{j'} c_{nj}^* c_{n'j'} \langle j^e | \mathbb{1}^e | j'^e \rangle = \\ &= \sum_n \sum_{n'} \langle n^s | \hat{A}^s | n'^s \rangle \sum_j \sum_{j'} c_{nj}^* c_{n'j'} \delta_{jj'} = \\ &= \sum_n \sum_{n'} \langle n^s | \hat{A}^s | n'^s \rangle \sum_j c_{n'j} c_{nj}^* = \\ &= \sum_n \sum_{n'} \langle n^s | \hat{A}^s | n'^s \rangle \sum_j \langle n'^s, j^e | \psi \rangle \langle \psi | n^s, j^e \rangle = \\ &= \sum_n \sum_{n'} \langle n^s | \hat{A}^s | n'^s \rangle \sum_j \langle n'^s | \otimes \langle j^e | \psi \rangle \langle \psi | j^e \rangle \otimes | n^s \rangle = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_n \sum_{n'} \langle n^s | \hat{A}^s | n'^s \rangle \langle n'^s | \hat{\rho}^e | n^s \rangle = \\
&= \sum_n \langle n^s | \hat{A}^s \hat{\rho}^e | n^s \rangle = \\
&= \text{Tr}_s \{ \hat{A} \hat{\rho}_e \}
\end{aligned} \tag{2.18}$$

Dadurch, dass es sich um einen reinen Zustand handeln müssen die Matrixelemente des Dichteoperators nicht mit einer extrinsischen Wahrscheinlichkeit p_i gewichtet werden. Es ergibt sich mittels der obigen Beschreibung eines offenen Quantensystems auf natürliche Weise ein partieller Dichteoperator $\hat{\rho}_e$ – dieser enthält nun keine Informationen mehr über die Umgebung \mathcal{H}_E , da diese durch die Teilspurbildung $\hat{\rho}_e = \text{Tr}\{\hat{\rho}\}$ „ausgespart“ wurden. Die Bildung des Erwartungswert aus (2.18) gilt in dieser Form nur, wenn ein Operator \hat{A} nur im System \mathcal{H}_S wirkt und sich die Wellenfunktion des System in der Form (2.14) darstellen lässt. Für den gesamten Dichteoperator können wir die Beziehung $\text{Tr}\{\rho\} = \text{Tr}_s\{\text{Tr}_e\{\rho\}\} = \text{Tr}_e\{\text{Tr}_s\{\rho\}\} = 1$ definieren. Die Teilspur kann auch als *Liouville-Skalarprodukt* definiert werden; die übliche Schreibweise findet sich im Folgenden:

$$\text{Tr}_s\{\hat{A}\hat{\rho}_e\} = (\hat{A}|\hat{\rho}) \tag{2.19}$$

Nehmen wir nun an, dass $|\psi\rangle$ kein verschränkter Zustand ist, sondern als separabler Zustand aus dem System \mathcal{H}_S und der Umgebung \mathcal{H}_E dargestellt werden kann: $|\psi\rangle = |\psi\rangle_s |\psi\rangle_e$. Wir erhalten so bei der Bildung des Erwartungswert:

$$\langle \hat{A}^s \rangle = \langle \psi | \hat{A}^s | \psi \rangle = \langle \psi |_e \langle \psi | \hat{A}^s | \psi \rangle_s | \psi \rangle_e = \langle \psi | \psi \rangle_s \langle \psi | \hat{A}^s | \psi \rangle_s = \langle \psi | \hat{A}^s | \psi \rangle_s \tag{2.20}$$

In diesem Fall würde das „Ausspuren“ der Umgebung tatsächlich nicht bewirken.

Die Wechselwirkung zwischen System und Umgebung verursacht den Kollaps der Wellenfunktion auf einen reinen Zustand ($\text{Tr}\{\hat{\rho}^2\} = 1$) – wird die Umgebung „ausgespart“ kann sich das System durchaus wieder in einem gemischten Zustand befinden. Das zeigt sich anhand des Dichteoperators, dessen Teilspur das System \mathcal{H}_S nun $\text{Tr}_s\{\hat{\rho}^2\} < 1$ liefert.

Beispiel: Separabilität eines Zwei-Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen-Systems

Es sollen zwei Systeme \mathcal{H}_A und \mathcal{H}_B betrachtet werden, welche jeweils nur zwei Zustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ annehmen können. Ob eine Wellenfunktion $|\psi\rangle$ als separabel oder verschränkt bezeichnet wird, geht aus den Definitionen (2.17) und (2.16) hervor. Wird treffen jene Unterscheidung nun für zwei spezifische Zustände $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$:

- $|\psi_1\rangle = |\uparrow\rangle_a |\uparrow\rangle_b \equiv |\uparrow\uparrow\rangle$: Lässt sich jener Zustand in der folgenden Form darstellen, liegt ein separabler Zustand vor:

$$|\psi_1\rangle = \alpha\gamma |\uparrow\uparrow\rangle + \alpha\delta |\uparrow\downarrow\rangle + \beta\gamma |\downarrow\uparrow\rangle + \beta\delta |\downarrow\downarrow\rangle \implies \alpha = \gamma = 1, \beta = \delta = 0$$

Es kann durch das Lösen des Gleichungssystems ein Set an Koeffizienten gefunden werden, um $|\psi_1\rangle$ als einen Zustand der Form aus (2.14) anzuschreiben. $|\psi_1\rangle$ ist somit separabel! Eine zweite Möglichkeit wäre den Rang der Koeffizientenmatrix zu bestimmen:

$$\text{Rang} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = 1$$

Es existiert nur eine linear-unabhängige Spalte, der Rang beträgt somit Eins und bestätigt erneut die Separabilität.

- $|\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle]$: Wir gehen auf die gleiche Art und Weise wie bei $|\psi_1\rangle$ vor uns

versuchen zuerst das Gleichungssystem zu lösen:

$$|\psi_2\rangle = \alpha\gamma |\uparrow\uparrow\rangle + \alpha\delta |\uparrow\downarrow\rangle + \beta\gamma |\downarrow\uparrow\rangle + \beta\delta |\downarrow\downarrow\rangle \implies \alpha\delta = \beta\gamma = \frac{1}{\sqrt{2}}, \alpha\gamma = \beta\delta = 0$$

Es kann kein Set von Koeffizienten gefunden werden, welches nicht auf einen Widerspruch führt. Der Zustand kann somit nicht auf die geforderte Form gebracht werden und ist demnach verschränkt. Berechnung des Ranges führt auf das gleiche Ergebnis:

$$\text{Rang} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = 2$$

Beispiel: Erwartungswerte eines Zwei-Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen-Systems

Wieder werden die gleichen zwei Systeme \mathcal{H}_A und \mathcal{H}_B betrachtet aus Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen betrachtet ($|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$). Für jenes System soll nun der Erwartungswert eines Operators $\hat{A} = \hat{A}^a \otimes \mathbb{1}^b$ ausgewertet werden, wobei wir die Wirkung von $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$ als Eigenzustände von \hat{S}_z *nicht* kennen. Es werden explizit zwei Zustände $|\psi_1\rangle$ und $|\psi_2\rangle$ mit unterschiedlicher Separabilität verwendet:

- $|\psi_1\rangle = \frac{1}{2}(|\uparrow\rangle_a + |\downarrow\rangle_a)(|\uparrow\rangle_b + |\downarrow\rangle_b) \equiv \frac{1}{2}(|\uparrow\uparrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle)$: Wir haben es hier mit einem prototypischen separablen Zustand zu tun, bereits aus der initialen Konstruktion von $|\psi_1\rangle$ geht hervor, dass eine Trennung in Zustände $|\psi_{1a}\rangle$ und $|\psi_{1b}\rangle$ möglich ist. Für den Erwartungswert $\langle A \rangle$ folgt nun:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \langle \psi_1 | \hat{A} | \psi_1 \rangle = \\ &= \frac{1}{4} (\langle \uparrow |_a + \langle \downarrow |_a) \hat{A} (|\uparrow\rangle_a + |\downarrow\rangle_a) (\langle \uparrow |_b + \langle \downarrow |_b) (|\uparrow\rangle_b + |\downarrow\rangle_b) = \\ &= \frac{1}{4} \left(\langle \uparrow | \hat{A} | \uparrow \rangle_a + \langle \downarrow | \hat{A} | \downarrow \rangle_a + \underbrace{\langle \uparrow | \hat{A} | \downarrow \rangle_a + \langle \downarrow | \hat{A} | \uparrow \rangle_a}_{\text{Interferenzterme}} \right) \end{aligned}$$

Wir erhalten ein Ergebnis erwartbar nach (2.20). Dadurch, dass $|\psi_{1a}\rangle$ von $|\psi_{1b}\rangle$ getrennt werden kann, spielen bei der Bildung des Erwartungswertes Zustände aus \mathcal{H}_B keine Rolle mehr und es treten *Interferenzterme* auf.

- $|\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle]$: Jener Zustand ist verschränkt, es ist keine Trennung in $|\psi_{2a}\rangle$ und $|\psi_{2b}\rangle$ mehr möglich. Das führt in $\langle A \rangle$ dazu, dass die Verschränkung sämtliche Interferenzterme unterdrückt:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \langle \psi_2 | \hat{A} | \psi_2 \rangle = \\ &= \frac{1}{2} (\langle \uparrow\downarrow | + \langle \downarrow\uparrow |) \hat{A} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = \\ &= \frac{1}{2} \left(\langle \uparrow\downarrow | \hat{A} | \uparrow\downarrow \rangle + \langle \downarrow\uparrow | \hat{A} | \downarrow\uparrow \rangle + \langle \uparrow\downarrow | \hat{A} | \downarrow\uparrow \rangle + \langle \downarrow\uparrow | \hat{A} | \uparrow\downarrow \rangle \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left(\langle \uparrow | \hat{A} | \uparrow \rangle + \langle \downarrow | \hat{A} | \downarrow \rangle \right) \end{aligned}$$

2.2.5 Dekohärenz

Wird nun das Regime der mikroskopischen Systeme verlassen und versucht ein makroskopisches System mithilfe der Quantentheorie zu beschreiben, erkennt man, dass es kaum möglich sein wird größere Systeme in einen Zustand der Superposition zu bringen. Ein berühmtes Beispiel

für derartige Überlegungen ist Schrödingers Katze, bei welcher das Tier in einem hypothetischen Zustand zwischen lebendig und tot existieren soll.

Betrachtet man ein System \mathcal{H}_S , welches mit seiner Umgebung \mathcal{H}_E wechselwirken kann, verliert \mathcal{H}_S durch die Interaktion seine *Kohärenzeigenschaften* und ist somit nicht mehr in der Lage zu interferieren. Man definiere für ein solches, wechselwirkendes System einen Hamilton-Operator:

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_E + \hat{H}_{S-E}$$

Interferierbarkeit ist an die Separabilität unseres Zustandes gebunden; liegt ein separabler Zustand $|\phi\rangle$ nach (2.15) vor können sich Interferenzerscheinungen ausbilden. Gegeben sei nun wieder ein beliebiger Operator \hat{A} :

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \langle \phi | \hat{A} | \phi \rangle = \\ &= \langle \phi_b | \phi_b \rangle_e \langle \phi_a | \hat{A} | \phi_a \rangle_s = \\ &= \sum_i \sum_j \alpha_i^* \alpha_j \langle a_i | \hat{A} | a_j \rangle = \\ &= \sum_i |\alpha_i|^2 \langle a_i | \hat{A} | a_i \rangle + \underbrace{\sum_{i \neq j} \alpha_i^* \alpha_j \langle a_i | \hat{A} | a_j \rangle}_{\text{Interferenzterme}} \end{aligned} \quad (2.21)$$

Der Erwartungswert von \hat{A} für einen verschränkten Zustand $|\psi\rangle$ wurde bereits in (2.18) ausgewertet – hier treten durch die (doppelte) Spurbildung keine Nebendiagonalelemente und somit auch keine Interferenzterme mehr auf.

Versuchen wir uns das Phänomen der *Dekohärenz* anhand eines Beispiel näher zu verdeutlichen: Zum Zeitpunkt $t = 0$ soll ein interferierfähiger Zustand existieren, die Wellenfunktion im gesamten Hilbertraum \mathcal{H} muss daher durch einen separablen Zustand beschreibbar sein:

$$|\psi\rangle_{t=0} = \left(\sum_i \alpha_i |\psi_s^{(i)}\rangle \right) \otimes \left(\sum_j \beta_j |\psi_e^{(j)}\rangle \right) \quad (2.22)$$

Es liegt eine klare Trennung zwischen dem System und der Umgebung vor. Schreiten wir nun aber in der Zeit voran, kann es durchaus zu Wechselwirkungen kommen; für $t > 0$ kommt es zu einer Verschränkung von \mathcal{H}_S und \mathcal{H}_E . Nun liegt $|\psi\rangle$ in folgender Form vor:

$$|\psi\rangle_{t>0} = \sum_{ij} \gamma_{ij} |\psi_s^{(i)}\rangle \otimes |\psi_e^{(j)}\rangle \quad (2.23)$$

Der Zustand verliert also seine Fähigkeit zu interferieren, es kommt zur Dekohärenz – also zum Verlust der Fähigkeit zu interferieren – und $|\psi\rangle_{t>0}$ kann nicht mehr dargestellt werden durch eine beliebige Kombinationen der Koeffizienten α_i und β_j aus der Wellenfunktion $|\psi\rangle_{t=0}$. Erwartungswerte können hier anhand Gewichtungen mit klassischen Wahrscheinlichkeiten verstanden werden. Kommt es also zu einer Verschränkung zwischen dem System und der Umgebung, verliert das System seine Fähigkeit zu interferieren, was nun bei den Erwartungswerten (2.18) und (2.21) deutlich wird.

Um also Schrödingers Katze in der Realität umzusetzen, muss verhindert werden, dass unser Katzen-System mit der Umgebung wechselwirkt, da ansonsten kein Superpositionszustand mehr existieren kann und mit klassischen Wahrscheinlichkeiten gearbeitet werden muss. Die Dekohärenz als Phänomen der Wechselwirkung ist also der limitierende Faktor zur Beschreibung der Grenze zwischen klassischen Physik und der Quantentheorie, je größer ein System wird, desto schwerer wird es sein es vollständig von seiner Umwelt abzuschirmen, wodurch es an „Quanteneigenschaften“ verliert.

Anzumerken sei hier noch, dass die Dekohärenz nicht explizit für den Kollaps der Wellenfunktion verantwortlich ist – hierfür müssen andere Interpretationen der Quantenmechanik herangezogen werden (beispielsweise Paralleluniversums-Theorie).

2.2.6 Elemente der Dichtematrix

Der Dichteoperator kann mithilfe des eingeführten Formalismus in (2.10) auch als Matrix dargestellt werden:

$$\hat{\rho} = \sum_i p_i |\psi^{(i)}\rangle \langle \psi^{(i)}| = \sum_{nn'} \rho_{nn'} |\phi_n\rangle \langle \phi_{n'}|$$

Wird eine andere Basis zur Darstellung der Dichtematrix gewählt, werden sich die Elemente der Matrix dementsprechend ändern. Die Wellenfunktion $|\psi^{(i)}\rangle$ kann in der Eigenbasis $\{|\phi_n\rangle\}$ von \hat{A} entwickelt werden als $|\psi^{(i)}\rangle = \sum_n c_n^{(i)} |\phi_n\rangle$. Die Dichtematrix setzt sich nun aus den Entwicklungskoeffizienten zusammen, wobei diese auch mittels eines Phasenfaktors dargestellt werden können:

$$\rho_{n'n} = \sum_i p_i c_n^{*(i)} c_{n'}^{(i)} \quad \text{mit} \quad c_n^{(i)} = |c_n^{(i)}| e^{i\alpha_n^{(i)}} \quad (2.24)$$

Man unterscheidet zwischen Diagonal- und Nebendiagonalelementen, welche sich unterschiedlich verhalten:

- **Diagonalelemente** ($n = n'$): Die Diagonalelemente sind reelle Größen, welche die mittlere Besetzungswahrscheinlichkeiten in einem Zustand $|\phi_n\rangle$ repräsentieren. Das ergibt sich aus der folgenden Relation, wobei die Bildung der Summe einer Größe mit der zugehörigen Wahrscheinlichkeit einer Mittelwertbildung entspricht:

$$\rho_{nn} = \sum_i p_i c_n^{*(i)} c_n^{(i)} = \sum_i p_i |c_n^{(i)}|^2 = \overline{|c_n^{(i)}|^2}$$

- **Nebendiagonalelemente** ($n \neq n'$): Die Nebendiagonalelemente müssen nicht reell sein und können durch komplexe Zahlen beschrieben werden:

$$\rho_{n'n} = \sum_i p_i c_n^{*(i)} c_{n'}^{(i)} = \overline{c_n^{*(i)} c_{n'}^{(i)}}$$

Je nach System muss die extrinsische Wahrscheinlichkeit angepasst werden, bei einem System im thermischen Gleichgewicht eignet sich zum Beispiel der Boltzmannfaktor: $p_i = e^{-\beta E_i}$ mit $\beta^{-1} = k_B T$.

Soll bei der Dichtematrix auch die zeitliche Evolution des Systems miteinbezogen werden, kommt es zu einem interessanten Zusatz bezüglich der Diagonal- und Nebendiagonalelementen. Es gilt nun der Zustand $|\psi\rangle = \sum_n c_n^{(i)}(t) |\phi_n\rangle$, dessen Entwicklungskoeffizienten als zeitabhängig angenommen werden (es gilt: $c_n^{(i)}(t) = c_n^{(i)}(0) e^{-i\omega_n t}$ mit $\omega_n = E_n/\hbar$). Das führt auch zu einer leicht anderen Form der Dichtematrix, deren Elemente nun beschrieben werden durch:

$$\rho_{n'n}(t) = \sum_i p_i c_n^{*(i)}(t) c_{n'}^{(i)}(t) = \overline{c_n^{*(i)} c_{n'}^{(i)}} e^{-i(\omega_{n'} - \omega_n)t} \quad (2.25)$$

Der Phasenfaktor ist abhängig von der Differenz der Eigenenergien $\Delta\omega = \omega_{n'} - \omega_n$, welche die komplexe Rotation des Phasenfaktors bestimmt.

- **Diagonalelemente** ($n = n'$): Da hier die beiden Eigenenergien gleich sind ($\Delta\omega = 0$) verschwindet der Phasenfaktor, wodurch die Diagonal-Elemente als zeitlich-konstant angesehen werden können.

- **Nebendiagonalelemente** ($n \neq n'$): Die Differenz zwischen den Eigenenergien bestimmt die Rotationsfrequenz, je größer der energetische Abstand wird, desto schneller findet die Rotation statt. Bei kleineren Abständen, bis hin zur Entartung (gleiche Energieniveaus), kommt es somit zu langsameren Phasen-Rotationsgeschwindigkeiten. Führt man nun Messungen durch und bildet so den zeitlichen Mittelwert $(\langle e^{i\Delta\omega t} \rangle_t)$, verschwindet das Matrixelement bei ausreichend großen Mittelungsperioden ($T \geq 2\pi/\Delta\omega$). Je größer also die Energiedifferenz $\Delta\omega$ ist (und dadurch je hochfrequenter die Phase), desto kleiner kann die Mittelungsdauer T sein um das Matrixelement zu eliminieren – man spricht in diesem Kontext auch von der *Kohärenzzeit*, welche besonders lang bei (nahezu) entarteten Zuständen ist.

2.3 Kanonisches Ensemble im thermodynamischen Gleichgewicht

Betrachten wir nun wieder zwei Systeme \mathcal{H}_S und \mathcal{H}_E , welche miteinander im thermischen Kontakt stehen. Aus verschiedenen thermodynamischen und Ensemble-theoretischen Beziehungen können wir aus dem Dichteoperator $\hat{\rho}$ die Entropie des Systems gewinnen.

Vertiefung: Kanonisches Ensemble

Liegt ein geschlossenes System \mathcal{H}_S vor, welches mit seiner Umwelt \mathcal{H}_E im Energieaustausch steht (aber nicht im Teilchenaustausch), liegen Temperatur T , Volumen V und Teilchenanzahl N als natürliche Variablen vor. Systeme dieser Art lassen sich durch *kanonische Ensembles* beschreiben:

$$\mathcal{H} \approx \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_E \quad (2.26)$$

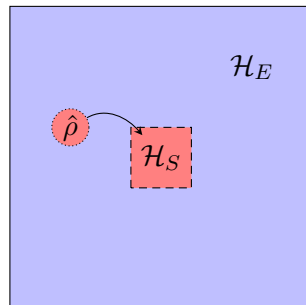


Abb. 3: Ein System \mathcal{H}_S steht in Kontakt mit der Umgebung \mathcal{H}_E und wird durch einen entsprechenden Dichteoperator $\hat{\rho}$ beschrieben.

Für den Hamiltonoperator \mathcal{H} aus (2.26) können wir die Eigenwertgleichung definieren:

$$\mathcal{H} |k_S\rangle |n_E\rangle = (E_S + E_n) |k_S\rangle |n_E\rangle = E_{kn} |k_S\rangle |n_E\rangle \quad (2.27)$$

Wir können unser System nun durch eine mikrokanonische Zustandsdichte $\hat{\rho}_{\text{MK}}$ beschreiben, wobei nach der Ergodenhypothese sämtliche Eigenzustände $|k_S\rangle |n_E\rangle$ gleich wahrscheinlich sind:

$$\hat{\rho}_{\text{MK}} = \frac{1}{\Omega_{\text{MK}}} \sum_{E-\Delta \leq E_{nk} \leq E} |k_S\rangle \langle k_S| \otimes |n_E\rangle \langle n_E| \quad (2.28)$$

Um den reduzierten Dichteoperator des Systems $\hat{\rho}_S$ zu generieren wird die partielle Spur Tr_E über die Umgebung gebildet; wir erhalten somit eine Relation:

$$\hat{\rho}_S = \sum_k \frac{\Omega_E(E - E_k)}{\Omega_{\text{MK}}} |k_S\rangle \langle k_S| \quad (2.29)$$

Logarithmieren wir die Anzahl der Zustände der Umgebung $\Omega_E(E - E_k)$ bei einer Energie E_k und wenden die Boltzmann'sche Definition der Entropie $S = k_B \ln(\Omega)$, erhalten wir für eine lineare Approximation:

$$\ln(\Omega_E) \approx \frac{S}{k_B} - \frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial E} E_k \implies \Omega_E \propto e^{-\beta E_k}$$

Der Dichteoperator des kanonischen Ensembles lässt sich in Kombination mit der kanonischen Zustandssumme Z_K darstellen über:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z_K} e^{-\beta \hat{H}} \quad (2.30)$$

Es gilt $\beta = (k_B T)^{-1}$, beziehungsweise die Normierung $\text{Tr}\{\rho\} = 1$. Die kanonische Zustandssumme bestimmt das thermodynamische Potential der *freien Energie* $F(T, V, N)$ in folgender Form:

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln(Z_K) = -k_B T \ln \left(\text{Tr} \left\{ e^{-\beta \hat{H}} \right\} \right) \quad (2.31)$$

Aus der freien Energie wiederum kann die *Entropie* unseres System gewonnen werden als:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (2.32)$$

Neben diesem thermodynamischen Weg ist die Beschreibung der Entropie S in der Quantenstatistik auch mit der *von-Neumann-Entropie* möglich:

$$S = -k_B \text{Tr}\{\hat{\rho} \ln(\rho)\} \quad (2.33)$$

Beachten wir, dass hier ein Erwartungswert einer Größe $\Omega = \ln(\hat{\rho})$ als die Spurbildung über einen Dichteoperator gebildet wird. Aber stimmen nun die thermodynamische und quantenstatistische Interpretation der Entropie überein? Es soll nun bei $V = \text{const.}$ und $N = \text{const.}$ gelten:

$$\frac{\partial F}{\partial T} \stackrel{!}{=} k_B \text{Tr}\{\hat{\rho} \ln(\rho)\}$$

Beginnen wir die linke Seite der oberen Gleichung zu vereinfachen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial T} &= -k_B \ln \left(\text{Tr} \left\{ e^{-\beta \hat{H}} \right\} \right) + k_B T \frac{1}{Z_K} \text{Tr} \left\{ -\frac{\hat{H}}{k_B T^2} e^{-\beta \hat{H}} \right\} = \\ &= -k_B \ln(Z_K) - \frac{1}{T} \frac{1}{Z_K} \text{Tr} \left\{ \hat{H} e^{-\beta \hat{H}} \right\} = \\ &= \frac{F}{T} - \frac{\langle E \rangle}{T} \end{aligned}$$

Wir erhalten nach Umformen $F = \langle E \rangle - ST$, was der Legendre-Transformation von der inneren zur freien Energie entspricht. Fahren wir nun mit der rechten Seite der oberen Gleichung fort:

$$\begin{aligned} k_B \text{Tr}\{\hat{\rho} \ln(\rho)\} &= k_B \text{Tr} \left\{ \hat{\rho} \ln \left(\frac{1}{Z_K} e^{-\beta \hat{H}} \right) \right\} = \\ &= k_B \text{Tr} \left\{ \hat{\rho} \left[-\beta \hat{H} - \ln(Z_K) \right] \right\} = \\ &= -k_B \beta \text{Tr} \left\{ \rho \hat{H} \right\} - k_B \text{Tr} \left\{ \rho \ln(Z_K) \right\} = \\ &= -\frac{1}{T} \text{Tr} \left\{ \rho \hat{H} \right\} - k_B \ln(Z_K) \text{Tr} \left\{ \rho \right\} = \\ &= -\frac{\langle E \rangle}{T} + \frac{F}{T} \end{aligned}$$

Wir erhalten den gleichen Ausdruck wie bei der thermodynamischen Definition! (2.32) und (2.33) stimmen somit überein!

2.4 Liouville-von Neumann-Gleichung

Im vorhergegangenen Abschnitt wurde bereits zeitabhängige Elemente der Dichtematrix beschrieben – hier soll nun die vollständige zeitliche Entwicklung des Dichteoperators durchgeführt werden.

2.4.1 Dichteoperator im Schrödingerbild

Im Schrödingerbild erfolgt die zeitliche Evolution durch zeitabhängige Wellenfunktionen $|\psi(t)\rangle$, für welche unter Verwendung der Schrödingergleichung gilt: $i\hbar |\dot{\psi}\rangle = \hat{H} |\psi\rangle$ (der Hamiltonoperator ist hermitesch, sodass $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$). Unser Dichteoperator $\hat{\rho}$ ist im Schrödingerbild somit zeitabhängig:

$$\hat{\rho}_S(t) = \sum_i p_i |\psi^{(i)}(t)\rangle \langle \psi^{(i)}(t)| \quad (2.34)$$

Leitet man jenen Dichteoperator nach der Zeit ab, erhält man unter Anwendung der Produktregel und Einsetzen der Schrödingergleichung folgende Relation:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} &= \frac{\partial}{\partial t} \sum_i p_i |\psi^{(i)}\rangle \langle \psi^{(i)}| = \\ &= \sum_i p_i \left(|\dot{\psi}^{(i)}\rangle \langle \psi^{(i)}| + |\psi^{(i)}\rangle \langle \dot{\psi}^{(i)}| \right) = \\ &= \sum_i \frac{p_i}{i\hbar} \left(\hat{H} |\psi^{(i)}\rangle \langle \psi^{(i)}| - |\psi^{(i)}\rangle \langle \psi^{(i)}| \hat{H}^\dagger \right) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left(\hat{H} \sum_i p_i |\psi^{(i)}\rangle \langle \psi^{(i)}| - \sum_i p_i |\psi^{(i)}\rangle \langle \psi^{(i)}| \hat{H}^\dagger \right) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left(\hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H} \right) = \\ &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] \end{aligned}$$

Diese Gleichung scheint den Heisenberg'schen Bewegungsgleichungen in (1.41) ähnlich zu sein, allerdings kommt es zu einem anderen Vorzeichen und hier wurde explizit im Schrödingerbild anstatt im Heisenbergbild (in welchem die Operatoren von der Zeit abhängen) gearbeitet. Man bezeichnet (2.35) auch als die *Liouville-von-Neumann-Gleichung*:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_S(t) = [\hat{H}, \hat{\rho}_S(t)] \quad (2.35)$$

(2.35) ähnelt wiederum der klassischen Liouville-Relation, welche die zeitliche Entwicklung der Phasenraumdichte $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \equiv \rho$ beschreibt und anstatt des Kommutators Poisson-Klammern aufweist.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{\rho, H\}$$

$\rho \Delta \mathbf{q} \Delta \mathbf{p}$ ist im klassischen Formalismus die Wahrscheinlichkeit, das System in den Intervallen $[\mathbf{q}, \mathbf{q} + \Delta \mathbf{q}]$ und $[\mathbf{p}, \mathbf{p} + \Delta \mathbf{p}]$ zu finden. Für konservative Systeme gilt zudem der Satz von Liouville:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0$$

Die Poisson-Klammern können als $\{\rho, H\} = \text{div } \mathbf{j}$ interpretiert werden, wobei \mathbf{j} eine Wahrscheinlichkeitsstromdichte ist – gemeinsam mit dem Satz von Liouville führt das zur Kontinuitätsgleichung. Die Phasenraumdichte verhält sich analog zu einer inkompressiblen Flüssigkeit, deren Gehalt (entspricht dem Volumen) mit der Zeit weder zu- noch abnimmt.

In Abbildung 4 soll dies grafisch verdeutlicht werden: Unsere Phasenraumfläche verändert ab einem Zeitpunkt t_0 seine Form (wird also verzerrt beziehungsweise rotiert) sukzessive mit jedem Zeitschritt $t_1 < t_2 < \dots$; der Flächeninhalt ist jedoch in *allen* Fällen konstant.

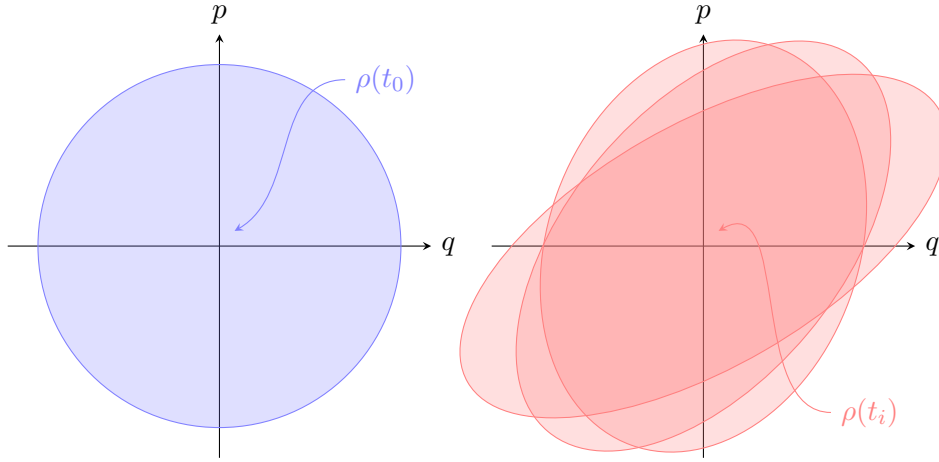


Abb. 4: Ein (zweidimensionales) Volumen im Phasenraum q, p (links) zum Zeitpunkt t_0 und (rechts) zu verschiedenen Zeitpunkten t_i . Obwohl sich die Form verändert, bleibt das Volumen konstant.

2.4.2 Dichteoperator im Heisenbergbild

Im Heisenbergbild wird die Zeitabhängigkeit auf den Operator anstatt auf die Wellenfunktion angewendet. Der Dichteoperator setzt sich allerdings aus dem Tensorprodukt einer Wellenfunktion zusammen, wodurch sich für $\hat{\rho}_H(t)$ ergibt:

$$\hat{\rho}_H(t) = \sum_i p_i |\psi_H^{(i)}\rangle \langle \psi_H^{(i)}| = \sum_i p_i |\psi^{(i)}(0)\rangle \langle \psi^{(i)}(0)| = \hat{\rho}(0) \quad (2.36)$$

Versucht man wieder ein äquivalent zur Liouville-von-Neumann-Gleichung aus dem Schrödingerbild zu finden, erkennt man die folgende Beziehung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_H(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(0) = 0 \quad (2.37)$$

2.4.3 Dichteoperator im Wechselwirkungsbild

Im Wechselwirkungs- oder Diracbild muss berücksichtigt werden, dass sich der Hamiltonoperator aus einem ungestörten \hat{H}_0 Teil und einer Störung \hat{V} zusammensetzt: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$. Der Zeitentwicklungsoperator ist in dieser Darstellung gegeben durch $\hat{U}_0 = e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}$, wobei \hat{H}_0 nicht explizit von der Zeit abhängen soll. Für den Dichteoperator gilt somit:

$$\hat{\rho}_I(t) = \hat{U}_0^\dagger \hat{\rho}_S(t) \hat{U}_0 = \hat{U}_0^\dagger \hat{U} \hat{\rho} \hat{U}^\dagger \hat{U}_0 \quad (2.38)$$

Wieder soll das Verhalten des Dichteoperators in der Zeit untersucht werden, es wird äquivalent vorgegangen wie im Schrödinger- und im Heisenbergbild:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_I &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\hat{U}_0^\dagger \hat{\rho}(t) \hat{U}_0] = \\ &= i\hbar \left\{ \frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \hat{U}_0^\dagger \hat{\rho}(t) \hat{U}_0 - \frac{i}{\hbar} \hat{U}_0^\dagger \hat{\rho}(t) \hat{H}_0 \hat{U}_0 + \hat{U}_0^\dagger \left[\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) \right] \hat{U}_0 \right\} = \\ &= -\hat{H}_0 \hat{U}_0^\dagger \hat{\rho}(t) \hat{U}_0 + \hat{U}_0^\dagger \hat{\rho}(t) \hat{U}_0 \hat{U}_0^\dagger \hat{H}_0 \hat{U}_0 + i\hbar \hat{U}_0^\dagger \left[\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) \right] \hat{U}_0 \stackrel{(2.38)}{=} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \hat{\rho}_I \hat{H}_0 - \hat{H}_0 \hat{\rho}_I + \hat{U}_0^\dagger \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) \right] \hat{U}_0 \stackrel{(2.35)}{=} \\
&= [\hat{\rho}_I, \hat{H}_0] - \hat{U}_0^\dagger [\hat{\rho}, \hat{H}] \hat{U}_0 = \\
&= [\hat{\rho}_I, \hat{H}_0] - \hat{U}_0^\dagger [\hat{\rho}, \hat{H}_0 + \hat{V}] \hat{U}_0 = \\
&= [\hat{\rho}_I, \hat{H}_0] - \hat{U}_0^\dagger [\hat{\rho}, \hat{H}_0] \hat{U}_0 - \hat{U}_0^\dagger [\hat{\rho}, \hat{V}] \hat{U}_0 = \\
&= [\hat{\rho}_I, \hat{H}_0] - [\hat{U}_0^\dagger \hat{\rho} \hat{U}_0, \hat{U}_0^\dagger \hat{H}_0 \hat{U}_0] - [\hat{U}_0^\dagger \hat{\rho} \hat{U}_0, \hat{U}_0^\dagger \hat{V} \hat{U}_0] \stackrel{(2.38)}{=} \\
&= [\hat{\rho}_I, \hat{H}_0] - [\hat{\rho}_I, \hat{H}_0] - [\hat{\rho}_I, \hat{V}_I] = \\
&= [\hat{V}_I, \hat{\rho}_I]
\end{aligned}$$

Es wurde hier die Liouville-von Neumann-Gleichung verwendet, um die Zeitableitung des zeitabhängigen Dichteoperators im Schrödingerbild über einen Kommutator auszudrücken. Im Wechselwirkungsbild transformieren Operatoren $\hat{A}_I = \hat{U}_0^\dagger \hat{A} \hat{U}_0$ also gleich wie Dichteoperatoren $\hat{\rho}_I = \hat{U}_0^\dagger \hat{\rho} \hat{U}_0$; in beiden Fällen wird in der gleichen Reihenfolge in die gleiche Richtung mittels der Zeitentwicklungsoperatoren gedreht. Die Liouville-von-Neumann-Gleichung im Diracbild ist also nicht vom gesamten Hamiltonoperator getrieben, sondern hängt nur von der Störung \hat{V}_I ab:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_I(t) = [\hat{V}_I, \hat{\rho}_I] \quad (2.39)$$

3 Symmetrien in der Quantenmechanik

Im folgenden Kapitel sollen Symmetrien in der Quantentheorie untersucht werden. Wir werden im Zuge dessen erkennen, dass einer jeden Symmetrie ein *Generator* zugeordnet werden kann, welcher unseren Zustand entsprechend verändert kann.

3.1 Noether-Theorem

Bereits in der klassischen Mechanik haben wir das *Noether-Theorem* kennengelernt: „Zu jeder kontinuierlichen Symmetrie eines physikalischen Systems ist eine Erhaltungsgröße zugehörig.“ Relevante Erhaltungsgrößen sind an dieser Stelle die Energie, der Impuls sowie der Drehimpuls. Welche kontinuierliche Symmetrie können wir nun aber den entsprechenden Erhaltungsgrößen zuordnen? Es gilt, dass

- die *Homogenität der Zeit* zur Erhaltung der Energie führt,
- die *Homogenität des Raums* die Impulserhaltung bestimmt und
- die *Isotropie des Raums* (sprich, die Invarianz unter Drehungen) die Erhaltung des Drehimpulses festlegt.

Das Noether-Theorem soll nun auch in die Quantenmechanik überführt werden. Als Vorgriff wird nun behauptet, dass eine Erhaltungsgröße \hat{A} (es gilt nach (1.42) daher zwingend $[\hat{A}, \hat{H}] = 0$) mit einer kontinuierlichen Symmetrie-Transformation verknüpft ist, wobei einer solche Transformation repräsentiert wird durch den unitären Operator \hat{U}_A . Für \hat{U}_A gilt im Allgemeinen die folgende Relation:

$$\hat{U}_A = e^{i\alpha\hat{A}} \quad \text{mit} \quad \alpha \in \mathbb{R}, \quad \hat{A} = \hat{A}^\dagger \quad (3.1)$$

\hat{A} wird hier als der *Generator der Transformation* und α als der *kontinuierlicher Parameter* bezeichnet. Zumindest klassisch können wir einen solchen kontinuierlichen Parameter beispielsweise als zeitliche oder räumliche Translation, ebenso wie eine Rotation verstehen. α entspricht einer reellen Größe, um eine komplexe Phasendrehung durch \hat{U}_A zu erzwingen – komplexe kontinuierliche Parameter würden zu einer Dämpfung des nachfolgenden Zustandes führen. Die Unitarität der Symmetrietransformation folgt aus der Hermitizität des Generators:

$$\hat{U}_A^{-1} = e^{-i\alpha\hat{A}} = \left(e^{i\alpha^*\hat{A}^\dagger}\right)^\dagger \stackrel{(3.1)}{=} \left(e^{i\alpha\hat{A}}\right)^\dagger = \hat{U}_A^\dagger \quad \square$$

Beispiel: Eigenzustände unter Symmetrietransformationen

Nehmen wir an, dass für \hat{H} die Schrödingergleichung $\hat{H}|\psi_0\rangle = \varepsilon_0|\psi_0\rangle$ gilt. Es soll nun eine beliebige Symmetrie-Transformation \hat{U}_A auf die Wellenfunktion $|\psi_0\rangle$ wirken und diesen verändern: $|\tilde{\psi}\rangle = \hat{U}_A|\psi\rangle$. \hat{A} ist die Erhaltungsgröße zur Transformation \hat{U}_A , wodurch gelten muss, dass \hat{A} mit dem Hamilton-Operator kommutiert: $[\hat{H}, \hat{A}] = 0$. Wechseln wir in das Heisenberg-Bild ($\hat{A}_H = \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}$), können wir diese Kommutatorbeziehung beweisen, indem wir ausnutzen, dass die totale Zeitableitung einer Erhaltungsgröße verschwinden muss. Es folgt:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}_H = i\hbar \frac{d}{dt} (\hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U}) \stackrel{(1.35)}{=} i\hbar \left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}^\dagger \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{U} - \frac{i}{\hbar} \hat{U}^\dagger \hat{A} \hat{H} \hat{U} \right) = \hat{U}^\dagger [\hat{A}, \hat{H}] \hat{U} = 0 \quad \square$$

In nächster Konsequenz folgt nun aber auch, dass $[\hat{H}, \hat{U}_A] = 0$ verschwindet. Die Symmetrie-Transformation (3.1) darf immer als eine Reihe dargestellt werden: $\hat{U}_A \approx \mathbb{1} - \frac{it}{\hbar} \hat{A} - \frac{1}{2} \left(\frac{t}{\hbar} \hat{A}\right)^2$.

Daraus folgt:

$$[\hat{H}, \hat{U}_A] \approx [\hat{H}, \mathbb{1} - (it/\hbar)\hat{A} - (t/2\hbar)^2\hat{A}^2] = [\hat{H}, \mathbb{1}] - \frac{it}{\hbar}[\hat{H}, \hat{A}] - \frac{t^2}{2\hbar^2}[\hat{H}, \hat{A}^2] = 0 \quad \square$$

Es gilt, falls zwei Operatoren kommutieren, dass die selben Eigenzustände aufweisen. $|\tilde{\psi}\rangle$ muss daher auch Eigenzustand von \hat{H} mit dem selben Eigenwert ε_0 sein:

$$\hat{H}|\tilde{\psi}\rangle = \hat{H}(\hat{U}_A|\psi\rangle) = \hat{U}_A(\hat{H}|\psi\rangle) = \hat{U}_A\varepsilon_0|\psi\rangle = \varepsilon_0\hat{U}_A|\psi\rangle = \varepsilon_0|\tilde{\psi}\rangle$$

3.2 Aktive und passive Drehung

Wir wollen nun übergehen zu einer konkreten kontinuierlichen Transformation, nämlich der Rotation beziehungsweise der Drehung. Wird ein System gedreht, unterscheidet man zwischen *aktiver* und *passiver Drehung*: Bei der aktiven Drehung wird das System an sich bewegt, während bei der passiven Drehung das Koordinatensystem um das System herum rotiert werden soll – um den gleichen Endzustand zu erreichen, muss die passive Rotation in gegengleiche Richtung wie die aktive Drehung erfolgen (grafisch ist dies in den unteren beiden Abbildungen 5 verdeutlicht). Bei der passiven Drehung ist die Ortsdarstellung der Wellenfunktion sinnvoll, da sich die Koordinaten an sich verschieben.

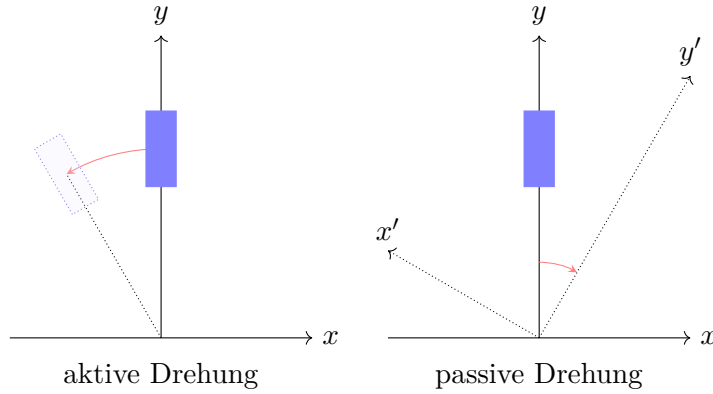


Abb. 5: Aktive und passive Drehung: Während bei der aktiven Rotation das System (blaues Rechteck) rotiert wird, muss bei der passiven Rotation das Koordinatensystem in die gegengleiche Richtung gedreht werden (roter Pfeil).

Wir definieren einen Rotationsoperator für die aktive Drehung $\hat{\mathcal{R}}$ und für die passive Drehung \hat{R} . $\hat{\mathcal{R}}$ wirkt auf den Zustand $|\psi\rangle$ selbst, während \hat{R} auf dessen Koordinaten zugreift – wir benötigen daher einen Darstellungsraum für $|\psi\rangle$, wobei wir hier immer den Ortsraum $\{\mathbf{r}\}$ wählen. Es gilt:

$$\hat{\mathcal{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\hat{R}^{-1}\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

Die inverse passive Drehmatrix \hat{R}^{-1} deutet auf eine Rotation in Gegenrichtung der Drehung durch $\hat{\mathcal{R}}$ hin. Die Rotation zeichnet sich dadurch aus, dass sie die Länge eines Vektor und die Winkel zwischen distinkten Vektoren gleich lässt. Dies ist erfüllt, wenn eine solche Transformation durch eine unitäre Matrix beschrieben wird. Es muss also durch die Unitarität $\hat{R}^\dagger = \hat{R}^{-1}$ gelten.

Betrachten wir nun explizit eine Drehung mit dem Winkel ϕ um die z -Achse. Es seien zwei Vektoren \mathbf{v} und \mathbf{u} , sowie deren Transformationen $\tilde{\mathbf{v}}$ und $\tilde{\mathbf{u}}$ gegeben:

$$\mathbf{v} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{u} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \tilde{\mathbf{v}} = \begin{pmatrix} \cos(\phi) \\ \sin(\phi) \end{pmatrix}, \quad \tilde{\mathbf{u}} = \begin{pmatrix} -\sin(\phi) \\ \cos(\phi) \end{pmatrix}$$

Nach $\hat{\mathbf{v}} = \hat{R}\mathbf{v}$ und $\hat{\mathbf{u}} = \hat{R}\mathbf{u}$ ist eine (passive) Drehmatrix \hat{R} nun folgendermaßen definiert:

$$\hat{R} = \begin{pmatrix} \cos(\phi) & -\sin(\phi) \\ \sin(\phi) & \cos(\phi) \end{pmatrix}$$

In Abbildung 6 sind diese Beziehungen grafisch dargestellt; wir erkennen, dass R die Länge und die Winkelbeziehung der Vektoren invariant lässt.

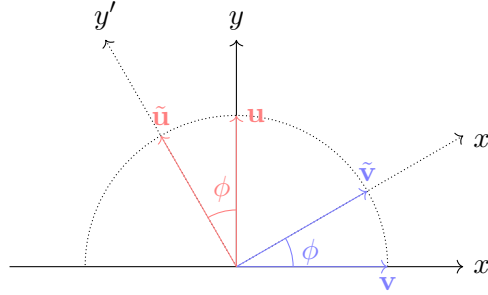


Abb. 6: Rotation der Vektoren \mathbf{v} und \mathbf{u} um die z -Achse mit einem Winkel ϕ durch eine Drehung des Koordinatensystems.

Die Unitarität von \hat{R} ist leicht zu zeigen, indem man die Drehung in die andere Richtung laufen lässt: $\phi \rightarrow -\phi$ (also die inverse Drehung). Die Drehung in die Gegenrichtung entspricht in ihrer Darstellung genau der transponierten Drehmatrix R^\dagger , welche durch $\mathbb{1} = R^\dagger R = R^{-1} R$ zugleich die Inverse von R ist. Zudem wird hier die Drehmatrix für Rotationen um die z -Achse auf drei Dimension aufgestockt:

$$\hat{R} = \begin{pmatrix} \cos(\phi) & -\sin(\phi) & 0 \\ \sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{R}^{-1} = \begin{pmatrix} \cos(\phi) & \sin(\phi) & 0 \\ -\sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Über diese einfache Rotation des Koordinatensystem kann nun die Wirkung des aktiven Rotationsoperators $\mathcal{R}\psi(\mathbf{r})$ über (3.2) bestimmt werden. \hat{R} wirkt nun auf die kartesischen Koordinaten, in welchen unser Zustand $\psi(\mathbf{r})$ dargestellt werden soll:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \hat{R}^{-1} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\phi) & \sin(\phi) & 0 \\ -\sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x \cos(\phi) + y \sin(\phi) \\ -x \sin(\phi) + y \cos(\phi) \\ z \end{pmatrix}$$

Es gilt somit nach (3.2) für die Wirkung des aktiven Rotationsoperators in der Ortsdarstellung:

$$\hat{\mathcal{R}}\psi(x, y, z) = \psi(x \cos(\phi) + y \sin(\phi), -x \sin(\phi) + y \cos(\phi), z) = \psi(x', y', z')$$

Die neuen Koordinaten (x', y', z') bestehen nun aus einer Mischung der alten Koordinaten (nur $z' = z$ ist invariant). Wir können die Darstellung der Transformation zu $\psi(\mathbf{r}')$ allerdings vereinfacht darstellen. Im Anbetracht des Ergebnisses rufen wir uns die Definition des Drehimpulsoperators $\hat{\mathbf{L}}$ in Erinnerung:

$$\hat{\mathbf{L}} = -i\hbar \hat{\mathbf{r}} \times \nabla = -i\hbar \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} = -i\hbar \begin{pmatrix} y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \\ z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \\ x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Wir setzen nun zusätzlich voraus, dass nur sehr kleine Winkeländerungen vorliegen ($\phi \rightarrow \varepsilon \ll 1$, wodurch die trigonometrischen Funktionen zu $\cos(\varepsilon) \approx 1$ und $\sin(\varepsilon) \approx \varepsilon$ approximiert werden

können. Führen wir diese Näherungen an unserem Zustand $\psi(\mathbf{r}) = \psi(x', y', z')$ explizit durch, erhalten wir:

$$\psi(\mathbf{r}') = \psi(x \cos(\varepsilon) + y \sin(\varepsilon), -x \sin(\varepsilon) + y \cos(\varepsilon), z) \approx \psi(x + y\varepsilon, -x\varepsilon + y, z)$$

Die Änderung von $x' = x + y\varepsilon$ und $y' = y - x\varepsilon$ durch den Winkel ε sind sehr klein, wodurch wir $\psi(\mathbf{r}')$ erneut approximieren können. Es folgt eine Entwicklung in eine mehrdimensionale Taylorreihe, wobei wir beim linearen Glied abbrechen:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}') &\approx \psi(x + y\varepsilon, y - x\varepsilon, z) = \\ &= \psi(\mathbf{r}) + y\varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \psi(\mathbf{r}) - x\varepsilon \frac{\partial}{\partial y} \psi(\mathbf{r}) + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \approx \\ &\approx \left[\mathbb{1} - \varepsilon \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] \psi(\mathbf{r}) \stackrel{(3.3)}{=} \\ &= \left(\mathbb{1} - \frac{i\varepsilon}{\hbar} \hat{L}_z \right) \psi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Wir erkennen an dieser Stelle, dass bei einer Rotation um die z -Achse um kleine Winkel $\varepsilon \ll 1$ die z -Komponente des Drehimpulsoperators $\hat{\mathbf{L}}$ aus (3.3) auftaucht. Wir können den Ausdruck (3.4) auch für allgemeine Drehrichtungen $\hat{\mathbf{u}}$ verallgemeinern und definieren so den *Dreh- oder Rotationsoperator*:

$$\hat{\mathcal{R}}_u(\varepsilon) = \mathbb{1} - \frac{i\varepsilon}{\hbar} (\hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{L}}) \quad (3.5)$$

Uns ist es somit gelungen, die passive Drehung der Koordinaten in eine aktive Rotation umzuwandeln, welche direkt auf den Zustand wirkt! Nun haben wir allerdings nur kleine Drehwinkel ε angenommen, praktisch sind jedoch auch endliche Winkel $\phi = N\varepsilon$ interessant. Es wird der Grenzwert gebildet, sodass der Winkel gegen Null strebt ($\varepsilon \rightarrow 0$); zudem müssen für einen endlichen Winkel ϕ nun unendlich-viele sukzessive Drehoperationen $N \rightarrow \infty$ vorgenommen werden. Wir nutzen im Folgenden die Folgendarstellung der Exponentialfunktion ($e^x = \lim_{n \rightarrow \infty} (1 + x/n)^n$) aus, welche uns zum endlichen Rotationsoperator führen wird:

$$\hat{\mathcal{R}}_u(\phi) = \prod_{i=1}^N \left(\mathbb{1} - \frac{i\varepsilon}{\hbar} \hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{L}} \right) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\mathbb{1} - \frac{1}{N} \left(\frac{i\phi}{\hbar} \hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{L}} \right) \right]^N = e^{-i\phi \hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{L}} / \hbar}$$

Im Einklang mit der Definition der allgemeinen Symmetrietransformation (3.1) erkennen wir, dass der Winkel ϕ/\hbar den reellen, kontinuierlichen Parameter und $\hat{\mathbf{L}}$ den Generator der Drehung darstellen. Der (aktive) Rotationsoperator bewirkt nun eine Drehung eines Zustandes im Raum und wird angeschrieben als:

$$\hat{\mathcal{R}}_u(\phi) = e^{-i\phi \hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{L}} / \hbar} \quad (3.6)$$

Der Rotationsoperator hat die folgenden Eigenschaften:

- **Unitarität:** Die Unitarität von $\hat{\mathcal{R}}_u(\phi) \equiv \hat{\mathcal{R}}_u$ ist bedingt durch die Hermitizität von $\hat{\mathbf{L}}$ und lässt sich mit (3.6) leicht beweisen:

$$\hat{\mathcal{R}}_u^{-1} = e^{i\phi \hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{L}} / \hbar} = \left(e^{-i\phi^* \hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{L}}^\dagger / \hbar} \right)^\dagger = \left(e^{-i\phi \hat{\mathbf{u}} \cdot \hat{\mathbf{L}} / \hbar} \right)^\dagger = \hat{\mathcal{R}}_u^\dagger \quad \square$$

- **Normerhaltung:** Aus der Unitarität des Drehoperators $\hat{\mathcal{R}}$ folgt direkt Normerhaltung. Wir können dies anhand folgendes Beweises zeigen:

$$\langle \psi' | \psi' \rangle = \langle \psi | \hat{\mathcal{R}}_u^\dagger \hat{\mathcal{R}}_u | \psi \rangle = \langle \psi | \mathbb{1} | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle \quad \square$$

- **Winkelerhaltung:** Gleiche Argumente gelten auch für die Erhaltung der Winkelbeziehungen zwischen zwei distinkten Zuständen $|\psi\rangle$ und $|\Psi\rangle$ vor der Transformation $\langle\psi|\Psi\rangle$ sowie danach $\langle\psi'|\Psi'\rangle$. Durch $|\psi'\rangle = \hat{\mathcal{R}}_u |\psi\rangle$ und $|\Psi'\rangle = \hat{\mathcal{R}}_u |\Psi\rangle$ folgt:

$$\langle\psi'|\Psi'\rangle = \langle\psi|\hat{\mathcal{R}}_u^\dagger \hat{\mathcal{R}}_u |\Psi\rangle = \langle\psi|\Psi\rangle \quad \square$$

- **Basisdarstellung:** Als geeignete Basis des Rotationsoperators kann man die Eigenbasis des Drehimpulsoperators $|lm\rangle$ heranziehen, da sich der Generator $\hat{\mathbf{L}}^2$ und \hat{L}_z in dieser diagonal darstellen lässt. Speziell für die z -Richtung gilt mit den Beziehungen für den Drehimpulsoperator $\hat{L}_z |lm\rangle = \hbar m |lm\rangle$ und $\hat{L}_z^n |lm\rangle = (\hbar m)^n |lm\rangle$:

$$\mathcal{R}_z |lm\rangle = \left[\mathbb{1} - \frac{i\phi}{\hbar} \hat{L}_z + \mathcal{O}(\phi^2) \right] |lm\rangle = \left[1 - \frac{i\phi}{\hbar} m \hbar + \mathcal{O}(\phi^2) \right] |lm\rangle = e^{-im\phi} |lm\rangle$$

Die Eigenwerte des Rotationsoperator sind also an die magnetische Quantenzahl m gekoppelt und führen abhängig vom Winkel eine Rotation im Komplexen durch. Für eine allgemeine Richtung gilt dies nicht mehr, Zustand $|lm\rangle$ bleibt durch die Wirkung von \mathcal{R}_u nicht mehr unverändert.

Aus der Hermitizität des Drehimpuls-Operators ($\hat{L}_z^\dagger = \hat{L}_z$) folgt zudem:

$$\langle lm | \mathcal{R}_z = \langle lm | \left[\mathbb{1} - \frac{i\phi}{\hbar} \hat{L}_z + \mathcal{O}(\phi^2) \right] = \langle lm | \left[1 - \frac{i\phi}{\hbar} m \hbar + \mathcal{O}(\phi^2) \right] = \langle lm | e^{-im\phi}$$

3.3 Translations- und Zeitentwicklungsoperator

Die Symmetrie-Transformation der Rotation ist (entsprechend des Noether-Theorems) an die Isotropie des Raumes gekoppelt, welche zur Drehimpulserhaltung führt – der Drehimpulsoperator ist hier nun als eine Erhaltungsgröße der Generator von Drehungen.

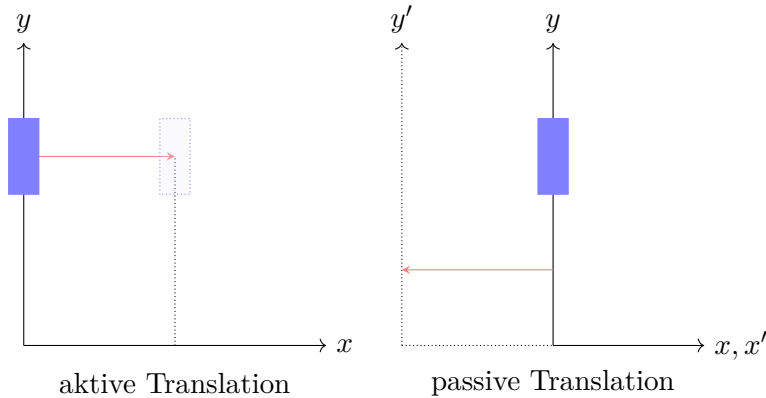


Abb. 7: Aktive und passive Translation: Während bei der aktiven Translation das System (blaues Rechteck) bewegt wird, muss bei der passiven Translation das Koordinatensystem in die gegengleiche Richtung verschoben werden (roter Pfeil).

Ähnliches gilt nun auch für den Impuls: Dieser ist durch die Homogenität des Raumes (Invarianz unter Translationen) erhalten, der Impulsoperator $\hat{\mathbf{p}}$ wird als Erhaltungsgröße der Generator des *Translationsoperator* \hat{T} sein. Man kann mit der Definition aus (3.1) das Raumelement \mathbf{x}/\hbar als den kontinuierlichen Parameter definieren; die Position ist schließlich eine Größe, welche kontinuierlich variiert werden kann.

Vertiefung: Herleitung des Translationsoperators

Bei der Herleitung des Translationsoperators $\hat{T}(\mathbf{x})$ in eine beliebige Richtung um einen Vektor \mathbf{x} gehen wir analog wie bei der Herleitung des Rotationsoperators (3.6) vor. Wir

betrachten vorerst unseren Zustand $|\psi\rangle$ im Ortsraum $\langle \mathbf{r}|\psi\rangle = \psi(\mathbf{r})$, wobei wir an dieser Stelle wieder zwischen *aktiver* und *passiver Translation* unterscheiden wollen: Während bei der aktiven Translation der Zustand an sich bewegt wird, soll bei der passiven Translation das Koordinatensystem in gegengleiche Richtung verschoben werden (siehe dazu Abbildung 7). Zuerst sollen unsere Koordinaten nur infinitesimal verschoben werden, es gilt somit $(x, y, z) \rightarrow (x', y', z') = (x - \varepsilon_x, y - \varepsilon_y, z - \varepsilon_z)$ mit $\varepsilon_i \ll 1$. Durch die kleine Änderung der ursprünglichen Zustandskoordinaten können wir $\psi(\mathbf{r}')$ nach den Verschiebungssinkrementen ε_i Taylor-entwickeln, woraus folgt:

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}') &= \psi(x - \varepsilon_x, y - \varepsilon_y, z - \varepsilon_z) \approx \\ &\approx \psi(\mathbf{r}) - \varepsilon_x \hat{e}_x \frac{\partial}{\partial x} \psi(\mathbf{r}) - \varepsilon_y \hat{e}_y \frac{\partial}{\partial y} \psi(\mathbf{r}) - \varepsilon_z \hat{e}_z \frac{\partial}{\partial z} \psi(\mathbf{r}) + \mathcal{O}(\varepsilon^2) = \\ &= \left[\mathbb{1} - \left(\hat{e}_x \varepsilon_x \frac{\partial}{\partial x} + \hat{e}_y \varepsilon_y \frac{\partial}{\partial y} + \hat{e}_z \varepsilon_z \frac{\partial}{\partial z} \right) \right] \psi(\mathbf{r}) \stackrel{(1.13)}{=} \\ &= \left[\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} (\varepsilon_x \hat{p}_x + \varepsilon_y \hat{p}_y + \varepsilon_z \hat{p}_z) \right] \psi(\mathbf{r}) = \\ &= \left(\mathbb{1} - \frac{i\boldsymbol{\varepsilon}}{\hbar} \hat{\mathbf{p}} \right) \psi(\mathbf{r})\end{aligned}$$

Wir verwenden die Ortsdarstellung des Impulsoperator $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$. Um sich nicht nur auf infinitesimale Verschiebungen festzulegen, bilden wir den Limes $\varepsilon_i \rightarrow 0$ und führen unsere Translation N -mal – wobei im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ gilt – durch. Mit $\mathbf{x} = N\boldsymbol{\varepsilon}$ folgt:

$$\hat{T}(\mathbf{x}) = \prod_{i=1}^N \left(\mathbb{1} - \frac{i\boldsymbol{\varepsilon}}{\hbar} \hat{\mathbf{p}} \right) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\mathbb{1} - \frac{1}{N} \left(\frac{i\mathbf{x}}{\hbar} \hat{\mathbf{p}} \right) \right]^N = e^{-i\mathbf{x}\hat{\mathbf{p}}/\hbar}$$

Wir finden für den Translationsoperator $\hat{T}(\mathbf{x})$ für eine Verschiebung in die $+x$ -Richtung:

$$\hat{T}(\mathbf{x}) = e^{-i\mathbf{x}\hat{\mathbf{p}}/\hbar} \quad (3.7)$$

Wirkt der Translationsoperator auf einen Zustand im Ortsraum $\psi(\mathbf{r})$, erhält man eine Wirkung $\hat{T}(\mathbf{x})\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{x})$, was einer Verschiebung des Nullpunktes entspricht.

Ebenso folgt aus der Homogenität der Zeit, dass der Hamiltonoperator als der Generator der Zeitentwicklung herangezogen werden kann, wobei die Zeit t/\hbar als der kontinuierliche Parameter identifiziert wird. Ein anderer Herleitungsweg wurde in einem anderen Kapitel skizziert.

Vertiefung: Herleitung des Zeitentwicklungsoperators

Es sei nun ein zeitabhängiger Zustand gegeben, welcher in der Zeit um ε propagiert werden soll. Wir gehen wie in den Fällen des Rotations- und Translationsoperator vor und entwickeln den Zustand $\psi(t')$ nach der Transformation ($t' = t + \varepsilon$) und finden:

$$\psi(t') = \psi(t + \varepsilon) \approx \psi(t) + \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \stackrel{(1.2)}{=} \left[\mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \varepsilon \hat{H} \right] \psi(\mathbf{r})$$

Wir wollen wieder endliche Zeitinkremente untersuchen und führen $t' - t = \Delta t = N\varepsilon$ ein, wobei wir die Grenzfälle $\varepsilon \rightarrow 0$ und $N \rightarrow \infty$ betrachten:

$$\hat{U}(\Delta t) = \prod_1^N \left(\mathbb{1} - \frac{i\varepsilon}{\hbar} \hat{H} \right) = \left[\mathbb{1} - \frac{1}{N} \left(\frac{i\Delta t}{\hbar} \hat{H} \right) \right]^N = e^{-i\Delta t \hat{H}/\hbar}$$

Der Zeitentwicklungsoperator, beziehungsweise der Zeittranslationsoperator, $\hat{U}(t)$ um ein Zeitelement t propagiert einen Zustand nach vorwärts in der Zeit. Wir definieren:

$$\hat{U}(t) = e^{-it\hat{H}/\hbar} \quad (3.8)$$

Wirkt $\hat{U}(t)$ auf einen Zustand $\psi(\tau)$, verschieben wir diesen in der Zeit um $+t$, wobei wir die Wirkung bestimmen als $\hat{U}(t)\psi(\tau) = \psi(\tau + t)$.

3.4 Drehmatrizen

Kehren wir nun zurück zu unserem Rotationsoperator; jene Symmetrietransformation wird als Drehungen vollführt, was wiederum eine Darstellung in Winkeln sinnvoll erscheinen lässt. Die Wahl der richtigen Winkel wird nun allerdings eine wichtige Rolle spielen, um eine möglichst einfache Beschreibung zu garantieren – es sollen daher an dieser Stelle die *Euler-Winkel* eingeführt werden.

3.4.1 Euler-Winkel

Die Euler-Winkel machen sich die Rotation um drei verschiedene Achsen (z, η, ζ) mit drei verschiedenen Winkel (α, β, γ) zunutze, anstatt um x, y, z zu drehen. Zugegebenermaßen ist diese Darstellung auf den ersten Blick weniger intuitiv, die jeweiligen Rotationen sollen daher ausführlicher erklärt werden und sind zusätzlich in Abbildung 8 dargestellt.

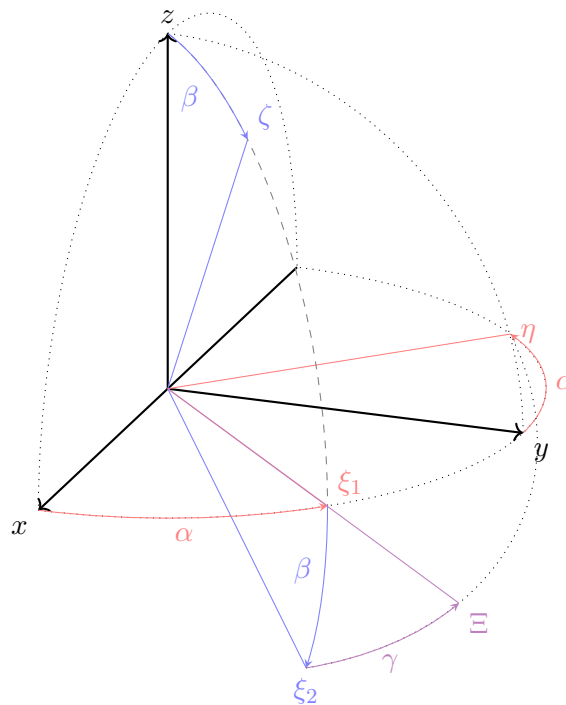


Abb. 8: Skizze der Euler-Winkel α, β, γ und deren neue Rotationsachsen z, η, ζ .

Beginnen wir unseren Transformationsprozess, indem wir die x -Achse mit einer neuen Achse Ξ gleichsetzen – schlussendlich wird Ξ auf irgendeinen Punkt auf der Einheitskugel weisen. Die ersten Rotation findet um die z -Achse statt, wobei hier um einen Winkel α gedreht wird (rote Drehung). Die mit α gedrehte y -Achse assoziieren wir nun mit der neuen η -Achse, welche den Ausgangspunkt der zweiten Rotation um den zweiten Euler-Winkel β bietet (blaue Drehung). Nun wurde auch die z -Achse um β bewegt, was uns die Definition der letzten neuen Achse ζ

ermöglicht. Eine letzte Rotation um die ζ -Achse mit dem dritten Euler-Winkel γ schließt unsere Drehung ab (violette Drehung); es kann somit jeder Punkt auf der Einheitskugel erreicht werden. Gehen wir zurück zu unserer Achse Ξ ; die wurde drei Mal jeweils mit den Winkeln α, β, γ um die Achsen z, η, ζ gedreht. Betrachten wir Abbildung 8, erkennen wir, dass x so zu ξ_1 , dann zu ξ_2 und schlussendlich zu Ξ wandert.

3.4.2 Aktive Drehung mit Euler-Winkel

Bisher haben wir als Generator der Drehung nur den Bahndrehimpulsoperator $\hat{\mathbf{L}}$ betrachtet ohne den Spin $\hat{\mathbf{S}}$ miteinzubeziehen. Sollen nun aber Spin-Systeme untersucht werden, kombinieren beide Drehimpulse zu einem Gesamtdrehimpuls $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$. Der Operator $\hat{\mathbf{J}}$ ist somit der neue Generator der gesamten Drehung, welcher hier mittels der Euler-Winkel (α, β, γ) beschrieben werden soll. Der aktive Rotationsoperator $\hat{\mathcal{R}}_u$ um die Achse \hat{u} wird dargestellt als:

$$\hat{\mathcal{R}}_u(\alpha, \beta, \gamma) = \hat{\mathcal{R}}_\zeta(\gamma) \hat{\mathcal{R}}_\eta(\beta) \hat{\mathcal{R}}_z(\alpha) \quad (3.9)$$

Da der Operator auf eine Wellenfunktion $|\psi(\mathbf{r})\rangle$ wirkt, welche von rechts auf $\hat{\mathcal{R}}_u$ geschoben wird, werden die Drehungen von rechts nach links ausgeführt. Sprich, zuerst wird das System um die z -Achse mit dem Winkel α gedreht, dann um die η -Achse mit Winkel β und schließlich um die ζ -Achse mit γ . Wir haben aber bereits gesehen, dass es grundlegend keinen Unterschied macht, ob wir um z, η, ζ oder um die kartesischen Achsen x, y, z rotieren. Wir wollen also die beliebige Rotation $\hat{\mathcal{R}}_u(\alpha, \beta, \gamma)$ aus (3.9) so umschreiben, dass x, y, z als Drehachsen verwendet werden.

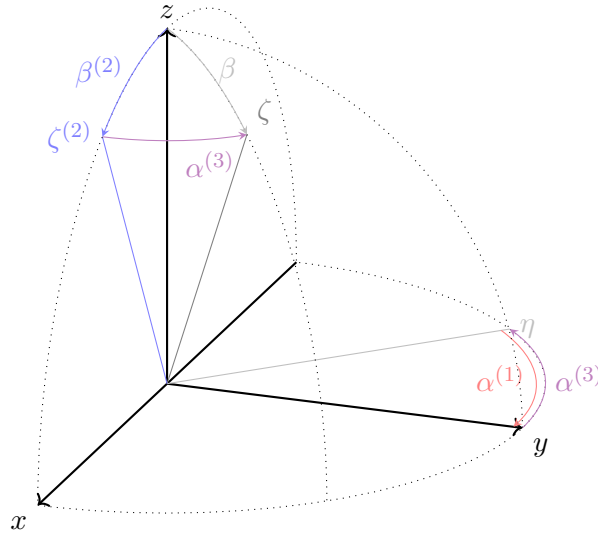


Abb. 9: $\hat{\mathcal{R}}_\eta(\beta)$ vollführt eine Drehung um die η -Achse mit dem Winkel β . Um das gleiche Resultat mit Rotationen um kartesische Achsen zu erzielen, benötigen wir drei Drehungen, welche in der richtigen Reihenfolge $(\alpha^{(1)} \rightarrow \beta^{(2)} \rightarrow \alpha^{(3)})$ durchgeführt werden müssen.

Die Rotation $\hat{\mathcal{R}}_z(\alpha)$ ist in beiden Fällen gleich, $\hat{\mathcal{R}}_\eta(\beta)$ ist daher der erste interessante Fall. Wir können die Rotation um die η -Achse ausdrücken als:

$$\hat{\mathcal{R}}_\eta(\beta) = \hat{\mathcal{R}}_z(\alpha) \hat{\mathcal{R}}_y(\beta) \hat{\mathcal{R}}_z(-\alpha) \quad (3.10)$$

In Abbildung 9 ist die Drehung $\hat{\mathcal{R}}_\eta(\beta)$ grafisch dargestellt. Ausgehend von der η -Achse rotieren wir um die z -Achse zurück in die kartesische y -Achse mit Winkel $\alpha^{(1)} = -\alpha$ (rote Drehung), um welche im zweiten Schritt mit Winkel $\beta^{(2)}$ rotiert wird. Ausgedrückt in den Euler-Achsen,

dreht $\hat{\mathcal{R}}_\eta(\beta)$ die z -Achse in die ζ -Achse; um dies mit den kartesischen Achsen zu reproduzieren, müssen wir erneut um $\alpha^{(3)} = \alpha$ rotieren (violette Drehung).

Die dritte Rotation $\hat{\mathcal{R}}_\zeta(\gamma)$ um die ζ -Achse mit dem Winkel γ ist in Abbildung 10 dargestellt und benötigt fünf Drehungen:

$$\hat{\mathcal{R}}_\zeta(\gamma) = \hat{\mathcal{R}}_z(\alpha) \hat{\mathcal{R}}_y(\beta) \hat{\mathcal{R}}_z(\gamma) \hat{\mathcal{R}}_y(-\beta) \hat{\mathcal{R}}_z(-\alpha) \quad (3.11)$$

Es wird hier zuerst versucht, die ζ -Achse in die z -Achse mit Drehungen um die z - und y -Achse zu bewegen (mit den Winkeln $\alpha^{(1)}$ und $\beta^{(2)}$, rote und blaue Drehung), um zu verhindern, dass eine Drehung mit dem Winkel γ (violette Drehung) die ζ -Achse beeinflusst. Anschließend muss der ursprüngliche Zustand mit gegengleichen Drehung (mit den Winkeln $\beta^{(4)}$ und $\alpha^{(5)}$, gelbe und grüne Drehung) wiederhergestellt werden.

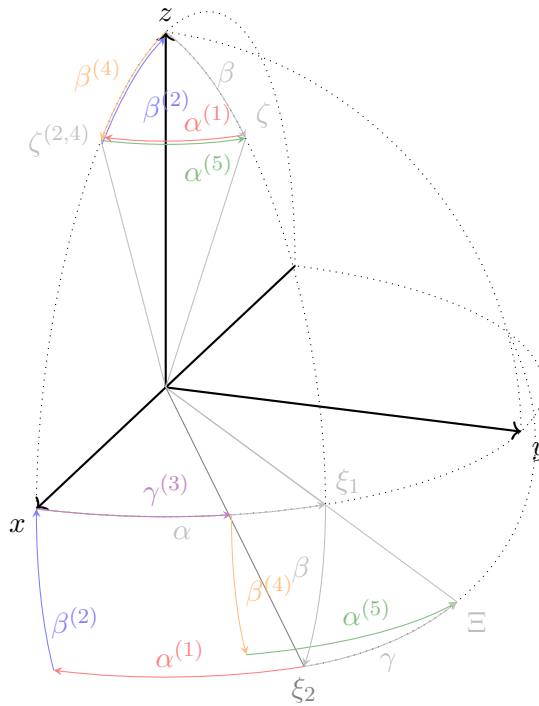


Abb. 10: $\hat{\mathcal{R}}_\zeta(\gamma)$ vollführt eine Drehung um die ζ -Achse mit dem Winkel γ , wobei ξ_2 in Ξ gedreht wird (graue Achsen). Ausgedrückt in Rotationen um kartesische Achsen benötigen wir fünf Drehungen, welche jeweils in der richtigen Reihenfolge ($\alpha^{(1)} \rightarrow \beta^{(2)} \rightarrow \gamma^{(3)} \rightarrow \beta^{(4)} \rightarrow \alpha^{(5)}$) durchgeführt werden müssen.

Wichtig ist, dass für beliebige Winkel $\hat{\mathcal{R}}_u(-\phi) \hat{\mathcal{R}}_u(\phi) = 1$ gilt, da zuerst in eine Richtung und dann sofort in die Gegenrichtung gedreht wird (beziehungsweise der Rotationsoperator unitär ist). Mit dieser Eigenschaft kann man die Rotation um die Euler-Winkel aus (3.9) umschreiben zu:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{R}}_u(\alpha, \beta, \gamma) &= \hat{\mathcal{R}}_\zeta(\gamma) \hat{\mathcal{R}}_\eta(\beta) \hat{\mathcal{R}}_z(\alpha) \stackrel{(3.10, 3.11)}{=} \\ &= \hat{\mathcal{R}}_z(\alpha) \hat{\mathcal{R}}_y(\beta) \hat{\mathcal{R}}_z(\gamma) \hat{\mathcal{R}}_y(-\beta) \hat{\mathcal{R}}_z(-\alpha) \hat{\mathcal{R}}_z(\alpha) \hat{\mathcal{R}}_y(\beta) \hat{\mathcal{R}}_z(-\alpha) \hat{\mathcal{R}}_z(\alpha) = \\ &= \hat{\mathcal{R}}_z(\alpha) \hat{\mathcal{R}}_y(\beta) \hat{\mathcal{R}}_z(\gamma) \hat{\mathcal{R}}_y(-\beta) \hat{\mathcal{R}}_z(-\alpha) \hat{\mathcal{R}}_z(\alpha) \hat{\mathcal{R}}_y(\beta) \hat{\mathcal{R}}_z(-\alpha) \hat{\mathcal{R}}_z(\alpha) = \\ &= \hat{\mathcal{R}}_z(\alpha) \hat{\mathcal{R}}_y(\beta) \hat{\mathcal{R}}_z(\gamma) \hat{\mathcal{R}}_y(-\beta) \hat{\mathcal{R}}_y(\beta) = \\ &= \hat{\mathcal{R}}_z(\alpha) \hat{\mathcal{R}}_y(\beta) \hat{\mathcal{R}}_z(\gamma) \end{aligned} \quad (3.12)$$

Es fällt auf, dass unter Verwendung der ursprünglichen Koordinaten die Reihenfolge der Winkel umgekehrt ist: $(\alpha, \beta, \gamma) \rightarrow (\gamma, \beta, \alpha)$. Mit den y - und z -Achsen können wir die Gesamtdrehimpuls-Komponenten \hat{J}_y und \hat{J}_z verwenden, um $\hat{\mathcal{R}}_u$ als Exponentialfunktion nach (3.6) darzustellen:

$$\hat{\mathcal{R}}_u(\alpha, \beta, \gamma) = \hat{\mathcal{R}}_z(\alpha)\hat{\mathcal{R}}_y(\beta)\hat{\mathcal{R}}_z(\gamma) = e^{-i\alpha\hat{J}_z/\hbar}e^{-i\beta\hat{J}_y/\hbar}e^{-i\gamma\hat{J}_z/\hbar} \quad (3.13)$$

Es muss beachtet werden, dass die Drehimpuls-Operatoren nicht in eine gemeinsame Exponentialfunktion gezogen werden können, da die Drehimpulsoperatoren nicht kompatibel sind und $[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\varepsilon_{ijk}\hat{J}_k$ gilt. Die Operatoren vertauschen somit nicht und es müsste die *Baker-Campbell-Hausdorff-Formel* verwendet werden.

Vertiefung: Baker-Campbell-Hausdorff-Formel

Für das Produkt zweier operatorwertigen Exponentialfunktion gilt im Allgemeinen:

$$e^{\hat{A}}e^{\hat{B}} = e^{\hat{Z}}$$

Es sei zu beachten, dass im Gegensatz zur gewohnten Schreibweise ($e^xe^y = e^{x+y}$) hier die Exponenten Operatoren sind und einfache Vertauschungen und Änderungen der Reihenfolge hier eine Rolle spielen. Betrachten wir die Reihendarstellung des oberen Ausdrucks:

$$\begin{aligned} e^{t\hat{Z}} &= \left(1 + t\hat{A} + \frac{1}{2!}t^2\hat{A}^2 + \mathcal{O}(t^3)\right) \left(1 + t\hat{B} + \frac{1}{2!}t^2\hat{B}^2 + \mathcal{O}(t^3)\right) = \\ &= 1 + t(\hat{A} + \hat{B}) + t^2\left(\frac{1}{2!}\hat{A}^2 + \hat{A}\hat{B} + \frac{1}{2!}\hat{B}^2\right) + \mathcal{O}(t^3) = \\ &= 1 + t(\hat{A} + \hat{B}) + \frac{t^2}{2!}(\hat{A}^2 + 2\hat{A}\hat{B} + \hat{B}^2) + \mathcal{O}(t^3) = \\ &= 1 + t(\hat{A} + \hat{B}) + \frac{t^2}{2!}\left[(\hat{A} + \hat{B})^2 - \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} + 2\hat{A}\hat{B}\right] + \mathcal{O}(t^3) = \\ &= 1 + t(\hat{A} + \hat{B}) + \frac{t^2}{2!}\left[(\hat{A} + \hat{B})^2 + [\hat{A}, \hat{B}]\right] + \mathcal{O}(t^3) \end{aligned}$$

Wir erhalten hier mit jedem höheren Taylor-Glied neue Kommutator-Terme (hier blau gefärbt), welche im Allgemeinen ein $\hat{Z} = \hat{A} + \hat{B}$ verhindern. Setzen wir $t = 1$ folgt für \hat{Z} :

$$\hat{Z} = \hat{A} + \hat{B} + \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{12}([\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] - [\hat{B}, [\hat{A}, \hat{B}]]) + \dots$$

Dies lässt sich beliebig lange fortsetzen, wobei jeder neue Term durch den Vorfaktor gedämpft wird; mit jedem neuem Term werden zudem immer mehr Kommutatoren ineinander verschachtelt. Nur für den speziellen Fall, dass \hat{A} und \hat{B} kompatibel sind ($[\hat{A}, \hat{B}] = 0$), können wir vereinfacht schreiben:

$$e^{\hat{A}}e^{\hat{B}} = e^{\hat{A}+\hat{B}}$$

Soll der Rotationsoperator $\hat{\mathcal{R}}_u(\alpha, \beta, \gamma)$ als eine Matrix angeschrieben werden, eignet sich die Eigenbasis des Gesamtdrehimpulses $\{|jm\rangle\}$. Mit $\hat{J}_z|jm\rangle = \hbar m|jm\rangle$ erhalten wir:

$$\begin{aligned} D_{m'm}^{(j)} &= \langle j'm'|\hat{\mathcal{R}}_u|jm\rangle = \\ &= \langle j'm'|\hat{\mathcal{R}}_z(\alpha)\hat{\mathcal{R}}_y(\beta)\hat{\mathcal{R}}_z(\gamma)|jm\rangle = \\ &= \delta_{jj'}\langle j'm'|e^{-i\alpha m'}\hat{\mathcal{R}}_y(\beta)e^{-i\gamma m}|jm\rangle = \\ &= e^{-i\alpha m'}\langle j'm'|\hat{\mathcal{R}}_y(\beta)|jm\rangle e^{-i\gamma m} = \\ &= e^{-i\alpha m'}d_{m'm}^{(j)}(\beta)e^{-i\gamma m} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Dadurch, dass die Komponenten des Drehimpulsoperators nur auf m wirken und der Betrag des Eigenvektors l invariant bleibt, muss $j = j'$ gelten. Nur $\hat{\mathcal{R}}_y(\beta)$ ist in dieser Darstellung nicht diagonal und muss daher in der eigens dafür konstruierten Matrix $d_{m'm}^{(j)}(\beta)$ dargestellt werden. $d_{m'm}^{(j)}(\beta)$ wird auch als *Wigner-Rotationsmatrix* bezeichnet.

Beispiel: Wigner-Rotationsmatrix für ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen

Wir betrachten ein freies Teilchen mit Spin $s = \frac{1}{2}$; da kein Bahndrehimpuls vorliegt beträgt der Gesamtdrehimpuls $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ (mit den Pauli-Matrizen $\hat{\sigma}_x$, $\hat{\sigma}_y$ und $\hat{\sigma}_z$). Für den nicht diagonalisierbaren Rotationsoperator gilt nun explizit:

$$\hat{\mathcal{R}}_y(\beta) = e^{-i\frac{\beta}{\hbar}\hat{J}_y} = e^{-i\frac{\beta}{\hbar}\hat{S}_y} = e^{-i\frac{\beta}{2}\hat{\sigma}_y}$$

Die Wigner-Rotationsmatrix soll nun konkret für den Zustand mit $j = \frac{1}{2}$ konstruiert werden. Wir nutzen hier die Reihendarstellungen der Exponential-, Sinus- und Kosinusfunktion aus sowie die Matrixdarstellung der Pauli-Matrix $\hat{\sigma}_y$ in der Eigenbasis von $\hat{\sigma}_z$:

$$\begin{aligned} d_{m'm}^{(1/2)}(\beta) &= \langle jm' | e^{-i\frac{\beta}{2}\hat{\sigma}_y} | jm \rangle = \\ &= \langle jm' | \left(\mathbb{1} - i\frac{\beta}{2}\hat{\sigma}_y - \frac{1}{2!}\frac{\beta^2}{2^2}\mathbb{1} + i\frac{1}{3!}\frac{\beta^3}{2^3}\hat{\sigma}_y + \mathcal{O}(\beta^4) \right) | jm \rangle = \\ &= \cos(\beta/2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \sin(\beta/2) \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} \cos(\beta/2) & -\sin(\beta/2) \\ \sin(\beta/2) & \cos(\beta/2) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Die die Halbzahligkeit des Spins läuft die Rotation nur halb so schnell ab.

3.5 Tensoroperatoren und Wigner-Eckart-Theorem

In diesem Kapitel sollen *Tensoroperatoren* behandelt werden. Bereits in den vorhergegangenen Kapiteln wurden Operatoren der Stufe 0 und Stufe 1, sprich, *skalare* und *vektorielle Operatoren*, verwendet, welche hier auch ausführlicher definiert und diskutiert werden. An dieser Stelle werden die Eigenwertbeziehungen für die Gesamtdrehimpulsoperatoren \hat{J}_z und $\hat{\mathbf{J}}^2$ relevant; für die z -Komponente von $\hat{\mathbf{J}}$ gilt:

$$\hat{J}_z |jm\rangle = \hbar m |jm\rangle \quad (3.15)$$

Der zweite Operator $\hat{\mathbf{J}}^2$ beschreibt den Betrag des Drehimpulsoperators und *muss* mit \hat{J}_z kommutieren: $[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z] = 0$. Es gilt die Eigenwertgleichung:

$$\hat{\mathbf{J}}^2 |jm\rangle = \hbar^2 j(j+1) |jm\rangle \quad (3.16)$$

Für die beiden anderen Komponenten \hat{J}_x und \hat{J}_y können mit den Auf- und Absteigeoperatoren \hat{J}_+ und \hat{J}_- brauchbare Beziehungen gefunden werden: $\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$ (somit gilt $\hat{J}_{\pm}^{\dagger} = \hat{J}_{\mp}$). Für die Wirkung auf einen Eigenzustand von \hat{J}_z und $\hat{\mathbf{J}}^2$ folgt:

$$\hat{J}_{\pm} |jm\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |jm \pm 1\rangle \quad (3.17)$$

3.5.1 Skalaroperatoren

Es wird ein skalarer Operator \hat{S} (Tensoroperator der Stufe 0) definiert, welcher unter der Verwendung eines allgemeinen Drehimpulsoperators $\hat{\mathbf{J}}$ (Generator einer Rotation) die folgenden Eigenschaften erfüllen muss:

- $[\hat{\mathbf{J}}, \hat{S}] = 0$: Die Observable \hat{S} ist demnach invariant unter einer mit $\hat{\mathbf{J}}$ generierten Drehung (im Allgemeinen ändert sich auch ein Skalar bei einer beliebigen Drehung nicht). Der Unterraum jedes Eigenwerts von \hat{S} ändert sich nicht unter Rotationen. Kommutieren \hat{S} und $\hat{\mathbf{J}}$ folgt daraus: $[\hat{J}_x, \hat{S}] = [\hat{J}_y, \hat{S}] = [\hat{J}_z, \hat{S}] = 0$. Es müssen daher beliebige Potenzen dieser Größe kommutieren, demnach ist folgende Relation auch gültig:

$$[\hat{J}_i^n, \hat{S}^m] = 0 \quad (3.18)$$

Man kann nun auch den Drehoperator für eine infinitesimale Drehung nach (3.5) anschreiben als $\hat{\mathcal{R}}_u = \mathbb{1} - i\varepsilon \hat{\mathbf{u}} \hat{\mathbf{J}} / \hbar$. Bei endlichen Drehungen wird diese Größe N -potenziert (im Grenzfall $N \rightarrow \infty$); wir wissen allerdings dass nach (3.18) auch beliebige Potenzen von \hat{J}_i^n mit \hat{S} kommutieren. Es folgt:

$$[\hat{\mathcal{R}}_u, \hat{S}] = 0$$

- $[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{S}] = 0$: Dadurch, dass nach (3.18) sämtliche Potenzen von \hat{J}_i mit \hat{S} kommutieren gilt für den Betrag des Drehimpulsoperators $[\hat{J}_i \hat{J}_i, \hat{S}] = [\hat{J}_i^2, \hat{S}] = 0$.
- $[\hat{J}_\pm, \hat{S}] = 0$: Der Auf- und Absteige-Operator des Drehimpulses ist definiert als $\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$, wodurch beide Operatoren mit einem Skalar-Operator nach (3.18) kommutieren müssen.

Die definierende Eigenschaft des Skalar-Operators, aus welcher sämtlich anderen oben angeführten Punkte abgeleitet werden können, ist:

$$[\hat{\mathbf{J}}, \hat{S}] = 0 \quad (3.19)$$

In der gemeinsamen Eigenbasis von $\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z$ mit den Eigenzuständen $|jm\rangle$ hat der skalare Operator \hat{S} eine diagonale Matrixdarstellung und ist proportional zur Einheitsmatrix innerhalb eines Unterraumes zu einem festen j . Es soll gelten:

$$\langle \gamma jm | \hat{S} | \gamma j' m' \rangle = \hat{S}_{\gamma j} \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad (3.20)$$

γ ist hier eine weitere beliebige Quantenzahl (beispielsweise Hauptquantenzahl n), an welche eine Matrix-Darstellung von \hat{S} angepasst werden muss.

Beweis zur Diagonalität Um (3.20) zu beweisen, nutzen wir die oben \hat{S} definierten Kommutator-Relationen für die Drehimpulsoperatoren $\hat{\mathbf{J}}^2$ und \hat{J}_z aus:

$$\begin{aligned} \langle \gamma jm | \hat{S} | \gamma j' m' \rangle &= \frac{1}{\hbar^2 j(j+1)} \langle \gamma jm | \hat{\mathbf{J}}^2 \hat{S} | \gamma j' m' \rangle = \\ &= \frac{1}{\hbar^2 j(j+1)} \langle \gamma jm | \hat{S} \hat{\mathbf{J}}^2 | \gamma j' m' \rangle = \\ &= \frac{j'(j'+1)}{j(j+1)} \langle \gamma jm | \hat{S} | \gamma j' m' \rangle \\ \langle \gamma jm | \hat{S} | \gamma j' m' \rangle &= \frac{1}{\hbar m} \langle \gamma jm | \hat{J}_z \hat{S} | \gamma j' m' \rangle = \\ &= \frac{1}{\hbar m} \langle \gamma jm | \hat{S} \hat{J}_z | \gamma j' m' \rangle = \\ &= \frac{m'}{m} \langle \gamma jm | \hat{S} | \gamma j' m' \rangle \end{aligned}$$

Wir können $\hat{\mathbf{J}}^2$ und \hat{J}_z einfach einfügen, wenn wir deren Wirkung mit den entsprechenden Eigenwerten kompensieren; da beide Operatoren mit \hat{S} vertauschen können wir nun aber die Drehimpulsoperatoren auch in die andere Seite wirken lassen. Damit jedoch die Gleichheit zu

$\langle \gamma jm | \hat{S} | \gamma j' m' \rangle$ erfüllt bleiben kann, muss sowohl $j' = j$ und $m' = m$ gelten – die Wirkung ist also diagonal! Um die Proportionalität zur Einheitsmatrix zu zeigen, verwenden wir zusätzlich den Kommutator mit den Auf- und Absteiger:

$$\begin{aligned} \langle \gamma jm | \hat{S} | \gamma jm \rangle &= \frac{1}{\hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \mp 1)}} \langle \gamma jm | \hat{S} \hat{J}_{\pm} | \gamma jm \mp 1 \rangle = \\ &= \frac{1}{\hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \mp 1)}} \langle \gamma jm | \hat{J}_{\pm} \hat{S} | \gamma jm \mp 1 \rangle = \\ &= \sqrt{\frac{j(j+1) - m(m \mp 1)}{j(j+1) - m(m \mp 1)}} \langle \gamma jm \mp 1 | \hat{S} | \gamma jm \mp 1 \rangle = \\ &= \langle \gamma jm \mp 1 | \hat{S} | \gamma jm \mp 1 \rangle \end{aligned}$$

Die Wirkung von \hat{S} auf die Eigenzustände der Drehimpulsoperatoren ist somit unabhängig von m ! Egal welches m -Element wir innerhalb unserer Matrix wählen, sämtliche Elemente zu gleichem j haben den gleichen Wert. Sprich, $\langle \gamma jm | \hat{S} | \gamma j' m' \rangle$ ist nicht nur diagonal, sondern enthält auch nur einen Wert. Die Proportionalität zu einer Diagonalmatrix ist in der folgenden Tabelle 1 ersichtlich, wobei die Matrixelemente der Nomenklatur aus (3.20) entsprechen.

		$j = 0$ $m = 0$	$j = 1$ $m = -1 \quad m = 0 \quad m = +1$		
$j = 0$ $m = 0$		$S_{\gamma 0}$			
$j = 1$ $m = -1$			$S_{\gamma 1}$	0	0
$j = 1$ $m = 0$			0	$S_{\gamma 1}$	0
$j = 1$ $m = +1$			0	0	$S_{\gamma 1}$

Tabelle 1: Matrixelemente eines beliebigen Skalaroperators \hat{S} in der Eigenbasis von $\hat{\mathbf{J}}^2$ und \hat{J}_z für $j = 0$ und $j = 1$. Man beachte die Diagonalität und das Auftreten eines einzelnen Wertes in der jeweiligen Matrix.

3.5.2 Vektoroperatoren

Es wird ein vektorieller Operator $\hat{\mathbf{V}}$ definiert (Tensoroperator der Stufe 1), welcher unter Verwendung eines allgemeinen Drehoperators $\hat{\mathbf{J}}$ über folgende Eigenschaften verfügen muss:

- $[\hat{J}_i, \hat{V}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{V}_k$: Ein Vektoroperator ist also unter einer Drehung *nicht invariant*, es muss aber immer jene Kommutator-Relation gültig sein. Im Detail gelten somit für die einzelnen Komponenten:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{V}_x] &= [\hat{J}_y, \hat{V}_y] = [\hat{J}_z, \hat{V}_z] = 0 \\ [\hat{J}_x, \hat{V}_y] &= -[\hat{J}_y, \hat{V}_x] = +i\hbar \hat{V}_z \\ [\hat{J}_y, \hat{V}_z] &= -[\hat{J}_z, \hat{V}_y] = +i\hbar \hat{V}_x \\ [\hat{J}_z, \hat{V}_x] &= -[\hat{J}_x, \hat{V}_z] = +i\hbar \hat{V}_y \end{aligned}$$

- $[\hat{J}_z, \hat{V}_{\pm}] = \pm \hbar \hat{V}_{\pm}$: Analog zu den Auf- und Absteigeoperatoren für den Gesamtdrehimpuls können wir auch äquivalente Operatoren \hat{V}_{\pm} für einen Vektoroperator definieren. Aufgrund des oberen Punktes kommutiert \hat{V}_{\pm} nur mit \hat{J}_z nicht:

$$[\hat{J}_z, \hat{V}_{\pm}] = [\hat{J}_z, \hat{V}_x \pm i\hat{V}_y] = i\hbar(\hat{V}_y \pm i\hat{V}_x) = \pm \hbar(\hat{V}_x \pm i\hat{V}_y) = \pm \hbar \hat{V}_{\pm}$$

- $[\hat{J}_{\pm}, \hat{V}_z] = \mp \hbar \hat{V}_{\pm}$: Wir können nun gleich für den Fall eines Kommutators zwischen \hat{V}_z und den Auf- und Absteiger \hat{J}_{\pm} für den Drehimpulsoperator argumentieren:

$$[\hat{J}_{\pm}, \hat{V}_z] = [\hat{J}_x \pm i\hat{J}_y, \hat{V}_z] = -i\hbar(\hat{V}_y \mp i\hat{V}_x) = \mp \hbar(\hat{V}_x \pm i\hat{V}_y) = \mp \hbar \hat{V}_{\pm}$$

Die definierende Gleichung für einen Vektoroperators kann also angeschrieben werden als:

$$[\hat{J}_i, \hat{V}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{V}_k \quad (3.21)$$

Ein Drehoperator $\hat{\mathbf{J}}$ führt somit zu einer Drehung des Vektoroperators $\hat{\mathbf{V}}$. Daraus folgt, dass Drehimpulsoperatoren ebenso Vektoroperatoren sind (siehe Kommutatorrelation $[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} \hat{J}_k$).

Wir haben in unserer Betrachtung gewöhnlicher Vektoren zwischen aktiver und passiver Rotation unterschieden, wobei bei der aktiven Drehung \mathcal{R} das System selbst und bei der passiven Drehung R_{ij} das Koordinatensystem rotiert wurde (beispielsweise $\mathbf{v}_i = R_{ij} \mathbf{v}_j$).

Ein Vektoroperator kann auch definiert werden als ein Operator, dessen Erwartungswerte sich unter aktiver Drehung der Zustände wie ein klassischer Vektor verhalten. Wir fordern also, dass durch die Drehung $\langle \alpha | \hat{V}_j | \alpha \rangle \rightarrow \hat{R}_{ij} \langle \alpha | \hat{V}_j | \alpha \rangle$ folgen muss. Zustände werden aktiv mit dem Drehoperator $\hat{\mathcal{R}}$ gedreht ($|\alpha\rangle \rightarrow \hat{\mathcal{R}} |\alpha\rangle$), woraus für die Rotation gilt:

$$\langle \alpha | \hat{V}_j | \alpha \rangle \xrightarrow{\text{rot.}} \langle \alpha | \hat{\mathcal{R}}^\dagger \hat{V}_j \hat{\mathcal{R}} | \alpha \rangle = \hat{R}_{ij} \langle \alpha | \hat{V}_j | \alpha \rangle$$

Man kann aus dieser Gleichung eine Beziehung für die Dreh- und Vektoroperatoren bezüglich der Rotation und der inversen Rotation ($\hat{R}_{ij}^{-1} = \hat{R}_{ji}$) extrahieren:

$$\hat{\mathcal{R}}^\dagger \hat{V}_i \hat{\mathcal{R}} = \hat{R}_{ij} \hat{V}_j \quad \text{und} \quad \hat{\mathcal{R}} \hat{V}_i \hat{\mathcal{R}}^\dagger = \hat{R}_{ji} \hat{V}_j \quad (3.22)$$

Es sei in allen Fällen, in welchen die Drehmatrix R_{ij} auftritt, zu beachten, dass hier die Einstein'sche Summenkonvention gilt und somit über den jeweilig doppelt-auftretenden Summenindex implizit summiert werden muss. Sowohl die Definition (3.21) als auch (3.22) sind äquivalente Beschreibungen für einen Vektoroperator.

Vertiefung: Motivation für definierende Gleichung eines Vektoroperators

Gehen wir davon aus, dass die Erwartungswerte eines Vektoroperators unter Drehungen wie klassische Vektoren transformieren, gilt nach (3.22) die Relation $\hat{\mathcal{R}}^\dagger \hat{V}_i \hat{\mathcal{R}} = \hat{R}_{ij} \hat{V}_j$. Wir können nun aktiven und passiven Rotationsoperator für eine infinitesimale Drehung mit ε um die z -Achse ausdrücken als:

$$\hat{\mathcal{R}}_z(\varepsilon) = \mathbb{1} - \frac{i\varepsilon}{\hbar} \hat{L}_z \quad \text{und} \quad \hat{R}_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & -\varepsilon & 0 \\ \varepsilon & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Es gilt durch $\varepsilon \ll 1$, dass in der Drehmatrix $\cos(\varepsilon) = 1 + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$ und $\sin(\varepsilon) = \varepsilon + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$ approximiert werden können. Berücksichtigen wir weiterhin nur lineare Abhängigkeiten von ε , folgt für (3.22):

$$\hat{\mathcal{R}}^\dagger \hat{V}_i \hat{\mathcal{R}} = \left[\mathbb{1} + \frac{i\varepsilon}{\hbar} \hat{L}_z \right] \hat{V}_i \left[\mathbb{1} - \frac{i\varepsilon}{\hbar} \hat{L}_z \right] = \hat{V}_i + \frac{i\varepsilon}{\hbar} [\hat{L}_z, \hat{V}_i] + \mathcal{O}(\varepsilon^2)$$

Setzen wir dies mit der rechten Seite von (3.22) gleich, folgen für sämtliche Komponenten $i = x, y, z$ des Vektoroperators:

$$\begin{aligned} \hat{V}_x + \frac{i\varepsilon}{\hbar} [\hat{L}_z, \hat{V}_x] &\stackrel{!}{=} \hat{V}_x - \varepsilon \hat{V}_y \implies [\hat{L}_z, \hat{V}_x] = i\hbar \hat{V}_y \\ \hat{V}_y + \frac{i\varepsilon}{\hbar} [\hat{L}_z, \hat{V}_y] &\stackrel{!}{=} \hat{V}_y + \varepsilon \hat{V}_x \implies [\hat{L}_z, \hat{V}_y] = -i\hbar \hat{V}_x \\ \hat{V}_z + \frac{i\varepsilon}{\hbar} [\hat{L}_z, \hat{V}_z] &\stackrel{!}{=} \hat{V}_z \implies [\hat{L}_z, \hat{V}_z] = 0 \end{aligned}$$

Nur wenn die Kommutatorrelation $[\hat{L}_i, \hat{V}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{V}_k$ (hier für $i = z$) gilt, ist unsere Gleichung erfüllt und aktive sowie passive Rotation führen zum selben Ergebnis. Wir können die obere Gleichung natürlich für beliebige Rotationen um die Achse \mathbf{u} verallgemeinern.

Vektoroperatoren in sphärischen Koordinaten Bis jetzt wurden Rotationen ausschließlich in kartesischen Koordinaten behandelt – nun soll der Übergang in die sphärische Koordinaten vorgenommen werden. Ein Vektoroperator \hat{V}_q^k soll in seiner Notation den Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ angepasst werden: Das l repräsentiert den Drehimpuls, k die tensorielle Stufe, während m die magnetische Quantenzahl ($m \in [-l, l]$) und q die sphärischen Komponenten ($q \in [-k, k]$) charakterisiert. Ebenso von den Kugelflächenfunktionen übernommen wird die *Condon-Shortley-Phase* $(-1)^m$ als Vorzeichenkonvention (eine äquivalente Beschreibung ohne die Condon-Shortley-Phase inkludiert jenen Faktor direkt in den assoziierten Legendre-Polynomen) um leichter mit den Auf- und Absteiger arbeiten zu können.

Wir definieren Vektoroperatoren in sphärischen Koordinaten in der folgenden, irreduziblen Form:

$$\hat{V}_0^1 = V_z \quad \text{und} \quad \hat{V}_{\pm 1}^1 = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} [\hat{V}_x \pm i\hat{V}_y] = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{V}_{\pm} \quad (3.23)$$

Diese Darstellung erinnert uns an die Drehimpulsoperatoren, mit welchen Multipletts zu einem j über die Leiteroperatoren \hat{J}_{\pm} und \hat{J}_z konstruiert wurden. Der Faktor $1/\sqrt{2}$ dient rein zur Normierung. Im Folgenden sollen nun verschiedene Kommutatorrelationen zwischen den Vektoroperatoren \hat{V}_q^1 in sphärischen Koordinaten und den Drehimpulsoperatoren zu $\hat{\mathbf{J}}$ definiert:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_z, \hat{V}_0^1] &= [\hat{J}_z, \hat{V}_z] = 0 \\ [\hat{J}_z, \hat{V}_{\pm 1}^1] &= \mp \frac{1}{\sqrt{2}} [\hat{J}_z, \hat{V}_x \pm i\hat{V}_y] = \mp \frac{i\hbar}{\sqrt{2}} (\hat{V}_y \mp i\hat{V}_x) = \pm \frac{\hbar}{\sqrt{2}} (\hat{V}_x \pm i\hat{V}_y) = \pm \hbar \hat{V}_{\pm 1}^1 \end{aligned}$$

Im Allgemeinen kann man so für den Kommutator zwischen \hat{J}_z und einem allgemeinen Vektoroperatoren in sphärischen Koordinaten schreiben:

$$[\hat{J}_z, \hat{V}_q^1] = \hbar q \hat{V}_q^1 \quad (3.24)$$

Verwenden wir den Auf- und Absteigeoperator des Drehimpulses, können wir zunächst für den Vektoroperator \hat{V}_q^1 schreiben (wobei diese konkrete Form im nächsten Abschnitt motiviert wird):

$$[\hat{J}_{\pm}, \hat{V}_q^1] = \hbar \sqrt{2 - q(q \pm 1)} \hat{V}_{q \pm 1}^1 \quad (3.25)$$

3.5.3 Tensoroperatoren

Es wird ein tensorieller Operator \hat{T}_q^k der Stufe $k \in \mathbb{N}$ mit $q \in [-k, k]$ definiert, wobei wir analog zum vorhergegangenen Abschnitt den Tensoroperator in sphärischen Koordinaten darstellen. Die Kommutatorrelationen der (sphärischen) Vektoroperatoren aus (3.24) und (3.25) können für einen Tensoroperator einer beliebigen Stufe k verallgemeinert werden zu:

$$[\hat{J}_z, \hat{T}_q^k] = \hbar q \hat{T}_q^k \quad (3.26)$$

Im Falle des Kommutators zwischen Auf- beziehungsweise Absteigern und einem allgemeinen Tensoroperator der Stufe k muss im Vergleich zum Vektoroperator (Operator der Stufe $k = 1$) die tensorielle Stufe für verallgemeinert werden:

$$[\hat{J}_{\pm}, \hat{T}_q^k] = \hbar \sqrt{k(k+1) - q(q \pm 1)} \hat{T}_{q \pm 1}^k \quad (3.27)$$

Reduzible und irreduzible Tensoroperatoren \hat{T}_q^k werden können als *reduzible* und *irreduzible* Tensoroperatoren charakterisiert werden. Irreduzibel bedeutet an dieser Stelle, dass eine Rotation von $\hat{\mathbf{V}}$ eine Linearkombination von \hat{V}_x , \hat{V}_y und \hat{V}_z erzeugt, wobei V_i die Basisvektoren eines dreidimensionalen Vektorraums sind. Existiert ein Unterraum, welcher invariant gegenüber einer Rotation ist, spricht man von einer irreduziblen Darstellung, ist das Gegenteil der Fall von einer reduzierbaren. Anders ausgedrückt, lässt sich ein (Tensor-)Operator zerlegen, wobei dessen Bestandteile unterschiedlich unter Drehungen transformieren, ist jener Operator reduzibel. Beispielsweise sind skalare Operatoren \hat{S} inhärent irreduzible Operatoren, da hier schon der Operator selbst invariant unter Drehungen ist. Ohne explizit einen Beweis zu führen können wir auch behaupten, dass vektorielle Operatoren $\hat{\mathbf{V}}$ irreduzible Operatoren sind, wohingegen ein Tensoroperator im Allgemeinen einen reduziblen Operator darstellt.

Dies ist leicht zu zeigen: Gehen wir von einem kartesischen Tensoroperator \hat{T}_{ij} aus, welcher sich aus dem dyadischen Produkt zweier Vektoroperatoren $\hat{\mathbf{V}}$ und $\hat{\mathbf{W}}$ zusammensetzt: $\hat{T}_{ij} = \hat{V}_i \hat{W}_j$, wodurch sich die Zahl der unabhängigen Komponenten von \hat{T}_{ij} auf $3 \otimes 3 = 9$ beläuft. Als ein kartesischer Tensoroperator können wir \hat{T}_{ij} folgendermaßen in Matrixdarstellung anschreiben:

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} \hat{T}_{11} & \hat{T}_{12} & \hat{T}_{13} \\ \hat{T}_{21} & \hat{T}_{22} & \hat{T}_{23} \\ \hat{T}_{31} & \hat{T}_{32} & \hat{T}_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{V}_1 \hat{W}_1 & \hat{V}_2 \hat{W}_1 & \hat{V}_3 \hat{W}_1 \\ \hat{V}_1 \hat{W}_2 & \hat{V}_2 \hat{W}_2 & \hat{V}_3 \hat{W}_2 \\ \hat{V}_1 \hat{W}_3 & \hat{V}_2 \hat{W}_3 & \hat{V}_3 \hat{W}_3 \end{pmatrix}$$

Handelt es sich bei \hat{T}_{ij} um einen irreduziblen Tensor? Schnell wird klar wird, dass \hat{T}_{ij} einen reduziblen Tensor darstellt, da einer Zerlegung des Tensoroperators auf Objekte führt, welche unterschiedliches Transformationsverhalten aufweisen:

$$\hat{T}_{ij} = \hat{V}_i \hat{W}_j = \underbrace{\frac{1}{3} \delta_{ij} \hat{V}_k \hat{W}_k}_{\hat{T}^0} + \underbrace{\frac{1}{2} (\hat{V}_i \hat{W}_j - \hat{V}_j \hat{W}_i)}_{\hat{T}^1} + \underbrace{\frac{1}{2} (\hat{V}_i \hat{W}_j + \hat{V}_j \hat{W}_i) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \hat{V}_k \hat{W}_k}_{\hat{T}^2}$$

Der erste Term \hat{T}^0 entspricht der Spurbildung über den Tensoroperator (beziehungsweise dem Skalarprodukt der Vektoroperatoren), woraus sich eine skalare Größe ergibt, welche *per definitionem* unter Drehungen unverändert bleibt:

$$\hat{T}^0 = \text{Tr}\{\hat{T}_{ij}\} = \hat{V}_1 \hat{W}_1 + \hat{V}_2 \hat{W}_2 + \hat{V}_3 \hat{W}_3 = \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{W}}$$

Der zweite Term \hat{T}^1 kann als ein vektorieller Operator interpretiert werden, welcher den antisymmetrischen Anteil der Matrix charakterisiert. In dieser Form kann \hat{T}^1 auch als das Kreuzprodukt zwischen $\hat{\mathbf{V}}$ und $\hat{\mathbf{W}}$ angegeben werden, wodurch gilt:

$$\hat{T}^1 = \begin{pmatrix} \hat{V}_2 \hat{W}_3 - \hat{V}_3 \hat{W}_2 \\ \hat{V}_3 \hat{W}_1 - \hat{V}_1 \hat{W}_3 \\ \hat{V}_1 \hat{W}_2 - \hat{V}_2 \hat{W}_1 \end{pmatrix} = \varepsilon_{ijk} \hat{V}_i \hat{W}_j = \hat{\mathbf{V}} \times \hat{\mathbf{W}}$$

Der dritte Term \hat{T}^2 beschreibt den spurlosen, symmetrischen Anteil des ursprünglichen Tensoroperators:

$$\hat{T}^2 = \frac{1}{2} [\hat{T}_{ij} + \hat{T}_{ji}] - \frac{1}{3} \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{W}}$$

Die Spurlosigkeit des symmetrischen Anteils folgt daraus, dass wir die Spur bereits in \hat{T}^0 berücksichtigen; das Fehlen der Spur zwingt jeweils immer ein Diagonalelement die beiden anderen zu kompensieren, wodurch wir eine unabhängige Komponente der eigentlichen 6 symmetrischen Elemente verlieren. Der reduzible, 9-dimensionale Tensoroperator \hat{T}_{ij} konnte somit reduziert werden auf die irreduziblen Tensoroperatoren mit den respektiven Dimension 1, 3 und 5 (was den Multiplizitäten der Drehimpulsobjekten mit $l = 0, 1, 2$ entspricht). Es gilt konsistenterweise $1 \oplus 3 \oplus 5 = 3 \otimes 3 = 9$.

Beispiel: Multipolentwicklung des Ortsoperators

Soll die Intensität von Strahlungsübergängen innerhalb eines Atoms berechnet werden, eignet sich in den meisten Fällen die Auswertung der Matrixelemente für den Dipoloperator $\hat{\mathbf{d}}$; weniger wahrscheinlich sind Quadrupolübergänge, wofür respektive die Matrixelemente für den Quadrupoloperator $\hat{\mathbf{Q}}$ bestimmt werden. Der Dipoloperator $\hat{\mathbf{d}}$ kann mittels des Ortsoperators und der Ladungen q_i dargestellt werden als:

$$\hat{\mathbf{d}} = \sum_i q_i \hat{\mathbf{r}}_i$$

Über die Darstellung der Vektoroperatoren in sphärischen Koordinaten kann man für den kartesischen Vektoroperator $\hat{\mathbf{r}}$ schreiben:

$$\hat{r}_0^1 = \hat{z} \quad \text{und} \quad \hat{r}_{\pm 1}^1 = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} [\hat{x} \pm i\hat{y}]$$

Diese Darstellung erinnert uns an die Definition der Kugelflächenfunktionen für $l = 1$, welche folgendermaßen lautet:

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\vartheta) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} \quad \text{und} \quad Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\vartheta) e^{\pm i\varphi} = \mp \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x \pm iy}{r\sqrt{2}}$$

Es lassen sich die Komponenten \hat{r}_0^1 und $\hat{r}_{\pm 1}^1$ somit auch über die Kugelflächenfunktionen ausdrücken als:

$$\hat{r}_0^1 = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0 \quad \text{und} \quad \hat{r}_{\pm 1}^1 = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^{\pm 1}$$

Auf analoge Weise kann man für das Quadrupolmoment vorgehen, welches als ein Tensoroperator der Stufe $k = 2$ ausgedrückt werden kann. Im Spezialfall für $q = 0$ erhält man das Quadrupolmoment der Elektrostatik:

$$\hat{r}_0^2 = \frac{1}{2} (3\hat{z}^2 - \hat{r}^2) = r^2 \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_2^0$$

Ein Vorteil dieser Darstellung ist, dass nun die Matrixelemente von Kugelflächenfunktionen berechnet werden können (sämtliche r^n -Terme müssen dennoch mit den Radialwellenfunktionen integriert werden); Integrationen dieser Art (also drei Kugelflächenfunktionen innerhalb eines Integrals) heißen *Gaunt-Koeffizienten* und sind proportional zu Glebsch-Gordan-Koeffizienten, welcher wiederum leicht in Tabellenwerken nachgeschlagen werden können. Dies ist äquivalent zur Berechnung über das Wigner-Eckart-Theorem, in welchen das reduzierte Matrixelement über (3.34) bestimmt werden kann. Durch die Anwendung der Glebsch-Gordan-Koeffizienten ist nun vor allem die Identifikation verbotener Übergänge im Falle verschwindender Koeffizienten trivial.

Tensoroperatoren unter Drehungen Während sich die Komponenten eines Vektoroperators $\hat{\mathbf{V}}$ bei Drehungen nach (3.22) verhalten wie $\hat{\mathcal{R}} \hat{V}_i \hat{\mathcal{R}}^\dagger = \hat{R}_{ji} \hat{V}_j$, kann man für die kartesischen Komponenten von Tensoroperatoren \hat{T}_{ij} die folgende Beziehung finden:

$$\hat{\mathcal{R}} \hat{T}_{ij} \hat{\mathcal{R}}^\dagger = \hat{R}_{i'i} \hat{R}_{j'j} \hat{T}_{i'j'} \quad (3.28)$$

$\hat{T}_{i'j'}$ sind die kartesischen Komponenten eines reduziblen Tensoroperators \hat{T}_{ij} – wechseln wir zu sphärischen Koordinaten, kann ein Tensoroperator irreduzibel angeschrieben werden. Durch den Koordinatenwechsel ändert sich auch das Transformationsverhalten eines Tensoroperators unter

Rotationen; wir finden eine analoge Methodik wie bei den Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$:

$$|lm\rangle' = \hat{\mathcal{R}} |lm\rangle = \sum_{m'} |lm'\rangle \langle lm'|\mathcal{R}|lm\rangle = \sum_{m'} D_{m'm}^{(l)} |lm'\rangle \quad (3.29)$$

Eine Drehung im Eigensystem der Kugelflächenfunktionen lässt sich allerdings durch die Wigner-Rotationsmatrix $D_{m'm}^{(l)}$ aus (3.14) darstellen. Soll nun ein sphärischer Tensoroperator \hat{T}_q^k rotiert werden, finden wir nach gleicher Argumentation wie in (3.28) und (3.29):

$$\hat{\mathcal{R}} \hat{T}_q^k \hat{\mathcal{R}}^\dagger = \sum_{q'=-k}^k D_{q'q}^{(k)} \hat{T}_{q'}^k \quad (3.30)$$

Es gelten $m \in [-l, l]$ und $q \in [-k, k]$, wobei $k \in \mathbb{N}$ gilt, da es sich bei der Transformation um eine Rotation um 2π handelt. Mithilfe der (3.30) können sämtliche fundamentalen Kommutatorrelationen (3.26) und (3.27) abgeleitet werden.

Kommutatorrelationen von Tensoroperatoren Gehen wir aus von einer Drehung um eine beliebige Achse \hat{u} , können wir nach (3.5) den Rotationsoperator um einen infinitesimalen Winkel ε angeben als:

$$\hat{\mathcal{R}}_u(\varepsilon) = \mathbb{1} - \frac{i\varepsilon}{\hbar} (\hat{u} \cdot \hat{\mathbf{J}})$$

Die linke Seite der definierenden Gleichung der Tensoroperatoren (3.30) kann somit wiedergegeben werden als:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{R}}_z(\varepsilon) \hat{T}_q^k \hat{\mathcal{R}}_z(\varepsilon) &\approx \left(\mathbb{1} - i \frac{\varepsilon}{\hbar} \hat{u} \cdot \hat{\mathbf{J}} \right) \hat{T}_q^k \left(\mathbb{1} + i \frac{\varepsilon}{\hbar} \hat{u} \cdot \hat{\mathbf{J}} \right) = \\ &= \hat{T}_q^k + i \frac{\varepsilon}{\hbar} \hat{T}_q^k \hat{u} \cdot \hat{\mathbf{J}} - i \frac{\varepsilon}{\hbar} \hat{u} \cdot \hat{\mathbf{J}} \hat{T}_q^k + \mathcal{O}(\varepsilon^2) = \\ &= \hat{T}_q^k - i \frac{\varepsilon}{\hbar} [\hat{u} \cdot \hat{\mathbf{J}}, \hat{T}_q^k] \end{aligned}$$

Da wir nur infinitesimale Winkel ε betrachten, können Terme höherer Ordnung vernachlässigt werden. Die rechte Seite von (3.30) bedient sich derselben Darstellung des Rotationsoperator und beläuft sich auf:

$$\sum_{q'} D_{q'q}^{(k)} \hat{T}_{q'}^k \stackrel{(3.14)}{\approx} \sum_{q'} \langle jq' | \left(\mathbb{1} - i \frac{\varepsilon}{\hbar} \hat{u} \cdot \hat{\mathbf{J}} \right) | jq \rangle \hat{T}_{q'}^k = \hat{T}_q^k - i \frac{\varepsilon}{\hbar} \sum_{q'} \langle jq' | \hat{u} \cdot \hat{\mathbf{J}} | jq \rangle \hat{T}_{q'}^k$$

Gleichsetzen der beiden Ergebnisse liefert eine Kommutatorrelation, welche für Rotationen um allgemeine Richtung gültig ist

$$[\hat{u} \cdot \hat{\mathbf{J}}, \hat{T}_q^k] = \sum_{q'} \langle jq' | \hat{u} \cdot \hat{\mathbf{J}} | jq \rangle \hat{T}_{q'}^k \quad (3.31)$$

An dieser Stelle wird somit verständlich, wieso der Kommutator zwischen \hat{J}_z und $\hat{T}_{q'}^k$ aus (3.26) seine Form hat. Setzen wir für $\hat{u} = \hat{z}$ finden wir:

$$[\hat{J}_z, \hat{T}_q^k] = \sum_{q'} \langle jq' | \hat{J}_z | jq \rangle \hat{T}_{q'}^k = \hbar q \hat{T}_q^k \quad \square$$

Gleiches gilt auch für den Auf- und Absteigeoperator aus (3.27), welcher sich aus der Summe der Kommutatoren mit \hat{J}_x und \hat{J}_y zusammensetzt. Wir können in analoger Form unter Verwendung von (3.17) ableiten:

$$[\hat{J}_\pm, \hat{T}_q^k] = \sum_{q'} \langle jq' | \hat{J}_\pm | jq \rangle \hat{T}_{q'}^k = \hbar \sqrt{k(k+1) - q(q \pm 1)} \hat{T}_{q \pm 1}^k \quad \square$$

Die Erhöhung beziehungsweise Senkung von q in $\hat{T}_{q \pm 1}^k$ wird durch das Matrixelement von \hat{J}_\pm erzwungen, welches nur nicht verschwindet wenn $q' = q \pm 1$ gilt.

3.5.4 Wigner-Eckart-Theorem

Ist es notwendig, Matrixelemente beliebiger (Tensor-)Operatoren in der Drehimpuls-Eigenbasis $\{|jm\rangle\}$ zu berechnen, stellt sich eine explizite Auswertung meist als recht aufwendig heraus. Es bietet sich jedoch an, dass *Wigner-Eckart-Theorem* anzuwenden. Formal lässt sich dieses anschreiben als:

$$\langle \alpha' j' m' | \hat{T}_q^k | \alpha j m \rangle = \langle j, m; k, q | j, k, j', m' \rangle \langle \alpha' j' || \hat{T}^k || \alpha j \rangle \quad (3.32)$$

α ist eine Quantenzahl, welche stellvertretend für sämtliche, vom Drehimpuls unabhängige Quantenzahlen angeführt wird (beispielsweise die Hauptquantenzahl n). Der Term $\langle j' m'; kq | jm \rangle$ stellt die *Glebsch-Gordan-Koeffizienten* dar, während $\langle \cdot || \cdot || \cdot \rangle$ ein reduziertes Matrixelement symbolisiert. Das reduzierte Matrixelement ist unabhängig von der magnetischen Quantenzahl m und m' beziehungsweise q (also der Orientierung des Systems) und beschreibt den Einfluss des jeweiligen (Tensor-)Operators. Eben darin liegt der Vorteil des Wigner-Eckart-Theorems, da sämtliche Matrixelemente durch die Glebsch-Gordan-Koeffizienten über m , m' und q verbunden sind und nur die Auswertung eines einzelnen Matrixelement zu beliebigen m , m' und q notwendig ist. Die Glebsch-Gordan-Koeffizienten können in Tabellenwerken nachgeschlagen werden und dienen singular als Proportionalitätsfaktor. Die Berechnung selbst eines einzelnen Matrixelement kann sich jedoch abhängig von der Problemstellung jedoch ebenso als insbesondere komplex herausstellen – ist jedoch einmal das reduzierte Matrixelement bekannt, ist die Berechnung sämtlicher anderen Matrixelemente trivial.

Die Glebsch-Gordan-Koeffizienten folgen aus der Darstellung eines ungekoppelten Drehimpuls-Zustandes $\{j, m; k, q\}$ in der Basis eines gekoppelten Drehimpuls-Zustandes $\{j, k, j', m'\}$. Die Drehimpulse stehen über die folgenden Beziehungen miteinander in Verbindung:

$$\langle j, m; k, q | j, k, j', m' \rangle \implies \begin{cases} |j - k| \leq j' \leq j + k \\ m' = m + q \end{cases} \quad (3.33)$$

Sind jene Relationen nicht erfüllt, beläuft sich der Glebsch-Gordan-Koeffizient auf Null. Tatsächlich kann die Regel $m' = m + q$ auch aus der Kommutatorrelation (3.26) ohne Verwendung des Wigner-Eckart-Theorems abgeleitet werden:

$$\begin{aligned} 0 &= \langle j' m' | 0 | j m \rangle \stackrel{(3.26)}{=} \\ &= \langle j' m' | [\hat{J}_z, \hat{T}_q^k] - \hbar q \hat{T}_q^k | j m \rangle = \\ &= \langle j' m' | \hat{J}_z \hat{T}_q^k - \hat{T}_q^k \hat{J}_z - \hbar q \hat{T}_q^k | j m \rangle = \\ &= \langle j' m' | \hbar(m' - m - q) \hat{T}_q^k | j m \rangle \end{aligned}$$

Jene Beziehung zwischen m , m' und q entspricht genau jeder der Glebsch-Gordan-Koeffizienten! Die Bedingungen in (3.33) eröffnet hervorragende Möglichkeiten, Auswahlregeln für Übergangsmatrixelemente schnell und einfach zu berechnen.

Beispiel: Auswahlregeln für Tensoroperatoren

Die Berechnung eines reduzierten Matrixelements soll nun mithilfe des Wigner-Eckart-Theorems anhand zweier konkreter Fälle für bestimmte Werte von m , m' und q durchgeführt werden.

- $k = 0, q = 0$: Es handelt sich hierbei um einen skalaren Operator $\hat{S} = \hat{T}_0^0$, für welchen die folgenden Matrixelemente bestimmt werden können:

$$\begin{aligned} \langle \alpha j' m' | \hat{T}_0^0 | \alpha j m \rangle &= \langle j, m; 0, 0 | j, 0, j', m' \rangle \langle \alpha' j' || \hat{T}_0^0 || \alpha j \rangle = | \langle jm | j' m' \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \\ &= \langle \alpha' j || \hat{T}_0^0 || \alpha j \rangle \end{aligned}$$

- $k \neq 0, q \neq 0$: Aus der Dreiecksungleichung der Drehimpulsaddition folgen die Beziehungen aus (3.33). Es gilt im Falle einer Kugelflächenfunktion als Tensoroperator:

$$\langle \alpha j' m' | \hat{Y}_q^k | \alpha' j m \rangle = \delta_{\alpha \alpha'} \langle j, m; k, q | j, k, j', m' \rangle \langle j' || \hat{Y}^k || j \rangle$$

Für das reduzierte Matrixelement $\langle j' || \hat{Y}^k || j \rangle$ gilt die allgemeine Relation:

$$\langle j' || \hat{Y}^k || j \rangle = \langle j, 0; k, 0 | j, k, j, 0 \rangle \left[\frac{(2j' + 1)(2k + 1)}{2j + 1} \right]^{1/2} \quad (3.34)$$

Vertiefung: Beweis des Wigner-Eckart-Theorems

Bevor wir zum allgemeinen Beweis des Wigner-Eckart-Theorems kommen, müssen wir zuerst eine rekursive Darstellung der Glebsch-Gordan-Koeffizienten zeigen. Dabei gehen wir von allgemeinen Drehimpulszuständen $\mathbf{j} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$ aus, auf welche nun ein Leiteroperator sowohl in der Produkt- als auch in der gekoppelten Basis wirken soll:

$$\begin{aligned} \hat{J}_{\mp} |j_1, j_2, j, m\rangle &= (\hat{J}_{1,\mp} + \hat{J}_{2,\mp}) |j_1, j_2, j, m\rangle = \\ &= (\hat{J}_{1,\mp} + \hat{J}_{2,\mp}) \sum_{m'_1, m'_2} \langle j_1, m'_1; j_2, m'_2 | j_1, j_2, j, m \rangle |j_1, m'_1; j_2, m'_2\rangle \end{aligned}$$

Die Wirkung der Auf- und Absteiger wird auf $\langle j_1, m_1; j_2, m_2 |$ projiziert, wodurch die Summe kollabiert und $m'_i = m_i \pm 1$ sowie $m'_j = m_j$ folgt. Wir finden somit:

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

\hbar wurde hier bereits gekürzt. Um obere Gleichung etwas übersichtlicher zu gestalten ersetzen wir die Glebsch-Gordan-Koeffizienten durch $A_{m_1, m_2}^{j, m}$:

$$\begin{aligned} \sqrt{j(j+1) - m(m \mp 1)} A_{m_1, m_2}^{j, m \mp 1} &= \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1 \pm 1)} A_{m_1 \pm 1, m_2}^{j, m} + \\ &\sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2 \pm 1)} A_{m_1, m_2 \pm 1}^{j, m} \end{aligned} \quad (3.35)$$

Aus (3.27) kennen wir die Kommutatorbeziehung zwischen \hat{J}_{\pm} und T_q^k , welche im folgenden zur Auswertung des Matrixelementes T_q^k genutzt werden soll:

$$\begin{aligned} \langle \alpha' j' m' | [\hat{J}_{\pm}, T_q^k] | \alpha j m \rangle &= \hbar \sqrt{k(k+1) - q(q \pm 1)} \langle \alpha' j' m' | \hat{T}_{q \pm 1}^k | \alpha j m \rangle = \\ &= \langle \alpha' j' m' | \hat{J}_{\pm} T_q^k - T_q^k \hat{J}_{\pm} | \alpha j m \rangle \end{aligned}$$

Schreiben wir den Kommutator explizit aus und lassen die Leiteroperatoren direkt auf die Kugelflächenfunktionen wirken, ergibt sich nach einer simplen Umformung:

$$\begin{aligned} \sqrt{j'(j'+1) - m'(m' \mp 1)} \langle \alpha' j' m' \mp 1 | \hat{T}_q^k | \alpha j m \rangle &= \\ &= \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \langle \alpha' j' m' | \hat{T}_q^k | \alpha j m + 1 \rangle + \\ &+ \sqrt{k(k+1) - q(q \pm 1)} \langle \alpha' j' m' | \hat{T}_{q \pm 1}^k | \alpha j m \rangle \end{aligned}$$

Erneut können wir jenen mehr oder minder unübersichtlichen Ausdruck abkürzen, wobei wir diesmal die Matrixelemente von T_q^k mit $B_{m',m}^{k,q}$ ersetzen:

$$\sqrt{j'(j'+1) - m'(m' \mp 1)} B_{m' \pm 1, m}^{k,q} = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} B_{m', m \pm 1}^{k,q} + \sqrt{k(k+1) - q(q \pm 1)} B_{m', m}^{k,q \pm 1} \quad (3.36)$$

Betrachten wir nun sowohl (3.35) als auch (3.36) bemerken wir, dass sich die Wurzelausdrücke in beiden Fällen gleichen (wir substituieren $j \rightarrow j'$, $m \rightarrow m'$, $j_1 \rightarrow j$, $m_1 \rightarrow m$, $j_2 \rightarrow k$ und $m_2 \rightarrow q$); nur die Glebsch-Gordan-Koeffizienten beziehungsweise die Matrixelemente des Tensoroperators unterscheiden sich. Beiden Gleichungen können in einer ähnlichen Struktur angegeben werden, welche im folgenden dargestellt wird:

$$\sum_j c_{ij} A_j = \sum_j c_{ij} B_j = 0 \implies A_j = \text{const.} \cdot B_j$$

Aus der Bildung des Verhältnisses beider Gleichungen sehen wir, dass wir den gleichen Ausdruck nicht mehr benötigen und die Glebsch-Gordan-Koeffizienten (A_j) über eine Konstante mit den Matrixelementen (B_j) zusammenhängen. Jenen Konstante muss nun auch von m , m' und q unabhängig sein und wird mit dem reduzierten Matrixelement assoziiert. Mit einer erneuten Substitution einer beliebigen Variable $\zeta \pm 1 \rightarrow \zeta$ zeigen wir die konkrete Form des Wigner-Eckart-Theorems:

$$\langle \alpha' j' m' | \hat{T}_q^k | \alpha j m \rangle = \text{const.} \cdot \langle j, m; k, q | j, k, j', m' \rangle$$

3.6 Paritätstransformation

In den vorhergegangenen Abschnitten haben wir uns ausschließlich mit kontinuierlichen Symmetrien (beispielsweise Translation, Rotation, ...) beschäftigt – nun wollen wir übergehen zu den diskreten Symmetrien. Im Gegensatz zu den kontinuierlichen Symmetrie-Transformationen lässt sich hier keine exponentielle Darstellung von \hat{U} finden (es ist also keine Taylor-Entwicklung um $\mathbb{1}$ möglich) und es existiert kein reeller, kontinuierlicher Parameter α .

Beginnen wir mit der *Paritätstransformation* oder der *Raumspiegelung*, welche wir durch den Operator $\hat{\Pi}$ charakterisieren werden. Unter einer Paritätstransformation versteht man eine Raumspiegelung um einen Punkt, bei welcher ein Objekt seine Form behält (die Spiegelung an einer Ebene würde zu einem neuen, gespiegelten Objekt führen). Eine Paritätstransformation ist also zwangsläufig eine Operation, welche auf die Koordinaten eines Zustandes wirkt!

Wir definieren den Paritätsoperator $\hat{\Pi}$ durch seine Wirkung auf einen Zustand aus dem Ortsraum $|\mathbf{r}\rangle$, wobei die folgende Relation gilt:

$$\hat{\Pi} |\mathbf{r}\rangle = |-\mathbf{r}\rangle \quad (3.37)$$

Eigentlich müsste hier noch ein Phasenfaktor $e^{i\delta}$ inkludiert werden; üblicherweise wird dieser jedoch direkt auf $e^{i\delta} = 1$ gesetzt. Ein Matrixelemente von $\hat{\Pi}$ ergibt somit zwangsläufig $\langle \mathbf{r} | \hat{\Pi} | \mathbf{r}' \rangle = \langle \mathbf{r} | -\mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}')$. Lässt man den Paritätsoperator auf eine Wellenfunktion $|\psi\rangle$ wirken folgt:

$$\begin{aligned} \hat{\Pi} |\psi\rangle &= \hat{\Pi} \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r} | \psi \rangle = \\ &= \int d\mathbf{r} \hat{\Pi} |\mathbf{r}\rangle \psi(\mathbf{r}) \stackrel{(3.37)}{=} \\ &= \int d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) |-\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r} = -\mathbf{r}' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= (-1)^2 \int d\mathbf{r}' \psi(-\mathbf{r}') |\mathbf{r}'\rangle = \\
 &= \int d\mathbf{r}' \psi(-\mathbf{r}') |\mathbf{r}'\rangle
 \end{aligned} \tag{3.38}$$

Ein zusätzlicher Faktor (-1) ergibt sich aus der Vertauschung der Integrationsgrenzen, welche nach der Substitution $\mathbf{r} = -\mathbf{r}'$ wieder in die ursprüngliche Reihenfolge gebracht werden müssen. Die Darstellung von $\hat{\Pi}|\psi\rangle$ im Ortsraum führt nun zu der Beziehung:

$$\psi(\mathbf{r}') = \hat{\Pi}\psi(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \hat{\Pi} | \psi \rangle = \int d\mathbf{r}' \psi(-\mathbf{r}') \langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \int d\mathbf{r}' \psi(-\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \psi(-\mathbf{r}) \tag{3.39}$$

Wirkt $\hat{\Pi}$ also auf einen beliebigen Zustand in einer Darstellung im Ortsraum, kommt es zu einer Inversion der Raumkoordinaten ($\mathbf{r}' \rightarrow -\mathbf{r}$).

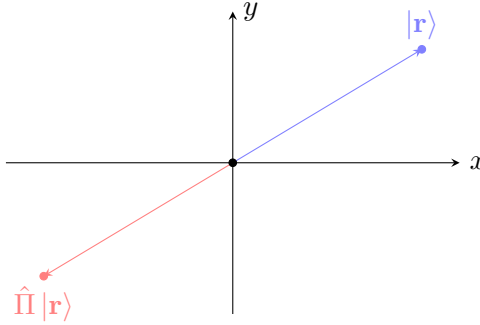


Abb. 11: Grafische Anwendung des Paritätsoperator $\hat{\Pi}$ auf einen Ortszustand $|\mathbf{r}\rangle$.

3.6.1 Eigenschaften des Paritätsoperators

Ausgehend von der definierenden Gleichung (3.38) können wir für den Paritätsoperator $\hat{\Pi}$ eine Reihe von Eigenschaften ableiten:

- **Quadratischer Paritätsoperator:** Wendet man den Paritätsoperator zweimal auf einen Zustand des Ortsraumes an, ergibt sich:

$$\hat{\Pi}\hat{\Pi}|\mathbf{r}\rangle = \hat{\Pi}|\mathbf{-r}\rangle = |\mathbf{r}\rangle$$

Man erhält somit die Beziehung $\hat{\Pi}^2 = 1$; eine doppelte Anwendung des Paritätsoperators führt also zu keiner Änderung der Ortskoordinaten.

- **Inversion:** Es spielt keine Rolle, ob man ein Objekt in die einer Paritätstransformation $\hat{\Pi}$ oder einer inversen Paritätstransformation $\hat{\Pi}^{-1}$ unterliegt – es kommt in beiden Fällen zu einer Raumspiegelung der Ortskoordinaten. Es folgt:

$$\hat{\Pi} = \hat{\Pi}^{-1}$$

- **Hermitezität und Unitarität:** Der Paritätsoperator ist hermitesch und wirkt somit nach links auf die gleiche Weise, was aus der Eigenschaft der Delta-Funktion $\delta(-\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r})$ und $\langle \mathbf{r} | \hat{\Pi} | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}')$ abgeleitet werden kann:

$$\langle \mathbf{r} | \hat{\Pi} | \mathbf{r}' \rangle^\dagger = \langle \mathbf{r}' | \hat{\Pi}^\dagger | \mathbf{r} \rangle = \langle \mathbf{-r}' | \mathbf{r} \rangle = \delta(-\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}')$$

Es gilt also $\hat{\Pi} = \hat{\Pi}^\dagger$. Man kann mithilfe der Hermitizität auch die Wirkung von $\hat{\Pi}$ auf eine Wellenfunktion im Ortszustand bestimmen, ohne (3.38) zu verwenden: $\langle \mathbf{r} | \hat{\Pi} | \psi \rangle = \langle \mathbf{-r} | \psi \rangle = \psi(-\mathbf{r})$. Mit der Inversions-Eigenschaft folgt, dass $\hat{\Pi}$ ein unitärer Operator sein muss:

$$\hat{\Pi} = \hat{\Pi}^\dagger = \hat{\Pi}^{-1} \tag{3.40}$$

- **Eigenwerte:** Mit einem Eigenzustand $|\varphi_\pi\rangle$ des Paritätsoperators $\hat{\Pi}$ kann die Eigenwertgleichung $\hat{\Pi}|\varphi_\pi\rangle = p_\pi|\varphi_\pi\rangle$ definiert werden. Die Eigenwerte p_π können bestimmt werden durch:

$$|\varphi_\pi\rangle = \hat{\Pi}\hat{\Pi}|\varphi_\pi\rangle = \hat{\Pi}p_\pi|\varphi_\pi\rangle = p_\pi\hat{\Pi}|\varphi_\pi\rangle = p_\pi^2|\varphi_\pi\rangle$$

Daraus folgt, dass $p_\pi^2 = 1$ und somit $p_\pi = \pm 1$ sein muss. Abhängig vom Vorzeichen des Eigenzustand des Paritätsoperators sprechen wir entweder von einem geraden (symmetrischen) oder ungeraden (antisymmetrischen) Zustand:

$$\hat{\Pi}|\varphi_\pi\rangle = \begin{cases} +|\varphi_\pi\rangle & (\text{symmetrisch}) \\ -|\varphi_\pi\rangle & (\text{antisymmetrisch}) \end{cases} \quad (3.41)$$

Finden wir beliebige Operatoren \hat{A} welche mit $\hat{\Pi}$ kommutieren bedeutet dies, dass jener \hat{A} und der $\hat{\Pi}$ ein gemeinsames Eigensystem haben müssen. Eigenzustände von \hat{A} müssen daher dieselben Symmetrieeigenschaften tragen, welche für den Paritätsoperator in (3.41) gelten.

- **Projektoren:** Es sollen zwei Projektoren \hat{P}_\pm definiert werden, welche einen Zustand auf den geraden beziehungsweise ungeraden Unterraum projizieren:

$$\hat{P}_\pm = \frac{1}{2}(\mathbb{1} \pm \hat{\Pi}) \quad (3.42)$$

Als ein Projektor muss \hat{P}_\pm idempotent zu sein. Im Falle von \hat{P}_\pm^2 kann dies leicht bewiesen werden (und auch auf \hat{P}_\pm^N verallgemeinert werden):

$$\hat{P}_\pm^2 = \frac{1}{4}(\mathbb{1} \pm \hat{\Pi})(\mathbb{1} \pm \hat{\Pi}) = \frac{1}{4}(\mathbb{1} + \hat{\Pi}^2 \pm 2\hat{\Pi}) = \frac{1}{4}(2\mathbb{1} \pm 2\hat{\Pi}) = \hat{P}_\pm \quad \square$$

Projiziert man einen Zustand zuerst in einen Unterraum und dann in den jeweils anderen, erkennt man:

$$\hat{P}_\pm\hat{P}_\mp = \frac{1}{4}(\mathbb{1} \pm \hat{\Pi})(\mathbb{1} \mp \hat{\Pi}) = \frac{1}{4}(\mathbb{1} - \hat{\Pi}^2 \mp \hat{\Pi} \pm \hat{\Pi}) = \frac{1}{4}(\mathbb{1} - \mathbb{1}) = 0$$

Der symmetrische und der antisymmetrische Unterraum enthalten keinen Anteil des jeweils anderen und sind dadurch zueinander *orthogonal*. Zudem ergänzen sich der symmetrische und antisymmetrische Unterraum und sind dementsprechend *komplementär*:

$$\hat{P}_\pm + \hat{P}_\mp = \frac{1}{2}(2\mathbb{1} \pm \hat{\Pi} \mp \hat{\Pi}) = \mathbb{1}$$

3.6.2 Parität von Zuständen und Operatoren

Mithilfe des Paritätsoperators und dem dazugehörigen Projektor kann nun auch die Parität von Zuständen sowie auch Operatoren untersucht werden. Wirkt der Projektor \hat{P}_\pm in den symmetrischen (+) beziehungsweise den antisymmetrischen Unterraum (−) auf einen Zustand $|\psi\rangle$ spricht man von geraden Zuständen $|\psi_+\rangle$ und ungeraden Zuständen $|\psi_-\rangle$:

$$|\psi_\pm\rangle = \hat{P}_\pm|\psi\rangle \quad (3.43)$$

Gerade beziehungsweise ungerade Zustände sind zwangsläufig Eigenzustände des Paritätsoperators und folgen somit der charakterisierenden Eigenwertgleichung (3.41):

$$\begin{aligned} \hat{\Pi}|\psi_\pm\rangle &= \hat{\Pi}\hat{P}_\pm|\psi\rangle = \frac{1}{2}\hat{\Pi}(\mathbb{1} \pm \hat{\Pi})|\psi\rangle = \frac{1}{2}(\hat{\Pi} \pm \hat{\Pi}\hat{\Pi})|\psi\rangle = \\ &= \frac{1}{2}(\hat{\Pi} \pm \mathbb{1})|\psi\rangle = \pm\frac{1}{2}(\mathbb{1} \pm \hat{\Pi})|\psi\rangle = \pm\hat{P}_\pm|\psi\rangle = \pm|\psi_\pm\rangle \end{aligned} \quad (3.44)$$

Kurz, der Projektor \hat{P}_\pm projiziert einen Zustand in einen (anti-)symmetrischen Unterraum, welcher die Eigenbasis des Paritätsoperator ist. Im Ortsraum dargestellt erhalten wir dementsprechend ($\hat{\Pi}$ ist hermitesch und kann sowohl nach links als auch nach rechts wirken):

$$\psi_\pm(-\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \hat{\Pi} | \psi_\pm \rangle = \pm \psi_\pm(\mathbf{r}) \quad (3.45)$$

Parität von Operatoren Wir können wir nun die Parität von Operatoren beschreiben? Wir definieren einen hermiteschen Operator $\hat{B} = \hat{B}^\dagger$, welcher der Paritätstransformation $\hat{B}_\pm = \hat{\Pi}\hat{B}\hat{\Pi}$ unterliegt. Ähnlich wie bei den Zuständen werden gerade und ungerade Operatoren (\hat{B}_+ und \hat{B}_-) bestimmt – für einen geraden Operator gilt:

$$\hat{B}_+ = \hat{\Pi}\hat{B}_+\hat{\Pi} \implies [\hat{B}_+, \hat{\Pi}] = 0 \quad (3.46)$$

Ebenso kann man für einen ungeraden Operator schreiben, wobei hier der Kommutator mit dem Antikommutator ($\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$) ersetzt wurde:

$$\hat{B}_- = -\hat{\Pi}\hat{B}_-\hat{\Pi} \implies \{\hat{B}_-, \hat{\Pi}\} = 0 \quad (3.47)$$

Wir wollen nun für bereits bekannte Operatoren deren Symmetrieverhalten bestimmen:

- **Ortsoperator:** Der Ortsoperator $\hat{\mathbf{r}}$ ist ein ungerader Operator, es gilt daher: $\hat{\mathbf{r}} = -\hat{\Pi}\hat{\mathbf{r}}\hat{\Pi}$. Das ist intuitiv ersichtlich, da eine Paritätstransformation eines Ortsvektors zum inversen Ortsvektor führt, kann aber auch schnell gezeigt werden über den Erwartungswert des Ortsoperators $\hat{\mathbf{r}}$ im Ortsraum:

$$\mathbf{r} = \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{r}} | \mathbf{r} \rangle = \langle \mathbf{r} | \hat{\Pi}\hat{\Pi}\hat{\mathbf{r}}\hat{\Pi}\hat{\Pi} | \mathbf{r} \rangle = \langle -\mathbf{r} | p_\pi \hat{\mathbf{r}} | -\mathbf{r} \rangle = -p_\pi \mathbf{r} \langle -\mathbf{r} | -\mathbf{r} \rangle = -p_\pi \mathbf{r}$$

Um die Gleichung zu erfüllen, muss $p_\pi = -1$ sein. Das Festlegen des Vorzeichen auf diese Art, zeigt das ungerade Symmetrieverhalten des Ortsoperators. Ein Vorzeichenwechsel unter einer Paritätstransformation ist eine Eigenschaft eines *polaren* Vektors.

- **Impulsoperator:** Der Impulsoperator $\hat{\mathbf{p}}$ ist ebenso ein ungerader Operator, es gilt daher: $\hat{\mathbf{p}} = -\hat{\Pi}\hat{\mathbf{p}}\hat{\Pi}$. Ebenso wie beim Ortsoperator kann dies gezeigt werden über den Erwartungswert des Impulsoperators $\hat{\mathbf{p}}$ in der Impulseigenbasis. Dafür müssen wir allerdings zuerst die Wirkung des Paritätsoperator auf einen Impulseigenzustand $|\mathbf{p}\rangle$ bestimmen:

$$\begin{aligned} \hat{\Pi} |\mathbf{p}\rangle &= \hat{\Pi} \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = \\ &= \int d\mathbf{r} \hat{\Pi} |\mathbf{r}\rangle \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\mathbf{r}\mathbf{p}/\hbar} = \\ &= \int d\mathbf{r} |-\mathbf{r}\rangle \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\mathbf{r}\mathbf{p}/\hbar} = |\mathbf{r} = -\mathbf{r}' \\ &= \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{+i\mathbf{r}\mathbf{p}/\hbar} = \\ &= \int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r} | -\mathbf{p} \rangle = \\ &= |-\mathbf{p}\rangle \end{aligned} \quad (3.48)$$

Dass sich dies so verhält ist intuitiv verständlich; der Impuls \mathbf{p} als ein infinitesimales Ortsinkrement $m d\mathbf{r}/dt$ funktioniert mit Hinblick auf die Symmetrie wie der Ortsoperator. Somit folgt auch für den Impulsoperator, nach gleicher Argumentation wie bereits zuvor, dass das Vorzeichen durch $p_\pi = -1$ negativ sein muss:

$$\mathbf{p} = \langle \mathbf{p} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{p} \rangle = \langle \mathbf{p} | \hat{\Pi}\hat{\Pi}\hat{\mathbf{p}}\hat{\Pi}\hat{\Pi} | \mathbf{p} \rangle = \langle -\mathbf{p} | p_\pi \hat{\mathbf{p}} | -\mathbf{p} \rangle = -p_\pi \mathbf{p} \langle -\mathbf{p} | -\mathbf{p} \rangle = -p_\pi \mathbf{p}$$

- **Drehimpulsoperator:** Der Drehimpulsoperator $\hat{\mathbf{L}}$ ist ein gerader Operator, für welchen gelten muss: $\hat{\mathbf{L}} = +\hat{\Pi}\hat{\mathbf{L}}\hat{\Pi}$. Das liegt daran, dass der Drehimpuls als ein *axialer* Vektor dargestellt werden kann und aus dem Kreuzprodukt zwischen Orts- und Impulsoperator folgt. Wir erkennen, dass es trotz Anwendung der Paritätsoperatoren zu keinem Vorzeichenwechsel kommt:

$$\hat{\Pi}\hat{\mathbf{L}}\hat{\Pi} = \hat{\Pi}(\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}})\hat{\Pi} = \hat{\Pi}\hat{\mathbf{r}}\hat{\Pi} \times \hat{\Pi}\hat{\mathbf{p}}\hat{\Pi} = (-1)^2 \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = \hat{\mathbf{L}}$$

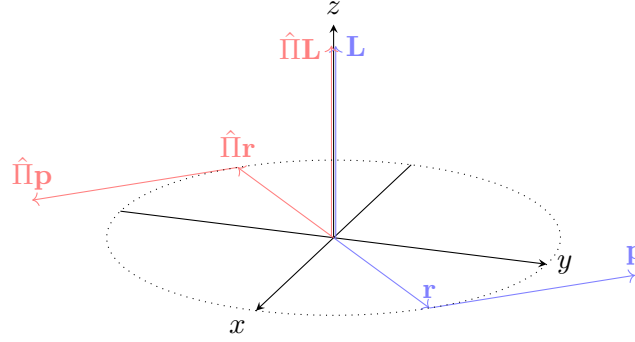


Abb. 12: Grafische Anwendung des Paritätsoperator $\hat{\Pi}$ auf den Drehimpulsoperator $\hat{\mathbf{L}}$.

Hier sehen wir eine konkrete Diskrepanz zwischen Drehimpuls- und Ortsoperator: Während sich beide als Vektoroperatoren unter Drehungen äquivalent verhalten, weisen jene Operatoren bei einer Paritätstransformation einen Unterschied auf.

Paritätserhaltung Für einen geraden Operatoren \hat{A} gilt die Kommutator-Relation mit dem Paritätsoperator $[\hat{A}, \hat{\Pi}] = 0$, woraus folgt, dass die Eigenzustände von \hat{A} eine definierte, erhaltene Parität haben (kommutierende Operatoren besitzen ein gemeinsames Eigensystem). Man nehme an, dass $\hat{A} = \hat{H}$ und die Eigenwertgleichung des Hamilton-Operators $\hat{H} |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle$ gilt. Durch die Vertauschbarkeit mit $\hat{\Pi}$ folgt:

$$\hat{H} (\hat{\Pi} |\psi_i\rangle) = \hat{\Pi} \hat{H} |\psi_i\rangle = \hat{\Pi} E_i |\psi_i\rangle = E_i (\hat{\Pi} |\psi_i\rangle)$$

Der Zustand $\hat{\Pi} |\psi_i\rangle$ ist daher auch Eigenzustand von \hat{H} . Geht man davon aus, dass *keine* Entartung vorliegt, folgt aus der Tatsache, dass $|\psi_i\rangle$ ein Eigenzustand von $\hat{\Pi}$ ist, die Eigenwertgleichung $\hat{\Pi} |\psi_i\rangle = \pm |\psi_i\rangle$. Die Wellenfunktionen sind somit entweder gerade oder ungerade!

Zwei prominente Beispiele sind die Wellenfunktionen eines einzelnen Elektrons in einem harmonischen Oszillatorpotential beziehungsweise in einem Coulomb-Potential. Im Hamiltonoperator \hat{H} bestimmt das Potential, ob \hat{H} mit dem $\hat{\Pi}$ kommutieren kann, da der kinetische Term der Schrödingergleichung zwingend gerade ist:

$$\hat{\mathbf{p}}^2 \hat{\Pi} = (-1)^2 \hat{\Pi} \hat{\mathbf{p}} \hat{\Pi} \hat{\mathbf{p}} \hat{\Pi} = \hat{\Pi} \hat{\mathbf{p}}^2 \implies [\hat{\mathbf{p}}^2, \hat{\Pi}] = 0$$

Im Falle des harmonischen Oszillator ist das Potential ($\hat{V} \propto \hat{\mathbf{x}}^2$) invariant unter Raumspiegelungen; sämtliche Eigenfunktionen sind daher entweder ungerade oder gerade. Die Symmetrie des Potential spiegelt sich somit in der Symmetrie der Wellenfunktionen wieder, beziehungsweise in den Hermite'schen Polynomen. Gleiches gilt auch für das sphärisch-symmetrische Potential des Wasserstoffatom; da in Kugelkoordinaten sind nur die Raumwinkel von Raumspiegelungen betroffen ($\vartheta \rightarrow \vartheta - \pi$ und $\varphi \rightarrow \varphi + \pi$) sind nur die Eigenfunktionen des Drehimpulses $\hat{\mathbf{L}}^2$ und \hat{L}_z von einer Paritätstransformation betroffen. Jene Kugelflächenfunktionen $|lm\rangle \equiv Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ haben somit eine wohldefinierte Parität:

$$\hat{\Pi} Y_l^m(\vartheta, \varphi) = Y_l^m(\vartheta - \pi, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

Würde es sich um ein System handeln, in welchem zwei Teilchen mit den Drehimpulsquantenzahlen l_1 und l_2 (sowie $|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2$ und $M = m_{l_1} + m_{l_2}$ mit dem gesamten Eigenzustand $|l_1 l_2 LM\rangle$) gilt für die Parität des Zustandes $|l_1 l_2 LM\rangle$:

$$\hat{\Pi} |l_1 l_2 LM\rangle = (-1)^{l_1 + l_2} |l_1 l_2 LM\rangle \neq (-1)^L |l_1 l_2 LM\rangle$$

Der Vorfaktor ist demgemäß nicht zwingend abhängig vom Gesamtdrehimpuls, sondern von der Summe der einzelnen Drehimpulsquantenzahlen.

Die Paritätseigenschaften von Wellenfunktionen können auch dazu verwendet werden um Matrixelemente eines Operators zu berechnen. Will man zum Beispiel die Matrixelemente des Ortsoperators $\hat{\mathbf{x}}$ für Zustände $|\psi_i\rangle$ berechnen, welche ein Eigensystem zum Paritätsoperator ist, kann man schreiben:

$$\langle\psi_i|\hat{\mathbf{x}}|\psi_j\rangle = \langle\psi_i|\hat{\Pi}\hat{\Pi}\hat{\mathbf{x}}\hat{\Pi}\hat{\Pi}|\psi_j\rangle = \langle\psi_i|\hat{\Pi}(-\hat{\mathbf{x}})\hat{\Pi}|\psi_j\rangle = \langle\psi_i|p_{i,\pi}(-\hat{\mathbf{x}})p_{j,\pi}|\psi_j\rangle = \begin{cases} -\langle\psi_i|\hat{\mathbf{x}}|\psi_j\rangle \\ +\langle\psi_i|\hat{\mathbf{x}}|\psi_j\rangle \end{cases}$$

Haben beide Zustände $|\psi_i\rangle$, $|\psi_j\rangle$ die gleiche Parität erhält man $\langle\psi_i|\hat{\mathbf{x}}|\psi_j\rangle = -\langle\psi_i|\hat{\mathbf{x}}|\psi_j\rangle$, was nur erfüllt sein kann wenn das Matrixelement verschwindet. Experimentell wurde dies bei Strahlungsübergängen beobachtet, welche nur zwischen Niveaus unterschiedlicher Parität ablaufen (Laporte-Regel).

Gilt $[\hat{\Pi}, \hat{H}] = 0$ dann ist die Parität eine Erhaltungsgröße und die Parität der Wellenfunktion kann nicht von selbst gebrochen werden. Betrachtet man aber nun die schwache Wechselwirkungskraft, erkennt man dass diese Kommutatorbeziehung nicht mehr erfüllt wird und die Wechselwirkungskraft die Parität verletzt. Soll dies experimentell gezeigt werden, kann der β^- -Zerfall eines Atomkerns betrachtet werden (zum Beispiel ^{60}Co) – man beobachtet, dass beim Zerfall mehr Elektronen in die Gegenrichtung des Kernspins I ausgesandt werden als in die gleiche Richtung (was mit dem Ortsoperator $\hat{\mathbf{r}}$ korreliert ist).

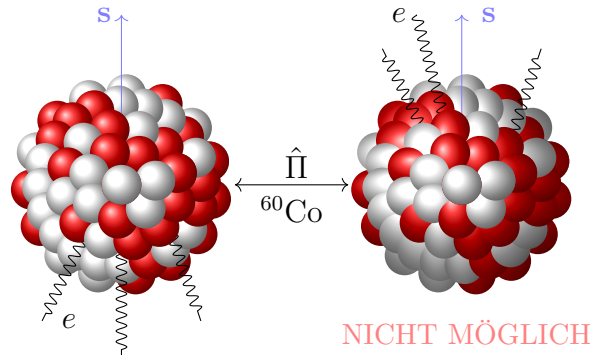


Abb. 13: Eine Paritätstransformation beziehungsweise eine gespiegelter Aufbau des Experiments (siehe Wu-Experiment) zeigt, dass die Richtung der Elektronen im β^- -Zerfall nicht unabhängig von der Spin-Orientierung ist. Dies beweist, dass die schwache Wechselwirkung nicht invariant unter Paritätstransformationen ist.

Spiegelt man nun aber das Experiment (also wendet man den Paritätsoperator darauf an), bleibt der Spin als ein Art Drehimpuls invariant unter Raumspiegelung. Man würde nun annehmen, dass durch die Spiegelung die Elektronen in die andere Richtung emittiert werden (also in die Spinrichtung) – jedoch wird dies nicht beobachtet. Es bleibt weiterhin die Beziehung bestehen, dass Elektronen in die Gegenrichtung des Spins ausgesandt werden.

3.7 Zeitumkehroperator

Neben der Rauminversion ($\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$) können wir nun auch die Zeitkoordinate spiegeln ($t \rightarrow -t$). Betrachtet man eine solche Zeitumkehr in der klassischen Physik, beispielsweise ein anhand eines Teilchen, welches im Kraftfeld eine Trajektorie beschreibt, müsste man korrekterweise von einer „Bewegungsumkehr“ sprechen, da eigentlich der Bewegungsablauf invertiert wird.

In der Quantentheorie soll nun der Zeitumkehroperator \hat{T} analog zum Paritätsoperator $\hat{\Pi} = \hat{\Pi}^{-1}$ konstruiert werden, wobei wir hier zum Vergleich noch die Paritätscharakteristika von Orts-,

Impuls- und Drehimpulsoperatoren wiederholen. Es gilt:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{x}} &= -\hat{\Pi}\hat{\mathbf{x}}\hat{\Pi}^{-1} \\ \hat{\mathbf{p}} &= -\hat{\Pi}\hat{\mathbf{p}}\hat{\Pi}^{-1} \\ \hat{\mathbf{L}} &= +\hat{\Pi}\hat{\mathbf{L}}\hat{\Pi}^{-1}\end{aligned}\quad (3.49)$$

Was können wir analog zu den oberen Relation für einen Zeitumkehroperator \hat{T} erwarten? Da \hat{T} einer Bewegungsumkehr entspricht, kommt es im Hinblick auf den Ortsoperator $\hat{\mathbf{r}}$ zu keiner Änderung beziehungsweise Vorzeichenwechsel.

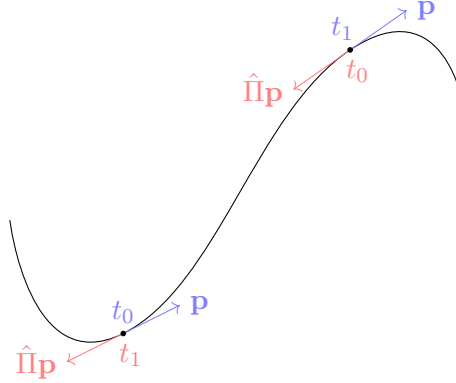


Abb. 14: Zeitumkehr anhand einer beliebigen Trajektorie, tatsächlich kommt es hier aber zu einer Bewegungsumkehr.

Betrachtet man jedoch den Impulsoperator $\hat{\mathbf{p}}$ beziehungsweise den Drehimpulsoperator $\hat{\mathbf{L}}$, welche beide eine Bewegung beschreiben, verlangen wir ein geändertes Vorzeichen:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{x}} &= +\hat{T}\hat{\mathbf{x}}\hat{T}^{-1} \\ \hat{\mathbf{p}} &= -\hat{T}\hat{\mathbf{p}}\hat{T}^{-1} \\ \hat{\mathbf{L}} &= -\hat{T}\hat{\mathbf{L}}\hat{T}^{-1}\end{aligned}\quad (3.50)$$

Eine doppelte Anwendung der Zeitumkehrung führt wieder auf die ursprüngliche Bewegung zurück, es gilt daher $\mathbb{1} = \hat{T}\hat{T}^{-1}$. Wie \hat{T} nun auf einen Zustand wirkt, ist auf den ersten Blick keineswegs trivial. Berechnet man die Paritätstransformation und die Zeitumkehr der kanonischen Vertauschungsrelation $[\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{p}}] = i\hbar$ erkennt man den folgenden Zusammenhang:

$$i\hbar = [\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{p}}] = \begin{cases} [-\hat{\Pi}\hat{\mathbf{x}}\hat{\Pi}^{-1}, -\hat{\Pi}\hat{\mathbf{p}}\hat{\Pi}^{-1}] = \hat{\Pi}[\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{p}}]\hat{\Pi}^{-1} = +\hat{\Pi}i\hat{\Pi}^{-1}\hbar = i\hbar \\ [\hat{T}\hat{\mathbf{x}}\hat{T}^{-1}, -\hat{T}\hat{\mathbf{p}}\hat{T}^{-1}] = -\hat{T}[\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{p}}]\hat{T}^{-1} = -\hat{T}i\hat{T}^{-1}\hbar = (-i\hbar)^* \end{cases}\quad (3.51)$$

Um zu garantieren, dass die Anwendung des Zeitumkehroperators wieder auf $i\hbar$ führt, muss \hat{T} mit einer komplexer Konjugation ($i = -\hat{T}i\hat{T}^{-1} = i\hat{T}\hat{T}^{-1}$) verbunden sein. Operatoren, welche eine Eigenschaft aufweisen, bezeichnen wir als *anti-lineare* Operatoren. Der Paritätsoperator $\hat{\Pi}$ wäre ein Beispiel für einen *linearen* Operator \hat{L} , welcher folgendermaßen durch seine Wirkung auf eine Wellenfunktion definiert ist:

$$\hat{L}(c_1 |\psi_1\rangle + c_2 |\psi_2\rangle) = c_1 \hat{L} |\psi_1\rangle + c_2 \hat{L} |\psi_2\rangle \quad (3.52)$$

Für einen allgemeinen anti-linearen Operator \hat{A} gilt ein ähnlicher Zusammenhang, nur kommt es zusätzlich zu einer komplexen Konjugation:

$$\hat{A}(c_1 |\psi_1\rangle + c_2 |\psi_2\rangle) = c_1^* \hat{A} |\psi_1\rangle + c_2^* \hat{A} |\psi_2\rangle \quad (3.53)$$

Es sei an dieser Stelle anzumerken, dass wir die Wirkung von anti-linearen Operatoren in Dirac-Schreibweise *nur* auf Ket-Zustände definieren werden – ein allgemeiner anti-linearer Operator \hat{A} wirkt somit *immer* nach rechts, sodass $\langle\alpha|\hat{A}|\beta\rangle \equiv \langle\alpha|(\hat{A}|\beta\rangle)$.

3.7.1 Eigenschaften des Zeitumkehroperators

Der Zeitumkehroperator beziehungsweise allgemein anti-lineare Operatoren haben die folgenden Eigenschaften:

- **Doppelte Anwendung:** Werden zwei anti-lineare Operatoren hintereinander angewendet, erkennt man, dass $\hat{A}_1\hat{A}_2$ durch die zweimalige komplexe Konjugation wieder ein linearer Operator ist:

$$\hat{A}_1\hat{A}_2c|\psi\rangle = \hat{A}_1c^*\hat{A}_2|\psi\rangle = c\hat{A}_1\hat{A}_2|\psi\rangle$$

- **Anti-Unitarität:** Ein Operator \hat{A} ist anti-unitär wenn seine Inverse \hat{A}^{-1} existiert und die Invarianz des Betragsquadrats für alle $|\psi\rangle, |\phi\rangle$ gilt: $||\langle\hat{A}\phi|\hat{A}\psi\rangle|| = ||\langle\phi|\psi\rangle||$. Konkret für den Zeitumkehroperator \hat{T} können wir zudem schreiben:

$$\hat{T}\hat{T}^{-1} = \mathbb{1}$$

Bei einem unitären Operator \hat{U} findet man für das Skalarprodukt die Beziehung $\langle\hat{U}\phi|\hat{U}\psi\rangle = \langle\phi|\psi\rangle$, der allgemeine Zusammenhang für den anti-unitären Operator ist jedoch:

$$\langle\hat{A}\phi|\hat{A}\psi\rangle = \overline{\langle\phi|\psi\rangle} \quad (3.54)$$

3.7.2 Zeitumkehroperator in der Schrödingergleichung

Wendet man den Zeitumkehroperator auf die Schrödingergleichung an, wäre es die falsche Vorgehensweise einfach die Transformation $t \rightarrow -t$ durchzuführen, da t ein Parameter ist und somit nur indirekt von \hat{T} betroffen wird (wir haben bereits gesehen, dass \hat{T} als anti-linearer Operator auch zu einer komplexen Konjugation führt). Wir nehmen an, dass der Hamiltonoperator \hat{H} zeitumkehrinvariant ist und somit $[\hat{T}, \hat{H}] = 0$ gilt:

$$\hat{T}\hat{H}|\psi(t)\rangle = \hat{T}\hat{H}\hat{T}^{-1}\hat{T}|\psi(t)\rangle = \hat{H}(\hat{T}|\psi(t)\rangle) = \hat{T}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = -i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\hat{T}|\psi(t)\rangle)$$

Zeitumkehroperator und zeitliche Ableitung vertauschen. Wir bemerken, dass die Anwendung von \hat{T} durch die Anti-Linearität zu einem geänderten Vorzeichen auf der rechten Seite der Schrödingergleichung führt. Führt man nun die Transformation $t \rightarrow -t$ durch (und berücksichtigt auch, dass dadurch $dt \rightarrow -dt$ gilt), erhält man eine Vorzeichen-korrekte Schrödingergleichung:

$$\hat{H}(\hat{T}|\psi(-t)\rangle) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\hat{T}|\psi(-t)\rangle) \quad (3.55)$$

Haben wir es also mit zeitumkehrinvarianten Systemen zu tun, erhält man für die Schrödingergleichung zusätzlich zu $|\psi(t)\rangle$ die Lösung $\hat{T}|\psi(-t)\rangle$. Im Gegensatz zur Wirkung des Paritätsoperators erhält man also keine neue Erhaltungsgröße sondern einen neuen, entarteten Zustand!

Gilt Zeitumkehrinvarianz und dadurch $[\hat{T}, \hat{H}] = 0$, erhalten wir durch simple Umformungen die Relation $\hat{T}\hat{H}\hat{T}^{-1} = \hat{H}$. Hamiltonoperatoren welche die Energie erhalten ändern sich durch Zeitumkehr nicht, wie zum Beispiel der harmonische Oszillator, bei welchem die Operatoren $\hat{\mathbf{p}}^2$ und $\hat{\mathbf{x}}^2$ quadratisch vorkommen und so die komplexe Konjugation von \hat{T} kompensiert wird. Ein nicht-hermitescher Hamilton-Operator $\hat{H} \neq \hat{H}^\dagger$ (beispielsweise durch ein komplexes Potential) ist nicht zeitumkehrinvariant, da es durch Dämpfungen zu einem Energieverlust kommt. In solchen Fällen finden wir für die Schrödingergleichung kein entartetes Lösungspaar sondern einzelne Wellenfunktionen.

3.7.3 Zeitumkehr von Zuständen und Operatoren

Wie der Zeitumkehroperator \hat{T} explizit auf einen Zustand wirkt, soll im Folgenden konkretisiert werden. Es wurde bereits verdeutlicht, dass es im Zuge der Zeitumkehr-Transformation zu einer komplexen Konjugation kommt, welche durch eine geeignete Substitution ($t \rightarrow -t$) wieder auf den bekannten Ausdrücke (3.55) führt. Die Wirkung von \hat{T} soll also vorerst nur durch eine komplexe Konjugation \hat{K} beschrieben werden:

$$\hat{T} \equiv \hat{K} \implies \hat{K}[\dots] = [\dots]^* \quad (3.56)$$

Wird die Schrödingergleichung im Ortsraum dargestellt, und lässt man $\hat{T} \equiv \hat{K}$ von links darauf wirken erhält man:

$$\begin{aligned} \hat{T}\hat{H}|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle &= \hat{K}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\hat{\mathbf{r}})\right)|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle = \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\hat{\mathbf{r}})^*\right)|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle^* = \\ &= \hat{K}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle\right) = \\ &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(\mathbf{r}, t)\rangle^* \end{aligned}$$

Führt man die Substitution $t \rightarrow -t$ durch, stimmt diese Gleichung mit (3.55) nur überein, vorausgesetzt dass das Potential reell und der Hamilton-Operator somit hermitesch ist. Ist dies der Fall liefert die Definition von \hat{T} als komplexe Konjugation \hat{K} durchaus wieder die bereits gefundene Lösung. Es gilt für $\hat{T} \equiv \hat{K}$ zudem die geforderte Charakteristik $\hat{K} = \hat{K}^{-1}$.

Wirkung auf konkrete Zustände Wirkt $\hat{T} \equiv \hat{K}$ auf eine ebene Welle (als Lösung der Schrödingergleichung für ein freies Teilchen) erkennt man die Bedeutung der Bewegungsumkehr – wir gehen dafür von einer im Ortsraum dargestellten Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}, t) = e^{+i\mathbf{kr} - i\omega t}$ aus. Wirkt nun \hat{T} auf $\psi(\mathbf{r}, t)$ führen wir sowohl eine komplexe Konjugation, als auch implizit die Transformation $t \rightarrow -t$ durch:

$$\hat{T}\psi(\mathbf{r}, t) = \hat{K}\psi(\mathbf{r}, -t) = \psi(\mathbf{r}, -t)^* = (e^{+i\mathbf{kr} + i\omega t})^* = e^{-i\mathbf{kr} - i\omega t}$$

Die zeitliche Abhängigkeit von $\psi(\mathbf{r}, t)$ bleibt gleich, allerdings kommt es durch $\mathbf{kr} \rightarrow -\mathbf{kr}$ zu einer Umkehrung der Bewegungsrichtung der ebenen Welle. Lösen der Schrödingergleichung führt auf ein Lösungspaar zur gleichen Energie, der Zustand eines freien Teilchens ist somit entartet: $\psi(\mathbf{r}, t) = e^{+i\mathbf{kr} + i\omega t}$ und $\hat{T}\psi(\mathbf{r}, -t) = e^{-i\mathbf{kr} - i\omega t}$.

Hingegen, betrachten wir die stationären Energie-Eigenfunktionen eines Teilchens in einem unendlich tiefen, eindimensionalen Potentialtopf $\psi(x, t) = \sin(k_n x)e^{-i\omega t}$ und lassen den Zeitumkehroperator \hat{T} darauf wirken, folgt:

$$\hat{T}\psi(x, t) = \hat{K}\psi(x, -t) = \psi(x, -t)^* = \sin(k_n x)e^{-i\omega t} = \psi(x, t)$$

Die Eigenfunktionen $\psi(\mathbf{r}, t)$ sind nicht entartet; ein beliebiger stationäre Zustand in diesem Potential ist invariant unter Zeitumkehr-Transformationen. Dies kann verallgemeinert werden auf zeitumkehrinvariante, nicht-entartete System: Solche werden in ihrer Ortsdarstellung bis auf einen Phasenfaktor reelle Eigenfunktionen haben.

Wirkung auf Operatoren Wie der Zeitumkehroperator $\hat{T} \equiv \hat{K}$ auf die Operatoren $\hat{\mathbf{r}}$, $\hat{\mathbf{p}}$ und $\hat{\mathbf{L}}$ wirkt (wie bereits in (3.50) behauptet) lässt sich auf die folgende Art und Weise zeigen – beginnen wir mit dem Ortsoperator:

$$\hat{K}\hat{\mathbf{r}}\hat{K}^{-1}\psi(\mathbf{r}) = \hat{K}(\hat{\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r})^*) = \hat{\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r}) \implies \hat{K}\hat{\mathbf{r}}\hat{K}^{-1} = \hat{\mathbf{r}}$$

Der Zusammenhang gilt für alle Ortswellenfunktionen $\psi(\mathbf{r})$. Es wirken hier nach der Reihe die beiden \hat{T} (wobei $\hat{T}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})^*$); während \hat{K} zu einer komplexen Konjugation der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})^*$ führt zeigt er auf den Ortsoperator $\hat{\mathbf{r}}$ keine Wirkung. Anders beim Impulsoperator, welcher im Ortsraum komplex ist:

$$\hat{K}\hat{\mathbf{p}}\hat{K}^{-1}\psi(\mathbf{r}) = \hat{K}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla_{\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r})^*\right) = -\frac{\hbar}{i}\nabla_{\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r}) = -\hat{\mathbf{p}}\psi(\mathbf{r}) \implies \hat{K}\hat{\mathbf{p}}\hat{K}^{-1} = -\hat{\mathbf{p}}$$

Der Drehimpulsoperator $\hat{\mathbf{L}}$, welcher aus dem Kreuzprodukt aus $\hat{\mathbf{r}}$ und $\hat{\mathbf{p}}$ besteht, muss durch die oberen beiden Relationen ebenso sein Vorzeichen unter der Transformation zeigen:

$$\hat{K}\hat{\mathbf{L}}\hat{K}^{-1}\psi(\mathbf{r}) = -\hat{\mathbf{L}}\psi(\mathbf{r}) \implies \hat{K}\hat{\mathbf{L}}\hat{K}^{-1} = -\hat{\mathbf{L}}$$

Darstellungsabhängigkeit Die Wirkung von \hat{T} auf ein Element des Ortsraumes $|\mathbf{r}\rangle$ folgt aus der Invarianz des Ortsoperators $\hat{T}\hat{\mathbf{r}}\hat{T}^{-1} = \hat{\mathbf{r}}$ beziehungsweise $\hat{\mathbf{r}}\hat{T} = \hat{T}\hat{\mathbf{r}}$, woraus:

$$\hat{\mathbf{r}}(\hat{T}|\mathbf{r}\rangle) = \hat{T}\hat{\mathbf{r}}|\mathbf{r}\rangle = \hat{T}\mathbf{r}|\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r}(\hat{T}|\mathbf{r}\rangle)$$

Wir erkennen, dass der sowohl $|\mathbf{r}\rangle$ als auch $\hat{T}|\mathbf{r}\rangle$ beide den gleichen Eigenwert liefern; sprich, unter Einfluss des Zeitumkehroperators bleibt ein Ortseigenzustand unverändert:

$$\hat{T}|\mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r}\rangle \quad (3.57)$$

Wir können eine äquivalente Gleichung für die Eigenzustände des Impulsoperators $|\mathbf{p}\rangle$ finden indem wir analog vorgehen. Ein anderer Weg führt über eine Koordinatentransformation der folgenden Form:

$$\begin{aligned} \hat{T}|\mathbf{p}\rangle &= \hat{T} \int d^3r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = \\ &= \hat{T} \int d^3r \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{+i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} |\mathbf{r}\rangle = \\ &= \int d^3r \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \hat{T}|\mathbf{r}\rangle = \\ &= \int d^3r \langle \mathbf{r} | -\mathbf{p} \rangle |\mathbf{r}\rangle = \\ &= \int d^3r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r} | -\mathbf{p} \rangle = \\ &= |-\mathbf{p}\rangle \end{aligned} \quad (3.58)$$

Die Fourier-Transformation vom Orts- in den Impulsraum führt also zum gegenteiligen Vorzeichen. Wird ein Zustand in der Orts- beziehungsweise in der Impulsbasis dargestellt können die Beziehungen aus (3.57) und (3.58) helfen – soll $|\psi\rangle$ in der Orts-Eigenbasis dargestellt werden folgt:

$$\hat{T}|\psi\rangle = \hat{T} \int d^3r |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|\psi\rangle = \hat{T} \int d^3r \psi(\mathbf{r})^* |\mathbf{r}\rangle = \int d^3r \psi(\mathbf{r})^* |\mathbf{r}\rangle \quad (3.59)$$

Für die Darstellung in der Impuls-Eigenbasis erhält man auf die gleiche Weise den Zusammenhang:

$$\hat{T}|\psi\rangle = \hat{T} \int d^3p |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}|\psi\rangle = \hat{T} \int d^3p \psi(\mathbf{p})^* |\mathbf{p}\rangle = \int d^3p \psi(-\mathbf{p})^* |\mathbf{p}\rangle \quad (3.60)$$

Im letzten Schritt wurde $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$ substituiert. Wir erkennen also, dass die Wirkung von \hat{T} abhängig ist vom Darstellungsraum: Während $\hat{T} \equiv \hat{K}$ für eine Repräsentation im Ortsraum genügt, muss im Falle einer Darstellung im Impulsraum zusätzlich eine Substitution durchgeführt werden.

3.7.4 Zeitumkehr bei Systemen mit Spin

Führen wir in unser System nun den Spin ein, tritt mit unserer bisherigen Definition des Zeitumkehroperator $\hat{T} \equiv \hat{K}$ ein Problem auf. Betrachteten wir zuerst ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen, dessen Operatoren in der \hat{S}_z -Eigenbasis dargestellt werden sollen (die Eigenwerte sind somit $+\hbar/2$ zu $|\uparrow\rangle$ und $-\hbar/2$ zu $|\downarrow\rangle$). Da der Spin sich wie ein Drehimpuls verhält wäre zu erwarten, dass er auf die folgende Art unter Zeitumkehr transformiert:

$$\hat{T}\hat{\mathbf{S}}\hat{T}^{-1} = -\hat{\mathbf{S}}$$

Wir können die einzelnen Komponenten des Spinoperators auch über die Pauli-Matrizen darstellen, welche folgendermaßen definiert sind:

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.61)$$

Lässt man nun aber $\hat{T} \equiv \hat{K}$ auf die Komponenten von $\hat{\mathbf{S}} = \frac{\hbar}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}$, wirken erkennt man, dass durch die komplexe Form alleinig der Pauli-Matrix $\hat{\sigma}_y$ jene Spinkomponente vom den anderen in ihrem Transformationsverhalten abweichen wird:

$$\hat{K}\hat{\boldsymbol{\sigma}}\hat{K}^{-1} = \begin{pmatrix} \hat{K}\hat{\sigma}_x\hat{K}^{-1} \\ \hat{K}\hat{\sigma}_y\hat{K}^{-1} \\ \hat{K}\hat{\sigma}_z\hat{K}^{-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +\hat{\sigma}_x \\ -\hat{\sigma}_y \\ +\hat{\sigma}_z \end{pmatrix} \quad (3.62)$$

Nur die y -Komponente ändert das Vorzeichen, wohingegen x - und z -Komponente erhalten wider der Annahme in (3.62) das Vorzeichen. Offensichtlich trifft die Definition von \hat{T} als eine reine komplexe Konjugation nur in den Fällen zu, in welchen der Spin keine Rolle spielt. Um nun auch Wirkung auf spinbehaftete Teilchen zu erzielen, soll ein neuer Zeitumkehroperator konstruiert werden, welcher dieselben anti-linearen und anti-unitären Eigenschaften wie $\hat{T} = \hat{K}$ besitzt. Ein Theorem von EUGENE PAUL WIGNER besagt: *Jede Symmetrie-Transformation in der Quantenmechanik ist mit einer unitären oder anti-unitären Transformationen im Hilbertraum verbunden.* So ist eine weitere Möglichkeit für den (insgesamt anti-unitären) Zeitumkehroperator $\hat{T} = \hat{U}\hat{K}$, wobei \hat{U} ein noch nicht weiter bestimmter linearer, unitärer Operator ist und \hat{K} wie gewohnt zur komplexen Konjugation führt. Es müssen für $\hat{T} = \hat{U}\hat{K}$ nur die korrekten Beziehungen für den Spin anstatt derer in (3.62) erzielt werden und zusätzliche bereits bestimmte Operator-Beziehungen ($\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{p}}$ und $\hat{\mathbf{L}}$) erhalten bleiben.

Zuerst soll überprüft werden, ob $\hat{T} = \hat{U}\hat{K}$ überhaupt ein anti-unitärer Operator nach (3.54) ist:

$$\langle \hat{T}\phi | \hat{T}\psi \rangle = \langle \hat{U}\hat{K}\phi | \hat{U}\hat{K}\psi \rangle = \langle \hat{K}\phi | \hat{U}^\dagger \hat{U} | \hat{K}\psi \rangle = \langle \hat{K}\phi | \hat{K}\psi \rangle = \overline{\langle \phi | \psi \rangle} \quad \square$$

Die Einschränkungen für das neue \hat{T} ausgehend von den bereits gefundenen Transformationsrelationen sollen hier nur anhand des Ortsoperators $\hat{\mathbf{r}}$ verdeutlicht werden:

$$\hat{\mathbf{r}} = \hat{T}\hat{\mathbf{r}}\hat{T}^{-1} = \hat{U}\hat{K}\hat{\mathbf{r}}\hat{K}^{-1}\hat{U}^{-1} = \hat{U}\hat{\mathbf{r}}\hat{U}^{-1}$$

Die Gleichung ist leicht erfüllt, wenn man davon ausgehen kann, dass der unitäre Operator \hat{U} nur auf die Spins wirken darf und somit $\hat{U}\hat{\mathbf{r}}\hat{U}^{-1} = \hat{\mathbf{r}}\hat{U}\hat{U}^{-1} = \hat{\mathbf{r}}$ gilt. Operator \hat{U} soll zusätzlich die folgende Wirkungen erzielen:

$$\hat{U}\hat{\sigma}_x\hat{U}^{-1} = -\hat{\sigma}_x \quad \text{und} \quad \hat{U}\hat{\sigma}_y\hat{U}^{-1} = +\hat{\sigma}_y \quad \text{und} \quad \hat{U}\hat{\sigma}_z\hat{U}^{-1} = -\hat{\sigma}_z$$

Da zusätzliche \hat{K} wirkt, ändert auch $\hat{\sigma}_y$ sein Vorzeichen und es ist $\hat{T}\hat{\mathbf{S}}\hat{T}^{-1} = -\hat{\mathbf{S}}$ bereits erfüllt. Eine exakte Darstellung von \hat{U} ist am einfachsten in Form einer Drehung nachzuvollziehen: Da nur $\hat{\sigma}_y$ nicht von der Drehmatrix \hat{U} betroffen werden soll, kann man daraus schließen, dass

\hat{U} in der $\hat{\sigma}_z$ -Eigenbasis zu einer Rotation um die y -Achse mit einem Winkel von π führt, was auch $x \rightarrow -x$ und $z \rightarrow -z$ zur Folge hat. Wir definieren den unitären Operator also über die Rotationsmatrix $\hat{U} = e^{-i\pi\hat{S}_y/\hbar}$. Der gesamte Zeitumkehroperator \hat{T} wird somit in der gewählten Eigenbasis zu:

$$\hat{T} = e^{-i\pi\hat{S}_y/\hbar}\hat{K} = e^{-i\pi\hat{\sigma}_y/2}\hat{K} = \left[\mathbb{1} \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) - i\hat{\sigma}_y \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \right] \hat{K} = -i\hat{\sigma}_y\hat{K}$$

Kurz und bündig können wir nun unseren vollständigen Zeitumkehroperator in der Eigenbasis von \hat{S}_z anschreiben als:

$$\hat{T} = -i\hat{\sigma}_y\hat{K} \quad (3.63)$$

Wichtig anzumerken ist hierbei, dass $[\hat{\sigma}_y, \hat{K}] \neq 0$ gilt und somit $\hat{\sigma}_y$ und \hat{K} nicht vertauscht werden dürfen.

Kramersche Entartung Gehen wir wieder von einem System aus, welches invariant unter Zeitumkehr ist ($[\hat{H}, \hat{T}] = 0$) und eine ungerade Anzahl von Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen inkludiert, kommt es zur *Kramerschen Entartung* (die Zeitumkehr-Symmetrie kann jedoch beispielsweise durch das Anlegen äußerer Felder gebrochen werden). Lösen der Schrödingergleichung führt uns auf das Lösungspaar $|\psi\rangle$ und $\hat{T}|\psi\rangle$ zur gleichen Energie E :

$$\hat{H}(\hat{T}|\psi\rangle) = \hat{T}\hat{H}|\psi\rangle = \hat{T}E|\psi\rangle = E(\hat{T}|\psi\rangle)$$

Dass $|\psi\rangle$ und $\hat{T}|\psi\rangle$ tatsächlich einen entarteten Zustand beschreiben setzt voraus, dass beide Zustände voneinander linear unabhängig sein müssen. Das kann durch die Bildung des Skalarproduktes überprüft werden:

$$\langle \hat{T}\psi | \psi \rangle = \hat{T} \langle \hat{T}\psi | \psi \rangle^* = \hat{T} \langle \psi | \hat{T}\psi \rangle = \langle \hat{T}\psi | \hat{T}^2\psi \rangle = -\langle \hat{T}\psi | \psi \rangle = 0$$

Die Relation $\hat{T}^2|\psi\rangle = -|\psi\rangle$ folgt aus dem Spin des Systems und aus $\hat{T} = -i\hat{\sigma}_y\hat{K}$, wenn in der $\hat{\sigma}_z$ -Basis dargestellt wird:

$$\hat{T}^2|\psi\rangle = \hat{T}[-i\hat{\sigma}_y]|\psi\rangle^* = \hat{\sigma}_y\hat{\sigma}_y^*|\psi\rangle = -\mathbb{1}|\psi\rangle$$

In dem einfachst möglichen System mit $s = \frac{1}{2}$ ist also ein Eigenzustand mindestens zweifach entartet. Interessant ist hier vor allem, dass in den vorherigen Abschnitten die Wirkung des quadratischen Zeitumkehroperators über $\hat{T}^2 = 1$ definiert wurde; die Einführung des Spins dreht hier nun das Vorzeichen der Wirkung zu: $\hat{T}^2 = -1$.

4 Näherungsverfahren

Nur eine kleine Auswahl von Problemstellungen sind in der Quantenmechanik exakt lösbar – zu diesen zählen etwaige Rechtecks-Potentiale, der harmonische Oszillator und das Wasserstoffatom mit seinem sphärisch-symmetrischen Coulomb-Potential. Für komplexere Potentiale müssen für gewöhnlich Näherungsverfahren angewendet werden, welche wir in den folgenden Kapiteln diskutieren werden.

4.1 Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie

Bereits in der Quantentheorie I wurde die *Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie* (beziehungsweise nicht-entartete, zeitunabhängige Störungstheorie) eingeführt und soll im Folgenden deswegen nur wiederholt werden. Das Grundgerüst der Theorie ist ein Hamiltonoperator \hat{H} , welcher geteilt wird in einen ungestörten Anteil \hat{H}_0 und gestörten Anteil \hat{V} , welcher mit einem *Ordnungsparameter* $\lambda \in [0, 1]$ moduliert wird:

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad \text{wobei} \quad \hat{H}_0 |\phi_n\rangle = \varepsilon_n |\phi_n\rangle \quad (4.1)$$

Im ungestörten System zu \hat{H}_0 wird jeder Eigenfunktion $|\phi_n\rangle$ (welche als bekannt vorausgesetzt werden) eine Eigenenergie ε_n zugeordnet – unser System ist somit nicht entartet und es gilt $\varepsilon_n \neq \varepsilon_{n'}$ gilt. Der Störoperator \hat{V} soll wieder nur per Annahme eine kleine Energieänderung bewirken (für zu große Störungen ist die Rayleigh-Schrödinger Theorie nicht mehr anwendbar).

Es sollen nun sowohl die allgemeinen Eigenenergien E_n und Wellenfunktionen $|\psi_n\rangle$ ermittelt werden, welche die gestörte Schrödingergleichung erfüllen:

$$\hat{H}(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle \quad (4.2)$$

Sowohl $|\psi_n\rangle$ als auch E_n sollen für ein beliebiges n (da die Rayleigh-Schrödinger-Theorie für sämtliche n funktioniert, wird jener Index von nun an vernachlässigt) nach dem Ordnungsparameter λ entwickelt werden:

$$|\psi(\lambda)\rangle = |0\rangle + \lambda |1\rangle + \lambda^2 |2\rangle \cdots = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |i\rangle \quad (4.3)$$

Wir entwickeln nach Wellenfunktionen $|i\rangle$, deren Form wir vorerst nicht kennen, für welche wir jedoch Orthogonalität $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$ voraussetzen. Für die Eigenenergien gilt:

$$E(\lambda) = \mathcal{E}_0 + \lambda \mathcal{E}_1 + \lambda^2 \mathcal{E}_2 \cdots = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i \mathcal{E}_i \quad (4.4)$$

Setzt man dies für ein beliebiges n in die Schrödingergleichung (4.2) ein, erhält man die Relation:

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |i\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j \mathcal{E}_j \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i |i\rangle \quad (4.5)$$

Damit insgesamt die insgesamt Gleichheit dieser Beziehung erfüllt sein kann, muss die Gleichheit zu jeder Ordnung von λ^i ebenso gegeben sein. Über einen Koeffizientenvergleich von (4.5) erhalten wir so bis zur zweiten Ordnung:

$$\begin{aligned} \lambda^0 &| \hat{H}_0 |0\rangle = \mathcal{E}_0 |0\rangle \\ \lambda^1 &| \hat{H}_0 |1\rangle + \hat{V} |0\rangle = \mathcal{E}_1 |0\rangle + \mathcal{E}_0 |1\rangle \implies (\hat{H}_0 - \mathcal{E}_0) |1\rangle = (\mathcal{E}_1 - \hat{V}) |0\rangle \\ \lambda^2 &| \hat{H}_0 |2\rangle + \hat{V} |1\rangle = \mathcal{E}_2 |0\rangle + \mathcal{E}_1 |1\rangle + \mathcal{E}_0 |2\rangle \implies (\hat{H}_0 - \mathcal{E}_0) |2\rangle = (\mathcal{E}_1 - \hat{V}) |1\rangle + \mathcal{E}_2 |0\rangle \end{aligned}$$

Lassen wir den Ordnungsparameter λ gegen Null gehen ($\lambda \rightarrow 0$), verschwindet die Störung und es verbleibt die ungestörte Schrödingergleichung aus (4.1). Im Falle von (4.5) verschwindet somit alle Entwicklungsterme mit λ und im Koeffizientenvergleich verbleibt nur noch die nullte Ordnung, welche also dem ungestörten Problem entspricht. Wir erkennen also, dass $|\phi\rangle \equiv |0\rangle$ und $\varepsilon = \mathcal{E}_0$ sein muss.

Gleiches finden wir, wenn wir (4.5) auf $\langle 0|$ (den Eigenzustand zu \hat{H}_0) projizieren. Führen wir erneut den selben Koeffizientenvergleich nach Potenzen von λ durch, erkennen wir, dass wir auf die Art und Weise sämtliche Energie-Entwicklungskoeffizienten \mathcal{E}_i extrahieren können:

$$\begin{aligned} \lambda^1 | \quad \langle 0|\hat{H}_0 - \mathcal{E}_0|1\rangle &= \langle 0|\mathcal{E}_1 - \hat{V}|0\rangle \implies \mathcal{E}_1 = \langle 0|\hat{V}|0\rangle = \langle \phi|\hat{V}|\phi\rangle \\ \lambda^2 | \quad \langle 0|\hat{H}_0 - \mathcal{E}_0|2\rangle &= \langle 0|\mathcal{E}_1 - \hat{V}|1\rangle + \langle 0|\mathcal{E}_2|0\rangle \implies \mathcal{E}_2 = \langle 0|\hat{V}|1\rangle = \langle \phi|\hat{V}|1\rangle \end{aligned}$$

Während die Energiekorrektur erster Ordnung über den Erwartungswert der Störung in ungestörten Wellenfunktionen berechnet werden kann, braucht man für die zweite Ordnung bereits einen Entwicklungskoeffizienten $|1\rangle$ der Wellenfunktion $|\psi(\lambda)\rangle$ von \hat{H} . Stellen wir beliebige Entwicklungskoeffizienten $|i\rangle$ in der Basis des ungestörten Hamiltonoperators \hat{H}_0 dar, gilt:

$$|i\rangle = \sum_k |\phi_k\rangle \langle \phi_k|i\rangle \quad (4.6)$$

Kennen wir also den Entwicklungskoeffizienten $\langle \phi_k|1\rangle$, sind wir in der Lage $|1\rangle$ in der Basis von \hat{H}_0 darzustellen. Bilden wir (4.5) auf eine beliebige Wellenfunktion $\langle \phi_k|$ ab (wir erinnern uns: $|\phi_n\rangle \equiv |\phi\rangle \equiv |0\rangle$), folgt:

$$\begin{aligned} \lambda^1 | \quad \langle \phi_k|\hat{H}_0 - \mathcal{E}_0|1\rangle &= \langle \phi_k|\mathcal{E}_1 - \hat{V}|0\rangle \\ \implies \langle \phi_k|1\rangle &= (\varepsilon_n - \varepsilon_k)^{-1} \langle \phi_k|\hat{V}|0\rangle \\ \lambda^2 | \quad \langle \phi_k|\hat{H}_0 - \mathcal{E}_0|2\rangle &= \langle \phi_k|\mathcal{E}_1 - \hat{V}|1\rangle + \langle \phi_k|\mathcal{E}_2|0\rangle \\ \implies \langle \phi_k|2\rangle &= (\varepsilon_n - \varepsilon_k)^{-1} (\langle \phi_k|\hat{V}|1\rangle - \mathcal{E}_1 \langle \phi_k|1\rangle) \end{aligned}$$

Für die Korrekturen der gestörte Wellenfunktion $|\psi(\lambda)\rangle$ erster und zweiter Ordnung können wir mit (4.6) also schreiben (sämtliche $|0\rangle$ und $|1\rangle$ wurden bereits eingesetzt):

$$|1\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k|\hat{V}|\phi_n\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} |\phi_k\rangle \quad (4.7)$$

$$|2\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k|\hat{V}|\phi_n\rangle (\langle \phi_k|\hat{V}|\phi_k\rangle - \langle \phi_n|\hat{V}|\phi_n\rangle)}{(\varepsilon_n - \varepsilon_k)^2} |\phi_k\rangle \quad (4.8)$$

In der Summe über k wird n exkludiert, da ansonsten der „Energienenner“ $(\varepsilon_n - \varepsilon_k)^{-1}$ divergieren würde. Man kann nun auch mit der eben abgeleiteten Definition von $|1\rangle$ die Eigenenergie-Korrektur \mathcal{E}_2 neu anschreiben:

$$\mathcal{E}_2 = \langle 0|\hat{V}|1\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k|\hat{V}|0\rangle \langle 0|\hat{V}|\phi_k\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \phi_k|\hat{V}|\phi_n\rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} \quad (4.9)$$

Mithilfe von (4.4) und den ersten beiden Entwicklungstermen der gestörten Energie E_n können wir somit die Energiekorrektur bis zur zweiten Ordnung angeben als:

$$E_n = \varepsilon_n + \lambda \langle \phi_n|\hat{V}|\phi_n\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \phi_k|\hat{V}|\phi_n\rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_k} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (4.10)$$

Lassen wir zu, dass $\lambda \rightarrow 0$ konvergiert die approximierte Eigenenergie des gestörten Systems gegen die ungestörte Eigenenergie ε_0 (gleiches gilt auch für die Wellenfunktion).

4.2 Feinstruktur im Wasserstoffatom

Eine konkrete Anwendung der Störungstheorie ist die Berechnung der Feinstruktur-Aufspaltung des Wasserstoffatoms. In der **Quantentheorie I** haben wir bereits das ungestörte Problem eines einzelnen Elektrons in einem sphärisch-symmetrischen Potential gelöst und konnten (mit einer *ad hoc*-Einführung des Spins) auf die Eigenfunktionen $|n, l, m, s, m_s\rangle$ analytisch bestimmen. Wir haben zudem erkannt, dass nur durch den Einfluss des Zentralpotentials die Wellenfunktionen in den Quantenzahlen l, m, s und m_s entartet sind; die Eigenenergien haben in diesem System die Form:

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\text{Ry} \frac{1}{n^2} \quad (4.11)$$

$\mu \approx m_e$ ist die reduzierte Masse, $a_0 = \hbar^2/m_e e^2$ der Bohr'sche Radius (wobei wir hier in Gauß-Einheiten $\varepsilon_0 = 1/4\pi$ setzen). Bereits frühe Experimente konnten zeigen, dass eine so einfache Struktur kaum der Wirklichkeit entspricht – im tatsächlichen Spektrum des Wasserstoffatoms kommt es zu Linienverschiebungen und zusätzlichen -aufspaltungen. \hat{H}_0 kann somit das Wasserstoffsystem nicht hinreichend genau beschreiben; wir müssen neue Störoperatoren \hat{V} einführen:

- **Relativistische Korrektur:** Eine klassische Beschreibung eines Elektrons im Zentralpotential ist nur eine Näherung; erst eine relativistische Beschreibung durch die Diracgleichung ermöglicht exaktere Ergebnisse (tatsächlich ergeben sich sämtliche Korrekturterme auf diese Weise natürlich). Wir können in die Schrödingergleichung jedoch einen relativistischen Korrekturterm einführen, um unsere Näherung zu verbessern:

$$\hat{V}_{\text{rel}} = -\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8c^2 m_e^3} \quad (4.12)$$

- **Darwin-Term:** Auch die potentielle Energie des Elektrons selbst muss einer Korrektur unterzogen werden: Durch die Zitterbewegung des Elektrons ist die elektrostatische Wechselwirkung nicht mehr lokalisiert, sondern über einen kleinen Raumbereich „ausgeschmiert“. Wir definieren das Störpotential:

$$\hat{V}_{\text{dar}} = \frac{\pi \hbar^2 e^2}{2m_e^2 c^2} \delta(\mathbf{r}) \quad (4.13)$$

- **Spin-Bahn-Kopplung:** Bereits vorhin wurde bemerkt, dass die Einführung des Spin in die Schrödingergleichung eher der Empirik geschuldet ist. Während wir durch Lösung der Diracgleichung jenes Problem umgehen, können wir durch künstliches Einführen einer Kopplung zwischen dem Bahndrehimpuls $\hat{\mathbf{L}}$ und dem Spin $\hat{\mathbf{S}}$ eine weitere Korrektur erzwingen:

$$\hat{V}_{\text{LS}} = \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \hat{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{L}} \frac{1}{r^3} \quad (4.14)$$

Vertiefung: Hellmann-Feynman-Theorem zur Erwartungswertberechnung

Eine nützliche Formel zur Berechnung von Erwartungswerten liefert das *Hellmann-Feynman-Theorem*. Hierzu gehen wir von einer Schrödingergleichung aus, in welcher der Hamiltonoperator, die Eigenenergien und -funktionen von einem Parameter λ abhängen:

$$\hat{H}(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle = E(\lambda) |\psi(\lambda)\rangle \quad (4.15)$$

Ein mathematischer Trick ist nun nach dem Parameter λ abzuleiten, selbst wenn dieser nicht kontinuierlich vorliegt, wie dies beispielsweise im Hinblick auf Quantenzahlen der

Fall ist. Wir finden das folgende Resultat vor:

$$\begin{aligned}
 \frac{dE(\lambda)}{d\lambda} &= \frac{d}{d\lambda} \langle \psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle = \\
 &= \left(\frac{d}{d\lambda} \langle \psi(\lambda) | \right) \hat{H}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle + \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle + \langle \psi(\lambda) | \hat{H}(\lambda) \left(\frac{d}{d\lambda} | \psi(\lambda) \rangle \right) = \\
 &= E(\lambda) \left[\left(\frac{d}{d\lambda} \langle \psi(\lambda) | \right) | \psi(\lambda) \rangle + \langle \psi(\lambda) | \left(\frac{d}{d\lambda} | \psi(\lambda) \rangle \right) \right] + \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle = \\
 &= E(\lambda) \frac{d}{d\lambda} \langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle + \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle = \\
 &= \left\langle \psi(\lambda) \left| \frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} \right| \psi(\lambda) \right\rangle \tag{4.16}
 \end{aligned}$$

Das Skalarprodukt $\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle$ ergibt einen Skalar (unabhängig von λ) und verschwindet daher bei Ableitungen nach λ . Für uns sind nun im Falle des Wasserstoffatoms Erwartungswerte $\langle r \rangle^\alpha$ interessant, wobei das Hellmann-Feynman-Theorem zum Beispiel Resultate für $\langle r \rangle^{-2}$ oder auch $\langle r \rangle^{-1}$ liefert.

Wir wählen zuerst einen Parameter $\lambda = l$. Da sowohl $\hat{H}(\lambda)$ als auch $|\psi(\lambda)\rangle$ und $E(\lambda)$ nun von l abhängen müssen, formen wir die Hauptquantenzahl n über die radiale Quantenzahl n_r (Anzahl der Nulldurchgänge der Wellenfunktion) mit $n = n_r + l + 1$ um. Es folgt:

$$E(l) = -\text{Ry} \frac{1}{(n_r + l + 1)^2} \Rightarrow \frac{dE(l)}{dl} = \text{Ry} \frac{2}{(n_r + l + 1)^3} = \text{Ry} \frac{2}{n^3}$$

Für die rechte Seite der Gleichung (4.16) verwenden wir direkt nur den relevanten l -abhängigen Term des Hamiltonoperators:

$$\left\langle \frac{d\hat{H}(l)}{dl} \right\rangle = \left\langle \frac{d}{dl} \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right\rangle = \frac{\hbar^2(2l+1)}{2m} \langle r^{-2} \rangle$$

Gleichsetzen der beiden Ausdrücke und umformen nach $\langle r^{-2} \rangle$ liefert somit den gesuchten Erwartungswert, welcher für sämtliche n und l gilt:

$$\langle r^{-2} \rangle = \frac{1}{a_0^2(l + \frac{1}{2})n^3} \tag{4.17}$$

Vertiefung: Kramers Theorem zur Erwartungswertberechnung

Mit *Kramers Theorem* sind wir (unter gewissen Voraussetzungen, welche wir später spezifizieren) in der Lage, sämtlich Erwartungswerte $\langle r^\alpha \rangle$ für Wasserstoff-Wellenfunktionen mit beliebigen α auszuwerten, ohne ein einziges Integral zu lösen. Beginnen wir mit der Schrödingergleichung im Coulomb-Potential in Kugelkoordinaten, wobei bereits $R_{nl(r)} = u_{nl}(r)/r$ verwendet wurde:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{e^2}{r} + \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \frac{1}{n^2} \right] u_{nl}(r) = 0$$

Umformen liefert einen Ausdruck für die zweite Ableitung von $u_{nl}(r) \equiv u$. Es gilt:

$$u'' = \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2}{a_0 r} + \frac{1}{a_0^2 n^2} \right] u \tag{4.18}$$

Um Erwartungswerte zu bilden multiplizieren wir beiden Seiten von (4.18) zuerst mit u um schließlich über dr von $[0, \infty]$ zu integrieren:

$$\int dr ur^\alpha u'' = l(l+1) \langle r^{\alpha-2} \rangle - \frac{2}{a_0} \langle r^{\alpha-1} \rangle + \frac{1}{a_0^2 n^2} \langle r^\alpha \rangle \quad (4.19)$$

Die linke Seite der Gleichung kann nun mit zweimaliger partieller Integration vereinfacht werden, wobei für radialen Wasserstoff-Wellenfunktionen $u_{nl}(0) = u_{nl}(\infty) = 0$ gelten muss – die Randterme verschwinden also konsequenterweise immer und werden hier fortan nicht mehr angeführt:

$$\begin{aligned} \int dr (ur^\alpha) u'' &= - \int dr (u')^2 r^\alpha - \alpha \int dr ur^{\alpha-1} u' = \\ &= \frac{2}{\alpha+1} \int dr u' r^{\alpha+1} u'' - \alpha \int dr ur^{\alpha-1} u' \end{aligned}$$

Wir können die folgende nützliche Formel durch erneutes partielles Integrieren abgeleitet werden, wobei der Ausgangsterm ein zweites Mal auftritt. Umformen ergibt allerdings:

$$\int dr (ur^\beta) u' = - \int dr u' r^\beta u - \beta \int dr ur^{\beta-1} u \implies \int dr (ur^\beta) u' = -\frac{\beta}{2} \langle r^{\beta-1} \rangle \quad (4.20)$$

Wir können nun die linke Seite von (4.19) auswerten; wir setzen für u'' direkt die Schrödingergleichung (4.18) ein. Es folgt:

$$\begin{aligned} \int dr (ur^\alpha) u'' &= \int dr \left(\frac{2}{\alpha+1} u' r^{\alpha+1} u'' - \alpha ur^{\alpha-1} u' \right) \stackrel{(4.18)}{=} \\ &= \int dr \left\{ \frac{2}{\alpha+1} u' r^{\alpha+1} \left[\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2}{a_0 r} + \frac{1}{a_0^2 n^2} \right] u - \alpha ur^{\alpha-1} u' \right\} = \\ &= \int dr \left[\frac{2l(l+1)u'r^{\alpha-1}u}{(\alpha+1)} - \frac{4u'r^\alpha u}{a_0(\alpha+1)} + \frac{2u'r^{\alpha+1}u}{a_0^2 n^2(\alpha+1)} - \alpha ur^{\alpha-1} u' \right] \stackrel{(4.20)}{=} \\ &= -\frac{l(l+1)(\alpha-1) \langle r^{\alpha-2} \rangle}{(\alpha+1)} + \frac{2\alpha \langle r^{\alpha-1} \rangle}{a_0(\alpha+1)} - \frac{\langle r^\alpha \rangle}{a_0^2 n^2} + \frac{\alpha(\alpha-1)}{2} \langle r^{\alpha-2} \rangle = \\ &= -\left[\frac{l(l+1)(\alpha-1)}{(\alpha+1)} - \frac{\alpha(\alpha-1)}{2} \right] \langle r^{\alpha-2} \rangle + \frac{2\alpha \langle r^{\alpha-1} \rangle}{a_0(\alpha+1)} - \frac{\langle r^\alpha \rangle}{a_0^2 n^2} \stackrel{!}{=} \\ &= l(l+1) \langle r^{\alpha-2} \rangle - \frac{2}{a_0} \langle r^{\alpha-1} \rangle + \frac{1}{a_0^2 n^2} \langle r^\alpha \rangle \end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde die rechte Seite von (4.19) verwendet. Umformen und ordnen nach den jeweiligen Potenzen α liefert:

$$\begin{aligned} 0 &= -\left[\frac{l(l+1)(\alpha-1)}{(\alpha+1)} - \frac{\alpha(\alpha-1)}{2} + l(l+1) \right] \langle r^{\alpha-2} \rangle + \frac{2}{a_0} \frac{2\alpha+1}{(\alpha+1)} \langle r^{\alpha-1} \rangle - \frac{2 \langle r^\alpha \rangle}{a_0^2 n^2} = \\ &= -\alpha \left[\frac{(2l+1)^2 - \alpha^2}{2(\alpha+1)} \right] \langle r^{\alpha-2} \rangle + \frac{2}{a_0} \frac{2\alpha+1}{(\alpha+1)} \langle r^{\alpha-1} \rangle - \frac{2 \langle r^\alpha \rangle}{a_0^2 n^2} = \\ &= \frac{(\alpha+1)}{n^2} \langle r^\alpha \rangle - a_0(2\alpha+1) \langle r^{\alpha-1} \rangle + \frac{a_0^2}{4} \alpha \left[(2l+1)^2 - \alpha^2 \right] \langle r^{\alpha-2} \rangle \quad (4.21) \end{aligned}$$

Wir können diese Gleichung direkt für Potenzen mit $\alpha > -1$ verwenden, wobei wir (4.21) iterativ anwenden müssen. Bei $\alpha \leq -1$ haben wir nun allerdings das Problem, dass zwei unbekannte Erwartungswerte $\langle r^{\alpha-1} \rangle$, $\langle r^{\alpha-2} \rangle$ auftreten und man zumindest $\langle r^{-2} \rangle$ kennen muss.

Berechnung von Erwartungswerte Beginnen wir mit dem Fall, dass $\alpha = 0$ können wir direkt den Erwartungswert $\langle r^{-1} \rangle$ auswerten:

$$0 = \frac{1}{n^2} \langle r^0 \rangle - a_0 \langle r^{-1} \rangle \implies \langle r^{-1} \rangle = \frac{1}{a_0 n^2} \quad (4.22)$$

Mit dem Hellmann-Feynman-Theorem aus (4.16) können wir jedoch $\langle r^{-2} \rangle$ auswerten als (4.17), wodurch wir für $\alpha = -1$ den Erwartungswert $\langle r^{-3} \rangle$ finden:

$$0 = a_0 \langle r^{-2} \rangle - \frac{a_0^2}{4} [(2l+1)^2 - 1] \langle r^{-3} \rangle \implies \langle r^{-3} \rangle = \frac{1}{a_0^3 n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \quad (4.23)$$

4.2.1 Relativistische Korrektur

Bevor wir mit genauen Berechnung der Energieverschiebung beginnen, stellen wir uns die Frage, wieso wir hier nicht die *entartete* Störungstheorie anwenden müssen – Zustände $|n, l, m, s, m_s\rangle$ sind in E_n schließlich $2n^2$ -fach entartet. Betrachten wir hierfür den Operator $\hat{\mathbf{p}}^4$ genauer und untersuchen dessen Kommutatorbeziehungen mit den Drehimpulsoperatoren:

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{p}}^4] = \hat{\mathbf{L}}[\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{p}}^4] + [\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{p}}^4]\hat{\mathbf{L}} = 0 \quad \text{und} \quad [\hat{L}_z, \hat{\mathbf{p}}^4] = 0$$

$\hat{\mathbf{L}}$ (beziehungsweise dessen Komponenten \hat{L}_i) sind Generatoren von Drehungen, welche zwangsweise mit skalaren Operatoren kommutieren. Das bedeutet allerdings, dass $\hat{\mathbf{L}}^2$, \hat{L}_z und $\hat{\mathbf{p}}^4$ einen gemeinsame Eigenbasis haben; sprich, unser Störoperator ist bereits diagonal (wir werden im nächsten Abschnitt zur entarteten Störungstheorie lernen mit dem Fall umzugehen, in welchen der Störoperator *nicht* diagonal in der Eigenbasis ist). Wir finden die Energiekorrektur erster Ordnung nach (4.10), wobei wir für $\hat{\mathbf{p}}^4 = \hat{\mathbf{p}}^2 \hat{\mathbf{p}}^2$ schreiben:

$$\begin{aligned} E_{\text{rel}}^{(1)} &= \langle n, l, m | \hat{V}_{\text{rel}} | n, l, m \rangle = \\ &= -\frac{1}{8c^2 m_e^3} \langle n, l, m | \hat{\mathbf{p}}^2 \hat{\mathbf{p}}^2 | n, l, m \rangle = \\ &= -\frac{1}{8c^2 m_e^3} 4m_e^2 \langle n, l, m | (\hat{H}_0 + \hat{V})^2 | n, l, m \rangle = \\ &= -\frac{1}{2c^2 m_e} \langle n, l, m | \hat{H}_0^2 + \hat{H}_0 \hat{V} + \hat{V} \hat{H}_0 + \hat{V}^2 | n, l, m \rangle = \\ &= -\frac{1}{2c^2 m_e} \left(E_n^2 - 2E_n e^2 \langle n, l, m | r^{-1} | n, l, m \rangle + e^4 \langle n, l, m | r^{-2} | n, l, m \rangle \right) \stackrel{(4.22, 4.17)}{=} \\ &= -\frac{1}{2c^2 m_e} \left(\frac{\hbar^4}{4m_e^2 a_0^4} \frac{1}{n^4} - \frac{\hbar^2 e^2}{m_e a_0^2} \frac{1}{n^2} \frac{1}{n^2 a_0} + e^4 \frac{1}{n^3 (l + \frac{1}{2}) a_0^2} \right) = \\ &= -\frac{1}{2c^2 m_e} \left(\frac{m_e^2 e^8}{4\hbar^4} \frac{1}{n^4} - \frac{m_e e^6}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} \frac{m_e e^2}{n^2 \hbar^2} + \frac{m_e^2 e^8}{n^3 (l + \frac{1}{2}) \hbar^4} \right) = \\ &= -\frac{m_e e^8}{2c^2 \hbar^4} \frac{1}{n^4} \left(\frac{n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \end{aligned} \quad (4.24)$$

Die relativistische Korrektur hebt also die l -Entartung auf; die Energiekorrektur hängt somit von den Drehimpulszuständen ab (das ist nicht ganz richtig, wie wir bei der $\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}$ -Korrektur sehen werden). Ein Zustand $|n, l, m, s, m_s\rangle$ ist jedoch weiterhin in m entartet. Tatsächlich finden wir genau aus diesem Grund die gleiche Korrektur auch in der gekoppelten Basis $\{|n, l, s, j, m_j\rangle\}$. Betrachten wir den Unterraum in der Produktbasis $\{|n, l, m, s, m_s\rangle\}$ zu den Quantenzahlen n und l (welche durch die Energie fixiert werden), ist dieser durch die fehlende Abhängigkeit von der magnetischen Quantenzahl nicht nur diagonal sondern auch proportional zur Einheitsmatrix – diese ist invariant unter Drehungen, weshalb eine Transformation in die gekoppelte Basis (also

eine Drehung) keine Änderung hervorruft. Diese Tatsache mag hier noch keine große Bedeutung haben; wir werden jedoch sehen, dass die Korrektur der Spin-Bahn-Kopplung in der gekoppelten Basis berechnet werden muss.

4.2.2 Darwin-Term

Der Darwin-Term wird formal bestimmt durch eine Delta-Funktion am Ursprung; berechnen wir die nicht-entartete Korrektur erster Ordnung finden wir:

$$E_{\text{dar}}^{(1)} = \langle n, l, m | \hat{V}_{\text{dar}} | n, l, m \rangle = \frac{\pi \hbar^2 e^2}{2m_e^2 c^2} \langle n, l, m | \delta(\mathbf{r}) | n, l, m \rangle = \frac{\pi \hbar^2 e^2}{2m_e^2 c^2} \frac{\delta_{l0}}{\pi n^3 a_0^3} = \frac{m_e e^8}{2c^2 \hbar^4} \frac{\delta_{l0}}{n^3} \quad (4.25)$$

Dadurch, dass der Erwartungswert am Ursprung ausgewertet wird, verschwinden sämtliche Wasserstoff-Wellenfunktionen (welche sich wie $\sim r^l$) verhalten außer die s -Wellen mit $l = 0$. Es folgt sofort, dass auch $m = 0$ und das wir uns keine Sorgen um etwaige Entartungen machen müssen, da wir ausschließlich s -Zustände betrachten (und in n keine Entartung besteht).

Vertiefung: Motivation des Darwin-Terms

Der Darwin-Term resultiert wie die beiden anderen Korrekturterme aus der Diracgleichung; wir können ihn jedoch auch ohne die relativistische Formulierung der Schrödingergleichung motivieren. Wir nehmen an, dass das Elektron anstatt eines Punktteilchens durch eine homogene, sphärisch-symmetrische Ladungsverteilung $\rho(\mathbf{u}) = -e/V_e = -3e/4\pi\lambda_c^3$ mit der Dimension der Compton-Wellenlänge $\lambda_c = \hbar/m_e c$ beschrieben werden kann.

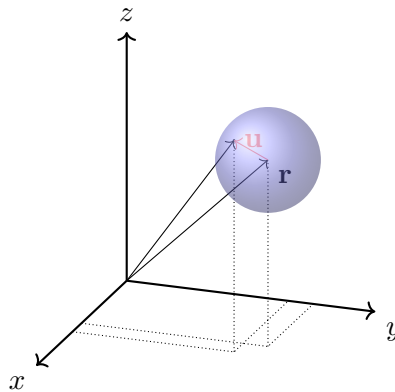


Abb. 15: Koordinatensystem für ausgedehntes Elektron; \mathbf{r} markiert den Schwerpunkt des Teilchens, während \mathbf{u} die Position innerhalb der Ladungsverteilung verdeutlicht.

Das elektrostatische Potential wird durch folgenden Ausdruck bestimmt, wobei wir die elektrostatische Kraft $\Phi(\mathbf{r} + \mathbf{u})$ um \mathbf{u} entwickeln wollen:

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}) &= \int d\mathbf{u} \rho(\mathbf{u}) \Phi(\mathbf{r} + \mathbf{u}) \approx \\ &\approx \int d\mathbf{u} \rho(\mathbf{u}) \left(\Phi(\mathbf{r}) + \sum_i \frac{\partial \Phi(\mathbf{r})}{\partial r_i} u_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{r})}{\partial r_i \partial r_j} u_i u_j \right) = \\ &= \Phi(\mathbf{r}) \int d\mathbf{u} \rho(\mathbf{u}) + \frac{1}{6} \sum_i \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{r})}{\partial r_i^2} \int d\mathbf{u} \rho(\mathbf{u}) u^2 = \\ &= -e\Phi(\mathbf{r}) - \frac{1}{6} \Delta \Phi(\mathbf{r}) \frac{3e}{\lambda_c^3} \int_0^{\lambda_c} du u^4 = \\ &= -e\Phi(\mathbf{r}) - \frac{\pi e}{10} \Delta \Phi(\mathbf{r}) \lambda_c^2 \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis ist in der selben Größenordnung wie der Ausdruck aus (4.13)! Die Zitterbewegung des Elektrons wurde hier mit einer homogenen, sphärischen Ausbreitung im Raum gleichgesetzt – das entspricht zwar nicht der Realität, scheint aber eine hinreichend gute Näherung zu sein. Die Korrektur kann nach dieser Ableitung mit $\Delta r^{-1} = 4\pi\delta(\mathbf{r})$ angeschrieben werden als:

$$V(\mathbf{r}) \approx -\frac{e^2}{r} - \frac{2\pi^2\hbar^2 e^2}{5m_e^2 c^2} \delta(\mathbf{r}) \quad (4.26)$$

4.2.3 Spin-Bahn-Kopplung

Die Spin-Bahn-Kopplung zeichnet sich formal durch das Produkt des Bahndrehimpulses $\hat{\mathbf{L}}$ und des Spins $\hat{\mathbf{S}}$ aus. $\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}$ ist jedoch *nicht* diagonal in der Produktbasis $\{|n, l, m, s, m_s\rangle\}$, weswegen wir hier in die gekoppelte Basis $\{|n, l, s, j, m_j\rangle\}$ wechseln müssen. Wir finden für den Kopplungsterm mit $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ also:

$$\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2)$$

Dieser Ausdruck ist offensichtlich diagonal in der gekoppelten Basis. Zudem eröffnet uns diese Darstellung erneut die Möglichkeit einer Behandlung mit der nicht-entarteten Störungstheorie, da $\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}$ in dieser Darstellung mit $\hat{\mathbf{J}}^2$ und \hat{J}_z kommutiert und somit bereits diagonal ist! Wir können die Korrektur erster Ordnung berechnen zu:

$$\begin{aligned} E_{\text{LS}}^{(1)} &= \langle n, j, m_j | \hat{V}_{\text{LS}} | n, j, m_j \rangle = \\ &= \frac{e^2}{2m_e^2 c^2} \langle n, j, m_j | \hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{L}} r^{-3} | n, j, m_j \rangle = \\ &= \frac{e^2}{4m_e^2 c^2} \langle n, j, m_j | (\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2) r^{-3} | n, j, m_j \rangle = \\ &= \frac{e^2 \hbar^2}{4m_e^2 c^2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \langle n, j, m_j | r^{-3} | n, j, m_j \rangle = \\ &= \frac{e^2 \hbar^2}{4m_e^2 c^2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \frac{m_e^3 e^6}{\hbar^6} \frac{1}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l+1)} = \\ &= \frac{m_e e^8}{4c^2 \hbar^4} \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l+1)} \end{aligned} \quad (4.27)$$

Wir müssen beachten, dass $\langle n, j, m_j | r^{-3} | n, j, m_j \rangle$ in dieser Form eigentlich wieder in der Produktbasis ausgewertet wurde (also $\langle n, l, m | r^{-3} | n, l, m \rangle$). Dadurch, dass das Ergebnis nicht von m abhängt, ist es proportional zur Einheitsmatrix und invariant unter Transformationen.

4.2.4 Gesamte Energiekorrektur erster Ordnung für das Wasserstoffatom

Wir haben somit alle Energiekorrektur-Term erster Ordnung für das Wasserstoffatom gefunden; die Gesamtkorrektur für Zustände mit $l > 0$ erfolgt durch Summation der Term (4.24) und (4.27):

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= -\frac{m_e e^8}{2c^2 \hbar^4} \frac{1}{n^4} \left(\frac{n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) + \frac{m_e e^8}{4c^2 \hbar^4} \frac{j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}}{n^3 l(l + \frac{1}{2})(l+1)} = \\ &= \frac{m_e e^8}{8\hbar^4 c^2} \frac{1}{n^4} \left[3 - \frac{4n}{l + \frac{1}{2}} + \frac{2n[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}]}{l(l + \frac{1}{2})(l+1)} \right] = \\ &= \frac{m_e e^8}{8\hbar^4 c^2} \frac{1}{n^4} \left[3 + 2n \underbrace{\frac{j(j+1) - 3l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l + \frac{1}{2})(l+1)}}_{\mathbb{I}_l} \right] \end{aligned}$$

Wir können den Ausdruck \mathbb{I}_l mit $j = l \pm \frac{1}{2}$ umschreiben; anstatt j und l zu verwenden formen wir die gesamte Relation so um, dass die Energiekorrektur nur von der Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl abhängig ist:

$$\begin{aligned}\mathbb{I}_{j-\frac{1}{2}} &= \frac{j(j+1) - 3(j-\frac{1}{2})(j+\frac{1}{2}) - \frac{3}{4}}{(j-\frac{1}{2})j(j+\frac{1}{2})} = \frac{j^2 + j - 3j^2 + \frac{3}{4} - \frac{3}{4}}{j(j-\frac{1}{2})(j+\frac{1}{2})} = \frac{-2j(j-\frac{1}{2})}{j(j-\frac{1}{2})(j+\frac{1}{2})} = -\frac{2}{j+\frac{1}{2}} \\ \mathbb{I}_{j+\frac{1}{2}} &= \frac{j(j+1) - 3(j+\frac{1}{2})(j+\frac{3}{2}) - \frac{3}{4}}{(j+\frac{1}{2})(j+1)(j+\frac{3}{2})} = \frac{-(2j^2 + 5j + 3)}{(j+\frac{1}{2})(j+1)(j+\frac{3}{2})} = \frac{-2(j+1)(j+\frac{3}{2})}{(j+\frac{1}{2})(j+1)(j+\frac{3}{2})} = -\frac{2}{j+\frac{1}{2}}\end{aligned}$$

Wir erhalten für beide Ausdrücke von j das gleiche Ergebnis – setzen wir dies zurück in die erste Energiekorrektur ein, erhalten wir:

$$E^{(1)} = \frac{m_e e^8}{8\hbar^4 c^2} \frac{1}{n^4} \left(3 - \frac{4n}{j+\frac{1}{2}} \right) = -\text{Ry} \frac{e^4}{\hbar^2 c^2} \frac{1}{n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j+\frac{1}{2}} \right)$$

An dieser Stelle kann die *Feinstrukturkonstante* $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$ eingeführt werden. Mit dieser (und der Verallgemeinerung auf Wasserstoff-ähnlich Atome mit einer Kernladungszahl Z) finden wir unseren finalen Ausdruck für die Feinstruktur in erster Ordnung:

$$E^{(1)} = -\text{Ry} \frac{\alpha^2 Z^4}{n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j+\frac{1}{2}} \right) \quad (4.28)$$

Trotz sämtlich Störoperatoren (4.12), (4.13) und (4.14) ist die Entartung noch immer nicht vollständig aufgehoben. Weiterhin sind Zustände mit gleichem j (wie beispielsweise $j = l + \frac{1}{2}$ und $j = (l+1) - \frac{1}{2}$) entartet. Fahren wir mit der Quantenelektrodynamik fort, bricht mit der *Lamb-Verschiebung* auch die letzte Entartung zusammen.

4.3 Entartete Störungstheorie

Im Gegensatz zur Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie soll bei der entarteten Störungstheorie die Annahme fallen gelassen werden, dass ein Energieeigenwert nicht entartet sein darf. Jeder Zustand in einem q -fach entartete Unterraum $\mathcal{U}_q = \{|\phi_n\rangle, |\phi_{n+1}\rangle, \dots, |\phi_{n+q-1}\rangle\}$ trägt die gleiche Eigenenergie $\varepsilon_n = \varepsilon_{n+1} = \dots = \varepsilon_{n+q-1}$, wobei hier auch der Fall mit eingeschlossen wird, dass Energien hinreichend nahe nebeneinander liegen dürfen ($|\varepsilon_n - \varepsilon_{n'}| \ll |\varepsilon_n - \varepsilon_k|$).

Das führt bereits bei der einer Energiekorrektur zweiter Ordnung wie in (4.9) zu Problemen, da hier der „Energienenner“ $(\varepsilon_n - \varepsilon_k)^{-1}$ durch die Entartung ($\varepsilon_k = \varepsilon_{n'}$) divergiert; für die Wellenfunktion kann durch die gleiche Problematik generell keine Korrektur wie (4.7) und (4.8) berechnet werden. Zudem, bilden wir den Limes $\lambda \rightarrow 0$ muss die genäherte Wellenfunktion zur ungestörten Eigenfunktion konvergieren – bei auftretender Entartung steht allerdings nicht *eindeutig* fest, zu welcher der ungestörten Eigenfunktionen aus \mathcal{U}_q die Konvergenz stattfindet.

In unserem Formalismus wird es keine Rolle spielen, wie hoch der Entartungsgrad q der Eigenfunktionen ist; wir werden zuerst den Fall zweifacher Entartung ($q = 2$) untersuchen und später auf N -fache Entartungen verallgemeinern.

4.3.1 Zweifache Entartung

Wir können erneut unseren Hamiltonoperator \hat{H} in einen ungestörten und gestörten Teil trennen ($\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$), wobei nun für das ungestörte Problem eine zweifache Entartung vorliegt. Zur Eigenenergie ε_0 finden sich zwei Eigenfunktionen $|\phi_1\rangle$ und $|\phi_2\rangle$, daher:

$$\hat{H}_0 |\phi_1\rangle = \varepsilon_0 |\phi_1\rangle \quad \text{und} \quad \hat{H}_0 |\phi_2\rangle = \varepsilon_0 |\phi_2\rangle \quad (4.29)$$

$|\phi_1\rangle$ und $|\phi_2\rangle$ stehen aufeinander orthogonal und spannen einen zweidimensionalen Unterraum $\mathcal{U} = \{|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle\}$ auf. Würde man die Rayleigh-Schrödinger Theorie auf dieses System anwenden

hätte man nun das Problem, dass für eine Energie zwei Eigenfunktionen $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle$ zur Verfügung stehen und unklar ist, auf welche konkret projiziert werden soll (dies würde dem $|\phi_n\rangle$ aus dem vorhergegangenen Abschnitt für die Herleitung der gestörten Eigenenergien entsprechen).

Man löst dieses Problem für einen entarteten Energiezustand ε_0 , indem man die Projektion auf eine Superposition der beiden ungestörten Eigenfunktionen der jeweiligen Energie durchführt:

$$|\psi\rangle = a|\phi_1\rangle + b|\phi_2\rangle \quad \text{für} \quad \hat{H}|\psi\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V})|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (4.30)$$

Formt man die Schrödingergleichung aus (4.30) um, erhält man den Ausdruck:

$$0 = a(\hat{H}_0 + \hat{V} - E)|\phi_1\rangle + b(\hat{H}_0 + \hat{V} - E)|\phi_2\rangle$$

Um die Eigenenergien und die Parameter a und b zu bestimmen wird nun auf die entarteten Eigenfunktionen $\langle\phi_1|$ und $\langle\phi_2|$ projiziert:

$$\begin{aligned} \langle\phi_1| : 0 &= a\langle\phi_1|\hat{H}_0 + \hat{V} - E|\phi_1\rangle + b\langle\phi_1|\hat{H}_0 + \hat{V} - E|\phi_2\rangle \\ &\Rightarrow a(\varepsilon_0 - E + \langle\phi_1|\hat{V}|\phi_1\rangle) + b\langle\phi_1|\hat{V}|\phi_2\rangle = 0 \\ \langle\phi_2| : 0 &= a\langle\phi_2|\hat{H}_0 + \hat{V} - E|\phi_1\rangle + b\langle\phi_2|\hat{H}_0 + \hat{V} - E|\phi_2\rangle \\ &\Rightarrow a\langle\phi_2|\hat{V}|\phi_1\rangle + b(\varepsilon_0 - E + \langle\phi_2|\hat{V}|\phi_2\rangle) = 0 \end{aligned}$$

Wir definieren Matrixelemente des Hamiltonoperators \hat{H} , wobei wir hier ausschließlich die Elemente des entarteten Unterraumes \mathcal{U} verwenden:

$$H_{ij} = \langle\phi_i|\hat{H}|\phi_j\rangle = \langle\phi_i|\hat{H}_0 + \hat{V}|\phi_j\rangle = \varepsilon_i\delta_{ij} + V_{ij} = \varepsilon_0\delta_{ij} + V_{ij} \quad (4.31)$$

Wir nutzen die Matrixelemente H_{ij} um das obere Gleichungssystem kompakter darzustellen. Schreiben wir jenes Gleichungssystem als eine Matrixengleichung an, gilt:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_0 + V_{11} - E & V_{12} \\ V_{21} & \varepsilon_0 + V_{22} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0 \quad (4.32)$$

Die Struktur dieses Gleichungssystems lässt an ein Eigenwertproblem mit den Eigenwerten E erinnern – diese können nur dann bestimmt werden, wenn die Determinante der Matrix Null ist:

$$0 = \det \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = E^2 - E(H_{11} + H_{22}) + H_{11}H_{22} - H_{12}H_{21}$$

Löst man diese quadratische Gleichung und verwendet, dass durch die Hermitizität von $\hat{H} = \hat{H}^\dagger$ für die Matrixelemente $H_{ij} = H_{ji}^*$ gilt, dann erhält man zwei Lösungen für die Energien E_1 und E_2 :

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= \frac{1}{2} \left(H_{11} + H_{22} \pm \sqrt{H_{11}^2 + H_{22}^2 + 2H_{11}H_{22} - 4H_{11}H_{22} + 4H_{12}H_{12}^*} \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left(H_{11} + H_{22} \pm \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2} \right) \end{aligned} \quad (4.33)$$

Der Term $|H_{12}|^2$ entspricht einem nicht-trivialen Korrekturterm, welcher für die Aufhebung der Entartung verantwortlich ist. Im Allgemeinen gilt $[\hat{H}_0, \hat{V}] \neq 0$, das gestörte und ungestörte Potential haben also keine gemeinsame Eigenbasis und sollten somit nicht gleichzeitig diagonalisierbar sein. Allerdings, im entarteten Unterraum \mathcal{U} ist \hat{H}_0 diagonal und somit proportional zur Einheit ($\hat{H}_0 = \varepsilon_0 \mathbb{1}$); da jeder Operator mit dem Einheitsoperator kommutiert lässt sich im Falle kleiner Störungen nun doch ein gemeinsames Eigensystem von \hat{H}_0 und \hat{V} finden. $\hat{H}_0 + \hat{V}$ führt zudem nicht aus dem Unterraum \mathcal{U} heraus.

Sollen neben den Eigenenergien auch die Eigenfunktion bestimmt werden, muss mit den in (4.33) gefundenen Eigenwerten das Gleichungssystem (4.32) gelöst werden. Man erhält daraus die Parameter a und b , welche die Linearkombinationen der Eigenfunktionen $|\phi_1\rangle$ und $|\phi_2\rangle$ wiedergeben.

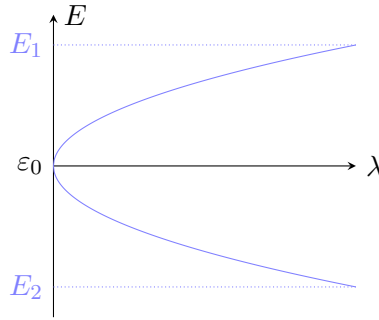


Abb. 16: Es kommt durch die Störung zu einer Aufhebung der Entartung von ε_0 ; λ gibt die Stärke des Störoperators an.

4.3.2 N-fache Entartung

Wir verallgemeinern nun auf Systeme \hat{H}_0 , welche N -fach entartet sein können, wobei wir hier auch den Fall mit einschließen, dass die entarteten Energieniveaus nur hinreichend knapp nebeneinander liegen.

Wir gehen analog zum Spezialfall der zweifachen Entartung vor und bilden eine Wellenfunktion $|\psi\rangle$, welche sich aus einer Linearkombination der N entarteten Eigenfunktionen von \hat{H}_0 zusammensetzt. Wie auch im vorherigen Fall kennen wir die Koeffizienten der Superposition im Vorhinein nicht:

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^N a_n |\phi_n\rangle \quad (4.34)$$

Setzt man diese Relation in die Schrödingergleichung ein, erhält man somit folgende Beziehung:

$$\sum_{n=1}^N a_n \hat{H}_0 |\phi_n\rangle + \sum_{n=1}^N a_n \hat{V} |\phi_n\rangle - \sum_{n=1}^N a_n E |\phi_n\rangle = 0$$

Projizieren wir jene Gleichung auf einen beliebigen Zustand aus dem entarteten Unterraum \mathcal{U}_N , können wir eine Matrixgleichung komponentenweise anschreiben, deren Lösungsvektor \mathbf{a} die Koeffizienten der Linearkombination (4.34) wiedergibt:

$$\sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N a_n \left(\langle \phi_{n'} | \hat{H}_0 | \phi_n \rangle + \langle \phi_{n'} | \hat{V} | \phi_n \rangle - E \langle \phi_{n'} | \phi_n \rangle \right) = \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N a_n [\delta_{n'n}(\varepsilon_0 - E) + V_{n'n}] = 0$$

Man kann die obige Gleichung auch in ihrer Gesamtheit in Matrizen angeben, wobei wir wieder auf eine Struktur stoßen, welche einem Eigenwertproblem entspricht:

$$[\mathbf{1}(E - \varepsilon_0) + \mathbf{V}] \mathbf{a} = 0 \quad (4.35)$$

Da davon ausgegangen wird, dass sämtliche Eigenwerte der Eigenzustände $\{|\phi_n\rangle\}_{n \in N}$ des Unterraumes \mathcal{U}_N den gleichen Eigenwert ε_0 tragen, ist \hat{H}_0 proportional zur Einheitsmatrix $\mathbf{1}$. Lösen wir die Säkulargleichung, können wir die absoluten Energien E des gestörten Systems beziehungsweise deren Energiedifferenz $\Delta = E - \varepsilon_0$ berechnen:

$$\det |\mathbf{V} - \mathbf{1}(E - \varepsilon_0)| = 0 \quad (4.36)$$

(4.36) ist eine Gleichung von Grad N mit N reellen Wurzeln. Es ist jedoch nicht garantiert, dass die Lösung der Säkulargleichung auf distinkte Lösungen führen wird und somit die Entartung vollständig aufheben kann; wir unterscheiden zwei Fälle:

- **Vollständige Entartungsaufhebung:** Die Lösung der Säkulargleichung ergibt *genau* N verschiedene Lösungen. Das bedeutet, dass die Störung \hat{V} kann somit die Entartung vollständig aufhebt und es kann jeder Eigenenergie eine individuelle Eigenfunktion $|\psi_i\rangle$ durch einen eindeutigen Eigenvektor \mathbf{a}_i zugeordnet werden.
- **Partielle Entartungsaufhebung:** Die Lösung der Säkulargleichung führt auf *weniger* als N distinkter Lösungen; manche Eigenwerte $\Delta = E - \varepsilon_0$ werden mehrfach auftreten. Die Störung \hat{V} ist somit nicht in der Lage sämtliche Entartungen vollständig aufzuheben. Das ist insbesondere der Fall, wenn die Symmetrie des ursprünglichen Potentials unvollständig bricht, sodass die restlichen Symmetrien weiterhin zu Entartungen der Eigenenergie führen können. Die Eigenzustände sind hier nicht eindeutig bestimmt.

Für $N \rightarrow \infty$ gilt, dass eine vollständige Orthonormalbasis $\{|\phi_n\rangle\}$ existiert und die Lösung exakt wiedergegeben werden kann – es besteht eine Gleichheit zwischen der Störungstheorie und der Matrizenmechanik.

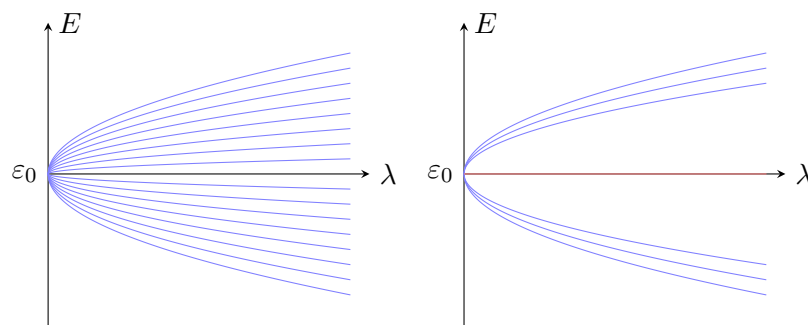


Abb. 17: Ein System hat für eine Energie ε_0 einen Entartungsgrad $g = 18$. (links) Die Störung kann die Entartung vollständig aufheben. (rechts) Die Störung hebt die Entartung nur partiell auf; das System bleibt in diesem Fall weiterhin 12-fach entartet.

Fassen wir für den Fall der vollständigen Entartungsaufhebung zusammen und geben unser Vorgehen in einer Art „Kochrezept“ der entarteten Störungstheorie an:

- Identifikation des entarteten Unterraumes, welcher im nächsten Schritt diagonalisiert werden soll.
- Lösung der Eigenwertgleichung der entarteten Störungstheorie (4.35).
- Bestimmung der Wurzeln der Säkulargleichung, welche den Energiekorrekturen erster Ordnung entsprechen. Die dazu gehörigen Eigenvektoren bilden die Koeffizienten der Linearkombination des ungestörten Systems, welche das gestörte Problem löst.
- Berechnung der Energiekorrekturen höherer Ordnung erlaubt die Verwendung des Formalismus der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie, da die neuen Zustände den entarteten Unterraum diagonalisieren und somit die Entartung aufheben.

Beispiel: Linearer Stark-Effekt

Symmetrische Potentiale besitzen bis zu einem gewissen Grad entartete Eigenenergien; je größer die Symmetrie, desto mehr entartete Zustände können erwartet werden. Wir wollen nun konkret das sphärisch-symmetrische Coulombpotential untersuchen, welches zu einer Entartung in der Drehimpuls-Quantenzahl l , der magnetischen Quantenzahl m und in der Spin-Quantenzahl s führt. In der ungestörten Schrödingergleichung werden die Eigenenergien E_n ausschließlich nur durch die Hauptquantenzahl n bestimmt. Zu jeder Energie E_n lassen sich also $N = 2n^2$ entartete Eigenfunktionen $|n, l, m, s, m_s\rangle$ finden (die

Spin-Quantenzahlen werden im Folgenden vernachlässigt). Ein einzelnes Elektron im Coulombpotential ($\sim 1/|\mathbf{r}|$) wird nun durch die Anwesenheit eines externen elektrischen Feldes \mathbf{F} gestört – die Verschiebung und Aufspaltung der Energieniveaus heißt *Stark-Effekt*.

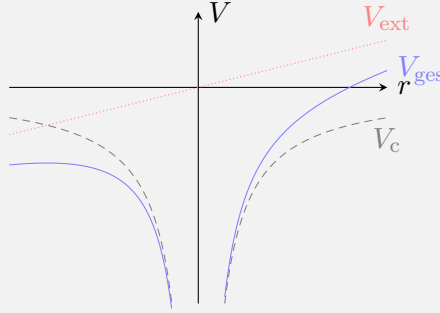


Abb. 18: Coulombpotential V_c und externes elektrisches Feld V_{ext} werden überlagert und führen auf eine gestörte Schrödingergleichung mit einem totalen Potential V_{ges} .

Wechselwirkung zwischen einem elektrischen Dipol und einem elektrischen Feld führt zu einer Änderung der potentiellen Energie; wir können dies in im Störoperator \hat{V} formalisieren als:

$$\hat{V} = -\hat{\mathbf{d}}\mathbf{F} = e\hat{\mathbf{r}}\mathbf{F} \quad (4.37)$$

$\hat{\mathbf{d}} = q\hat{\mathbf{r}}$ ist der (elektrische) Dipoloperator, $\hat{\mathbf{F}}$ der Operator des elektrischen Feldes – beide Operatoren können aufgrund der fehlenden Wirkung auf Spin-Eigenzustände die Spin-Entartung nicht aufheben. Wir treffen die vereinfachende Annahme, dass $\hat{\mathbf{F}}$ exklusiv in die z -Richtung zeigt ($\hat{V} = eF\hat{z}$) und diskutieren den Einfluss auf Wellenfunktionen mit $n = 2$ (die Energie von $n = 1$ wird durch ein lineares elektrisches Feld nicht beeinflusst und es kommt zu keiner Verschiebung, ein Argument dafür wird später geliefert).

Für die Eigenenergie $E_2 \equiv \varepsilon_0$ lassen sich 8 Eigenfunktionen finden: $|200\rangle$, $|210\rangle$, $|211\rangle$ und $|21-1\rangle$ (aufgrund des Spins jeweils doppelt vertreten). Mit diesen Eigenzuständen können die Matrixkomponenten des Störoperators in Form einer (4×4) -Matrix bestimmt werden, um die konkreten Eigenenergie des gestörten Systems durch die Säkulargleichung $\det|\mathbf{V} - \mathbf{1}(E - \varepsilon_0)| = 0$ aus (4.36) zu bestimmen:

$$\begin{aligned} V_{ij} &= \langle nlm|\hat{V}|nl'm'\rangle = \\ &= eF \langle nlm|\hat{z}|nl'm'\rangle = \\ &= eF \langle nlm|\hat{r}_0^1|nl'm'\rangle = \\ &= eF \langle l', m'; 1, 0|l, m\rangle \langle nl||\hat{r}^1||nl'\rangle \end{aligned} \quad (4.38)$$

Natürlich wäre es an dieser Stelle möglich, mit $z = r \cos(\vartheta)$ den Erwartungswert über die Eigenfunktionen $|2lm\rangle$ zu berechnen; wir werden an dieser Stelle allerdings einen anderen Weg beschreiten. Wir verwenden anstatt einer kartesischen Darstellung eine Identität in der sphärischen Basis:

$$\hat{z} = \hat{r}_0^1 = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0(\Omega)$$

$\hat{z} = r_0^1$ ist ein Tensoroperator erster Stufe; es kann zur Lösung der Matrixelemente das Wigner-Eckart-Theorem (3.32) herangezogen werden, wobei $\langle l', m'; 1, 0|l, m\rangle$ die Glebsch-Gordan-Koeffizienten sind. Damit diese nicht verschwinden muss zumindest für die magnetische Komponente gelten, dass $m' = m$.

Durch die Glebsch-Gordan-Koeffizienten konnte also bereits eine Beziehung für die magnetischen Quantenzahlen gefunden werden. Nutzen wir die Paritätscharakteristika der

Wasserstoff-Wellenfunktionen $\hat{\Pi}|nlm\rangle = (-1)^l|nlm\rangle$ und der Ortsoperatoren-Komponente $\hat{\Pi}\hat{r}_0^1 = -\hat{r}_0^1$ aus, können wir eine analoge Beziehung für die Bahndrehimpuls-Quantenzahl ableiten:

$$\langle nlm|\hat{r}_0^1|nl'm'\rangle = \langle nlm|\hat{\Pi}\hat{r}_0^1\hat{\Pi}|nl'm'\rangle = (-1)^{1+l+l'}\langle nlm|\hat{r}_0^1|nl'm'\rangle$$

Damit die Gleichheit beider Seiten erfüllt ist, muss $2n = 1 + l + l'$ gelten – die Summe der Drehimpulse $l + l'$ ist gezwungenermaßen eine ungerade Zahl dar. Die Differenz $\Delta l = l - l'$ kann also nur größer als Null sein, wobei wir aus einer Beziehung der Glebsch-Gordan-Koeffizienten $|l' - 1| \leq l \leq |l' + 1|$ schließen können, dass der Betrag der Differenz maximal $|\Delta l| \leq 1$ sein darf.

Man erhält so Auswahlregeln, anhand welcher die (nicht-)verschwindenden Matrixelemente bestimmt werden können:

$$\Delta l = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta m = 0 \quad (4.39)$$

Jetzt wird auch klar, warum ein Zustand mit $n = 1$ (bei linearen externen Feldern) nur verschwindende Ergebnisse liefert: Ist $n = 1$, kann der Drehimpuls nur den Wert $l = 0$ annehmen, die Regeln aus (4.39) können also nicht erfüllt werden (anders für die Korrektur zweiter Ordnung mit Ordnungsparameter E^2 , welche allerdings dem *quadratischem* Stark-Effekt entspricht). Anders für $n = 2$, die Drehimpulsquantenzahlen müssen sich um ± 1 unterscheiden, während die magnetischen Quantenzahlen gleich bleiben muss. Es ergibt sich daher für die Störungsmatrix:

$$\mathbf{V} = eF \langle 210|\hat{r}_0^1|200\rangle \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

In der oberen Matrix sind sämtlich Komponenten rot hinterlegt, welche durch $\Delta l = \pm 1$ ausgeschlossen werden, während ein Verbot durch $\Delta m = 0$ mit rot hinterlegt ist.

Für das reduzierte Matrixelement gilt, dass $\langle 210|\hat{r}_0^1|200\rangle = \langle 200|\hat{r}_0^1|210\rangle$ ist; für die konkrete Berechnung muss über die Eigenfunktionen $|200\rangle$ und $|210\rangle$ integriert werden:

$$\begin{aligned} \langle 210|\hat{r}_0^1|200\rangle &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^\infty dr r^2 R_{2p}^*(r) r R_{2s}(r) \int_0^{4\pi} d\Omega Y_1^{0*} Y_0^0(\Omega) Y_0^0 = \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} \int_0^\infty dr r^3 R_{2p}(r)^* R_{2s}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} (-\sqrt{3})^3 a_0 = -3a_0 \end{aligned} \quad (4.40)$$

Das Matrixelement entspricht eigentlich der Stärke des elektrischen Dipolmoments $|d_z| = 3ea_0$. Jene Lösung führt zu einer finalisierten Form der Störungsmatrix, welche die neuen Energieniveaus quantitativ beschreibt:

$$\mathbf{V} = -3ea_0 F \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.41)$$

Gestörte Eigenenergien Durch die Blockgestalt der Matrix werden nur Eigenenergie der Zustände $|200\rangle$ und $|210\rangle$ verschoben; die Entartung von $|211\rangle$ und $|21-1\rangle$ bleibt weiterhin bestehen. Um die gestörten Eigenenergien explizit zu erhalten muss die Säkulargleichung

(4.36) gelöst werden, wobei wir unseren Energienullpunkt so verschieben, dass die entarteten Eigenenergien ε_0 von \hat{H}_0 Null entsprechen (man bewirkt damit, dass bei der Berechnung der gestörten Energieeigenwerte nur die Abweichung ΔE von den ungestörten Niveaus erhalten werden und nicht der absolute Energiewert). Durch die Blockgestalt von \mathbf{V} können die Eigenenergien E_3 und E_4 sofort berechnet werden zu $E_3 = E_4 = 0$, es kommt also zu keiner Verschiebung der Energieniveaus und die Entartung bleibt in diesen beiden Fällen bestehen.

Für die beiden anderen Energieeigenwerte kommt es jedoch zur gewünschten Aufhebung der Entartung:

$$0 = \det \begin{vmatrix} -\Delta E & -3ea_0F \\ -3ea_0F & -\Delta E \end{vmatrix} = \Delta E^2 - (3ea_0F)^2 \Rightarrow \Delta E_{\pm} = \pm 3ea_0F$$

Das Anlegen des externen elektrischen Feldes führt zur Anhebung und Absenkung zweier Energieniveaus, welche als Funktion der Feldstärke zunimmt.

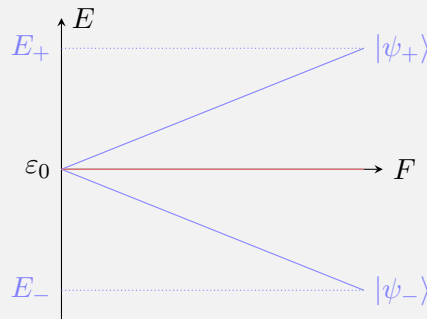


Abb. 19: Mit zunehmender Feldstärke spalten zwei der vier entarteten Niveaus linear auf.

Gestörte Eigenzustände Die Eigenzustände zu den verschobenen Energieniveaus setzen sich als Linearkombination von $|200\rangle$ und $|210\rangle$ zusammen – berechnen wir die Eigenfunktionen des entarteten Unterraumes ergibt sich diese auf natürliche Weise:

$$-3ea_0F \begin{pmatrix} \mp 1 & 1 \\ 1 & \mp 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow a_1 = \pm a_2$$

Schlussendlich können wir die beiden Wellenfunktionen als s - p -Hybridorbitale zu den neuen Energieniveaus angeben als:

$$|\psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle \pm |210\rangle) \quad \text{zu} \quad E_{\pm} = -\frac{\hbar^2}{8\mu a_0^2} \pm 3ea_0F \quad (4.42)$$

Die Überlagerung der Orbitale im $2s$ - und im $2p$ -Zustand führt im elektrischen Feld zur Brechung der Symmetrie, welche den einzelnen Wellenfunktionen zugeschrieben werden kann. Das gilt nur für das $2p$ -Orbital welches in die Feldrichtung zeigt, für die anderen (in diesem Fall die orthogonalen $|211\rangle$ und $|21-1\rangle$) spielt es energetisch keine Rolle wie sie im Raum orientiert sind und eine Energieverschiebung mittelt sich somit zu Null. Die $2p$ -Wellenfunktion in Richtung des elektrischen Feldes wird durch dieses polarisiert. Für $|\psi_{+}\rangle$ und $|\psi_{-}\rangle$ kommt es zu einer unsymmetrischen Ladungsverteilungen, welche zur Ausbildung eines elektrischen Dipols führt – je nach der Ausrichtung im elektrischen Feld ergibt sich so die Energiehebung oder -senkung ($|\psi_{+}\rangle$ wurde so definiert, dass diesem Zustand der Energieanstieg erfolgt, $|\psi_{-}\rangle$ umgekehrt).

Für die neuen Eigenzustände gelten nicht mehr die Paritätsbeziehungen der individuellen Wellenfunktionen. Es kommt im Falle des Stark-Effekts bei einem in z -Richtung orientierten Feld aber zu einem interessantem Effekt:

$$\hat{\Pi} |\psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\hat{\Pi} |200\rangle \pm \hat{\Pi} |210\rangle \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle \pm (-1) |210\rangle) = |\psi_{\mp}\rangle \quad (4.43)$$

Die Zustände $|\psi_{\pm}\rangle$ erlauben nun die Bildung eines permanenten Dipolmoments; dies kann überprüft werden, indem wir zeigen, dass der Erwartungswert von $\hat{\mathbf{d}}$ existiert.

4.4 Variationsverfahren

Die bereits besprochenen Störungstheorien (sowohl die Rayleigh-Schrödinger als auch die entartete) liefern nur bei einer speziellen Art von Problemen sinnvolle Lösungen, nämlich nur, wenn bereits eine Lösung des ungestörten Problems \hat{H}_0 bekannt ist. In den allermeisten Fällen ist das jedoch nicht der Fall und man kann die herkömmlichen Methoden der Störungstheorie nicht mehr verwenden – eine Möglichkeit ist nun auf die *Variationsrechnung* zurückzugreifen.

Ritz'sches Variationsverfahren Bei dem *Ritz'schen Variationsverfahren* ist keine primäre Kenntnis über eine ungestörte Lösung notwendig. Es wird stattdessen eine Testfunktion $|\psi_T(\mathbf{r}, \alpha_i)\rangle$ konstruiert, nach dessen Parametern α_i man variiert, um ein Minimum der Wirkung beziehungsweise eines *Energiefunktionals* $E[\langle\phi|, |\psi\rangle]$ zu ermitteln. Dieses Energiefunktional wird *ad hoc* folgendermaßen konstruiert (die Begründung erfolgt später):

$$E[\langle\phi|, |\psi\rangle] = \frac{\langle\phi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\phi|\psi\rangle} \quad (4.44)$$

$E[\langle\phi|, |\psi\rangle]$ ist abhängig von variablen Testfunktionen $|\phi\rangle, |\psi\rangle$ und kann in dieser Form vorerst *nicht* Erwartungswert genannt werden, da $E[\langle\phi|, |\psi\rangle] \in \mathbb{C}$ ist. \hat{H} ist ein linearer, hermitescher Operator dessen Matrixdarstellung mit $\langle\phi|\hat{H}|\psi\rangle$ berechnet wird. Variiert man nun nach $\langle\phi|$ beziehungsweise $|\psi\rangle$ kann eine stationäre Lösung gefunden werden, welche dem energetischen Minimum, also dem Grundzustand, entsprechen soll. Dabei wird eine der beiden möglichen funktionalen Ableitungen verwendet:

$$\frac{\delta E}{\delta \langle\phi|} = \frac{\delta E}{\delta |\psi\rangle} = 0 \quad (4.45)$$

Die tatsächliche Ausführung der Variation des Energiefunktionals nach $\langle\phi|$ soll im Folgenden rigoros diskutiert werden. Betrachtet man die funktionale Ableitung $\delta E / \delta \langle\phi|$ als finite Ableitung, gilt $\langle\phi| \rightarrow \langle\phi| + \varepsilon \langle\alpha|$, wobei ε infinitesimal klein sein soll und $\langle\alpha|$ eine beliebige Verschiebung ist. Eingesetzt in das Energiefunktional erhält man über den Differenzenquotienten die Relation:

$$\Delta E = E[\langle\phi| + \varepsilon \langle\alpha|, |\psi\rangle] - E[\langle\phi|, |\psi\rangle] = \underbrace{\frac{\langle\phi| + \varepsilon \langle\alpha| \hat{H} |\psi\rangle}{\langle\phi| + \varepsilon \langle\alpha| |\psi\rangle}}_{\mathbb{I}} - \frac{\langle\phi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\phi|\psi\rangle} \quad (4.46)$$

Wir sind ausschließlich an der ersten Ordnung der Variation interessiert, weswegen wir den Ausdruck \mathbb{I} nach ε entwickeln. Berücksichtigen wir nur die erste Ordnung (mit $(1+\varepsilon x)^{-1} \approx 1-\varepsilon x$) folgt somit:

$$\mathbb{I} = \frac{1}{(\langle\phi| + \varepsilon \langle\alpha|) |\psi\rangle} = \frac{1}{\langle\phi|\psi\rangle + \varepsilon \langle\alpha|\psi\rangle} = \frac{1}{\langle\phi|\psi\rangle} \left(1 - \varepsilon \frac{\langle\alpha|\psi\rangle}{\langle\phi|\psi\rangle} \right) + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \quad (4.47)$$

Setzt man den entwickelten Nenner (4.47) in (4.46) ein, erhält man unter Vernachlässigung der Terme zweiter Ordnung die Beziehung:

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= \frac{\langle \phi | \hat{H} | \psi \rangle}{(\langle \phi | + \varepsilon \langle \alpha |) | \psi \rangle} + \frac{\varepsilon \langle \alpha | \hat{H} | \psi \rangle}{(\langle \phi | + \varepsilon \langle \alpha |) | \psi \rangle} - \frac{\langle \phi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \phi | \psi \rangle} \stackrel{(4.47)}{=} \\
 &= \frac{\langle \phi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \phi | \psi \rangle} + \varepsilon \frac{\langle \alpha | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \phi | \psi \rangle} - \varepsilon \frac{\langle \phi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \phi | \psi \rangle} \frac{\langle \alpha | \psi \rangle}{\langle \phi | \psi \rangle} - \frac{\langle \phi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \phi | \psi \rangle} + \mathcal{O}(\varepsilon^2) \stackrel{(4.44)}{\approx} \\
 &\approx \varepsilon \frac{\langle \alpha | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \phi | \psi \rangle} - \varepsilon \frac{E[\langle \phi |, | \psi \rangle] \langle \alpha | \psi \rangle}{\langle \phi | \psi \rangle} = \\
 &= \varepsilon \langle \alpha | \left(\frac{\hat{H} | \psi \rangle}{\langle \phi | \psi \rangle} - \frac{E[\langle \phi |, | \psi \rangle] | \psi \rangle}{\langle \phi | \psi \rangle} \right) = \\
 &= \varepsilon \langle \alpha | \frac{\delta E}{\delta \langle \phi |}
 \end{aligned}$$

Wir haben uns also ein Rezept für eine funktionelle Ableitung definiert. Es gilt daher:

$$\frac{\delta E}{\delta \langle \phi |} = \frac{\hat{H} | \psi \rangle}{\langle \phi | \psi \rangle} - \frac{E[\langle \phi |, | \psi \rangle] | \psi \rangle}{\langle \phi | \psi \rangle} \quad (4.48)$$

Unser Ziel war es, stationäre Zustände mithilfe der Variation des Energiefunktionals nach $\langle \phi |$ zu finden – verschwindet also die funktionelle Ableitung des Funktionals, erkennen wir Folgendes:

$$\frac{\delta E}{\delta \langle \phi |} = 0 \implies \hat{H} | \psi \rangle = E[\langle \phi |, | \psi \rangle] | \psi \rangle$$

Dieser Ausdruck erinnert stark an die Form der Schrödingergleichung, wobei $|\psi\rangle$ eine Eigenfunktion von \hat{H} ist! Das liegt daran, dass der Ausdruck für das Energiefunktional aus (4.44) genau so konstruiert wurde, dass unter Variation nach den Eigenfunktionen die Schrödingergleichung entsteht. Bereits zuvor haben wir allerdings festgestellt, dass $E[\langle \phi |, | \psi \rangle] \in \mathbb{C}$ gilt – die Energieeigenwerte der Schrödingergleichung müssen durch die Hermitizität des Hamiltonoperators zwangsweise reell sein. Man kann nun aber zeigen, dass für $E[\langle \phi |, | \psi \rangle] \in \mathbb{R}$ gilt, indem man das Energiefunktional nach $|\psi\rangle$ variiert (die explizite Form wird hier nicht angegeben, die Herleitung ist jedoch äquivalent zu (4.46) durchzuführen):

$$\frac{\delta E}{\delta | \psi \rangle} = 0 \implies \langle \phi | \hat{H} = \langle \phi | E[\langle \phi |, | \psi \rangle]$$

Konjugiert und transponiert man diesen Ausdruck ($\hat{H} = \hat{H}^\dagger$, wodurch $(\langle \phi | \hat{H})^\dagger = \hat{H} | \phi \rangle$) und vergleicht mit der stationären Lösung aus (4.48) findet man:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} | \psi \rangle &= E[\langle \phi |, | \psi \rangle] | \psi \rangle \\
 \hat{H} | \phi \rangle &= E[\langle \phi |, | \psi \rangle]^* | \phi \rangle
 \end{aligned}$$

Man findet die Relation $E[\langle \phi |, | \psi \rangle]^* = E[\langle \phi |, | \psi \rangle]$, da im Falle eines hermiteschen Hamiltonoperators die links und rechts wirkende Eigenfunktion $\langle \phi |$ und $|\psi\rangle$ gleich sein müssen – das Energiefunktional ist somit reell! Schreiben wir $\bar{E} = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$ können wir das Energiefunktional mit dem Erwartungswert des Hamiltonoperators für die Testfunktionen assoziieren; für ein optimales Variationsverfahren finden wir also Testfunktionen, welche einen möglichst geringen Energie-Erwartungswert liefern.

Die obige Argumentation ist nicht beschränkt auf eine Minimierung der Energie – durch das Ritz'sche Variationsverfahren können für beliebige Operatoren die kleinsten Eigenwerte nach oben hin abgeschätzt werden.

Anwendung des Variationsverfahren Um konkrete Probleme mittels eines Variationsverfahrens zu lösen muss, wie bereits bemerkt, eine hinreichend gute Testfunktion gewählt werden. Das geschieht in der Praxis entweder durch geschicktes Raten oder Ausnutzen von Vorkenntnissen – einen allgemeinen Ansatz gibt es zur Findung der Testfunktion $|\psi_T(\mathbf{r}, \alpha_i)\rangle$ nicht. Eine Testfunktion $|\psi_T(\mathbf{r}, \alpha_i)\rangle$ muss dabei geschickt gewählt werden, beginnt man bereits mit einem falschen Ansatz erhält man keine Ergebnisse (oder zumindest falsche) und es können auch keine Folgeschlüsse gezogen werden, wie beispielsweise über die Konstruktion von angeregten Zuständen. Wurde die Testfunktion hinreichend gut gewählt, gilt für den ersten angeregten Zustände die Einschränkung, dass die Testfunktion $|\psi_{T,1}\rangle$ orthogonal auf den Grundzustand stehen muss ($\langle\psi_T|\psi_{T,1}\rangle = 0$). Für höhere Anregungen N gilt das selbe Prinzip: Eine Testfunktion $|\psi_{T,N}\rangle$ soll nun allerdings orthogonal zu sämtlichen Testfunktionen niedrigerer Energie sein (die Anzahl der notwendigen Nebenbedingungen nimmt also mit der Anregung zu).

Wählt man eine geeignete Testfunktion mit den Parametern α_i finden wir stationäre Zustände mittels Variation nach den einzelnen Parametern, wobei das Minimum in für alle α_i bestimmt werden muss:

$$E[\alpha_i] = \frac{\langle\psi_T(\mathbf{r}, \alpha_i)|\hat{H}|\psi_T(\mathbf{r}, \alpha_i)\rangle}{\langle\psi_T(\mathbf{r}, \alpha_i)|\psi_T(\mathbf{r}, \alpha_i)\rangle} \Rightarrow 0 = \frac{\delta E}{\delta \alpha_i} \quad (4.49)$$

Beschränken wir uns auf eine endliche Anzahl von Parametern haben wir nur einen reduzierten Parameterraum zur Verfügung und werden somit nur schwer ein tatsächliches globales Minimum finden. Nur bei völlig freier Variation kann ein solches berechnet werden; in der Praxis ist es aber schwer zu Überprüfen, ob tatsächlich ein globales Minimum vorliegt, wobei wir nach (4.50) immer eine obere Schranke festlegen können.

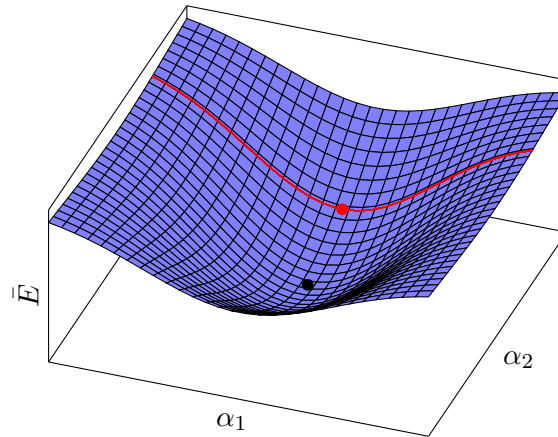


Abb. 20: Eine beschränkte Variation wird in den seltensten Fällen das globale Minimum (schwarzer Punkt) finden; die stationäre Lösung (roter Punkt) ist jedoch eine valide obere Schranke.

Eine tatsächliche Anwendung des Variationsverfahrens in der Praxis ist je nach der Problemstellung variabel, eine Beachtung folgender Punkte ist jedoch immer von Vorteil. Abhängig vom System können bestimmte Charakteristika der Testfunktion direkt festgelegt werden: Ist unser Potential symmetrisch ($[\hat{V}, \hat{\Pi}] = [\hat{H}, \hat{\Pi}] = 0$) ist auch $|\psi_T\rangle$ (anti-)symmetrisch; ist unser Potential räumlich begrenzt kann das asymptotische Verhalten der Testfunktion definiert werden. Dabei ist es meist von Vorteil, gerade zu Beginn möglichst einfache $|\psi_T\rangle$ zu wählen und die Zahl der Parameter eher gering zu halten.

Schranken des Variationsverfahren Die mit der Testfunktion gefundenen Eigenenergien müssen immer *über* dem tatsächlichen Energieniveau liegen oder diesem exakt entsprechen, da die minimale Energie nur von der „wahren“ Eigenfunktion erreicht wird. Das Variationsverfahren

ist dahingehend durch die ursprüngliche Genauigkeit der Testfunktion beschränkt. Die jeweiligen oberen Schranken können mit einer normierten Testfunktion $|\psi_T(\mathbf{r}, \alpha_i)\rangle \equiv |\psi_T\rangle$ für den Grundzustand gezeigt werden ($|n\rangle$ sind die bekannten Eigenfunktionen des Hamiltonoperators \hat{H} zu einem Eigenwert E_n):

$$\bar{H} = \langle \psi_T | \hat{H} | \psi_T \rangle = \sum_n E_n \langle \psi_T | n \rangle \langle n | \psi_T \rangle = \sum_n E_n |\langle n | \psi_T \rangle|^2 \geq E_0 \sum_n |\langle n | \psi_T \rangle|^2 = E_0 \quad \square$$

Dabei wurde verwendet, dass der Grundzustand E_0 zwangsläufig eine kleinere Energie haben muss als sämtliche andere Zustände. Außerdem wurde im letzten Schritt angenommen, dass $|n\rangle$ und $|\psi_n\rangle$ orthogonal aufeinander stehen – gilt dies nicht und ist die Testfunktion nur normiert, ist das Betragsquadrat von 1 verschieden. Die zentrale Aussage des Ritz'schen Variationsverfahren ist somit:

$$\frac{\langle \psi_T | \hat{H} | \psi_T \rangle}{\langle \psi_T | \psi_T \rangle} \geq E_0 \quad (4.50)$$

Das Variationsverfahren konvergiert von oben gegen das absolute energetische Minimum des Grundzustandes (somit den niedrigsten Eigenwert des Operators \hat{H}).

Beispiel: Variation für ein beliebiges Potential

Um das Variationsverfahren anhand eines Beispiels kennenzulernen untersuchen wir ein einfaches Potential der Form:

$$V(x) = \begin{cases} ax^2, & x \geq 0 \\ \infty, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (4.51)$$

Dabei erinnert $V(x)$ verdächtig an den harmonischen Quantenoszillator (mit $a = m\omega^2/2$), welcher allerdings auf den halben, eindimensionalen Raum eingeschränkt ist. Ziel soll es nun sein, mit einer geeigneten Wellenfunktion die Grundzustandsenergie \bar{E}_0 hinreichend abzuschätzen und zugehörige Wellenfunktion zu finden. Doch wie können wir eine Testfunktion passend wählen?

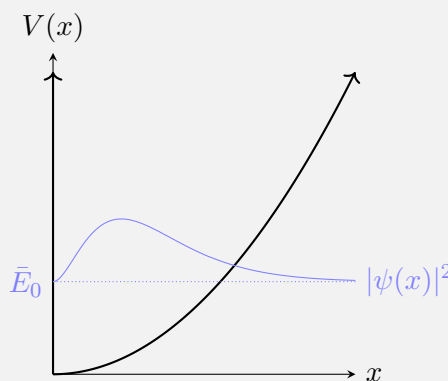


Abb. 21: Das gegebene Potential $V(x)$, sowie der Grundzustand \bar{E}_0 und der zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte.

Eine zielführende Strategien ist es, sich zuerst zu überlegen welche physikalischen Anforderungen die Testfunktion $\psi(x)$ überhaupt erfüllen muss:

- $[\hat{V}, \hat{\Pi}] \neq 0$: Unsere Wellenfunktionen müssen nicht zwingend (anti-)symmetrisch sein.

- $\psi(0) = 0$: Durch die Beschränktheit von $V(x)$ an der Stelle $x = 0$ muss die Testfunktion an dieser Stelle verschwinden.
- $\psi(x \rightarrow \infty) = 0$: Um Normierbarkeit der Testfunktion zu garantieren ist auch diese Annahme vernünftig.

Wir wählen zu Beginn eine möglichst einfache Testfunktionen (solange die oberen Bedingungen erfüllt sind):

$$\psi(x; \alpha) = \langle x | \psi(\alpha) \rangle = x e^{-\alpha x} \quad (4.52)$$

α ist an dieser Stelle der Parameter, nach welchem variiert werden soll. Mit der Substitution $y = 2\alpha x$ können wir über die Definition der Gamma-Funktion $\Gamma(n+1) = n!$ die folgenden Integrale einfach lösen:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int_0^\infty dx x^2 e^{-2\alpha x} = \frac{1}{(2\alpha)^3} \int_0^\infty dy y^2 e^{-y} = \frac{1}{(2\alpha)^3} \Gamma(3)$$

Für den Erwartungswert des Hamiltonoperator bei unseren Testfunktionen finden wir:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= \int_0^\infty dx x e^{-\alpha x} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + a x^2 \right) x e^{-\alpha x} = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\infty dx (2\alpha x - \alpha^2 x^2) e^{-2\alpha x} + a \int_0^\infty dx x^4 e^{-2\alpha x} = \\ &= \frac{\alpha \hbar^2}{m} \frac{1}{(2\alpha)^2} \Gamma(2) - \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2m} \frac{1}{(2\alpha)^3} \Gamma(3) + a \frac{1}{(2\alpha)^5} \Gamma(5) \end{aligned}$$

Wir erhalten somit einen Relation für unser Energiefunktional \bar{E} , welches nun von der Variationsparameter α abhängig ist:

$$\bar{E} = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\alpha \hbar^2}{m} 2\alpha \frac{\Gamma(2)}{\Gamma(3)} - \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2m} + a \frac{1}{(2\alpha)^2} \frac{\Gamma(5)}{\Gamma(3)} = \frac{\alpha^4 \hbar^2 + 6am}{2m\alpha^2}$$

Variieren wir nach α und bestimmen den Parameter für ein stationäres \bar{E} , erhalten wir ein α , welches das Energiefunktional minimiert:

$$\frac{d\bar{E}}{d\alpha} = \frac{\alpha^4 \hbar^2 - 6am}{m\alpha^3} \stackrel{!}{=} 0 \implies \alpha = \left(\frac{6am}{\hbar^2} \right)^{1/4}$$

Somit sind wir in der Lage, \bar{E} und $\psi(x; \alpha)$ explizit anzugeben. Der Erwartungswert der Energie ergibt konkret:

$$\bar{E}_0 = \hbar \sqrt{\frac{6a}{m}} \quad (4.53)$$

Vergleichen wir das mit dem Grundzustand des harmonischen Oszillators $E_{\text{HO}} = \hbar\omega/2$ liegt (4.53) höher. Dies ist zwar nachvollziehbar, allerdings bedeutet dies nicht, dass (4.53) den *tatsächlichen* Grundzustand repräsentiert, nur dass das reale $E_0 \leq \bar{E}_0$ sein muss.

Beispiel: Grundzustand des Helium-Atoms

Während die Schrödingergleichung für Wasserstoff-ähnliche Atome noch analytisch lösbar ist, gelingt uns dies für Atome mit zwei Elektronen wie dem Helium nicht mehr. Wir wollen daher mit dem Variationsverfahren versuchen, die Grundzustandsenergie des Helium abzuschätzen (tatsächlich kann auch $E_{\text{He},0}$ für das He-Atom exakt berechnet werden).

Der Hamiltonoperator für das Helium-Atom kann folgendermaßen angeschrieben werden:

$$\hat{H}_{\text{He}} = \frac{-\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_1|} - \frac{1}{|\mathbf{r}_2|} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{V} \quad (4.54)$$

Wir wählen als Testfunktion das Produkt zweier Wasserstoff-Wellenfunktionen des Grundzustandes $|n, l, m\rangle_i$, wobei für den Ortsraum gilt:

$$\psi(\mathbf{r}; \alpha) = \langle \mathbf{r} | (|n, l, m\rangle_1 \otimes |n, l, m\rangle_2) = e^{-\alpha(r_1+r_2)} \quad (4.55)$$

Eine Normierung ist im Vorhinein nicht verpflichtend (weswegen wir den Quotienten $\langle \psi | \psi \rangle$ immer mitberechnen). α soll in Anlehnung an die Wasserstoff-Wellenfunktionen den radialen Abstand r_i in Relation zum Bohr'schen Radius a_0 setzen und zudem von einer *effektiven Ladungszahl* abhängig sein (insgesamt also $\alpha = Z_{\text{eff}}/a_0$). Neben dem Wechselwirkungsterm zwischen den Elektronen ist Z_{eff} die Physik des Helium-Atoms einzufangen – durch das zweite Elektron sieht ein Elektron nicht nur den Kern, sondern auch das zweite Elektron, welches die Kernladung bis zu einem gewissen Grad abschirmen kann.

Mit der Substitution $y_i = 2r_i/\alpha$ können wir die Normierung der Testfunktion berechnen:

$$\langle \psi | \psi \rangle = (4\pi)^2 \prod_{i=1}^2 \int_0^\infty dr_i r_i^2 e^{-2\alpha r_i} = (4\pi)^2 \prod_{i=1}^2 \frac{1}{(2\alpha)^3} \int_0^\infty dy_i y_i^2 e^{-y_i} = \frac{\pi^2}{\alpha^6}$$

Den Erwartungswert des Hamiltonoperators soll nun in die \hat{H}_i und in den Störoperator \hat{V} aufgetrennt werden. Für $\hat{V} = \langle \hat{V} \rangle$ drehen wir unser Koordinatensystem so, dass \mathbf{r}_1 mit der z -Achse übereinstimmt (der Winkel zwischen den beiden Vektoren \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 ist $\vartheta_{12} \equiv \vartheta_2$):

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2\alpha r_1} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2\alpha r_2} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2\alpha r_1} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2\alpha r_2} \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{1}{\sqrt{\mathbf{r}_1^2 + \mathbf{r}_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\vartheta_2)}} = \\ &= \frac{2\pi e^2}{\epsilon_0} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2\alpha r_1} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2\alpha r_2} \underbrace{\int_0^\pi d\vartheta_2 \frac{\sin(\vartheta_2)}{\sqrt{\mathbf{r}_1^2 + \mathbf{r}_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\vartheta_2)}}}_{\mathbb{I}_1} \end{aligned}$$

Wir müssen durch die Wahl unseres Koordinatensystems nur über den Winkel ϑ_2 integrieren; das Winkelintegral kann mit $u = \mathbf{r}_1^2 + \mathbf{r}_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\vartheta_2)$ vereinfacht werden:

$$\mathbb{I}_1 = \int_0^\pi d\vartheta_2 \frac{\sin(\vartheta_2)}{\sqrt{\mathbf{r}_1^2 + \mathbf{r}_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\vartheta_2)}} = \int_{(r_1-r_2)^2}^{(r_1+r_2)^2} \frac{du}{2r_1 r_2} \frac{1}{\sqrt{u}} = \frac{(r_1 + r_2) - |r_1 - r_2|}{r_1 r_2}$$

Durch die Betragsfunktion müssen wir hier eine Fallunterscheidung vornehmen, wobei bei $r_1 > r_2$ für das Integral $\mathbb{I}_1 = 2/r_1$ folgt und bei $r_1 < r_2$ das Integral $\mathbb{I}_1 = 2/r_2$ ergibt:

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle &= \frac{2\pi e^2}{\epsilon_0} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2\alpha r_1} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2\alpha r_2} \cdot \mathbb{I}_1 = \\ &= \frac{4\pi e^2}{\epsilon_0} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2\alpha r_1} \left(\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-2\alpha r_2} + \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-2\alpha r_2} \right) = \\ &= \frac{4\pi e^2}{\epsilon_0} \left(\underbrace{\int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-2\alpha r_1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-2\alpha r_2}}_{\mathbb{I}_2} + \underbrace{\int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2\alpha r_1} \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-2\alpha r_2}}_{\mathbb{I}_3} \right) \end{aligned}$$

Das wir hier zuerst über dr_2 integrieren ist willkürlich. Die Integrale \mathbb{I}_2 und \mathbb{I}_3 können jeweils durch partielle Integrationen gelöst werden:

$$\begin{aligned}\mathbb{I}_2 &= \int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-2\alpha r_1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-2\alpha r_2} = \\ &= \frac{1}{4\alpha^3} \int_0^\infty dr_1 r_1 e^{-2\alpha r_1} \left[1 - \left(1 + 2\alpha r_1 - 2\alpha^2 r_1^2 \right) e^{-2\alpha r_1} \right] = \frac{5}{256\alpha^5} \\ \mathbb{I}_3 &= \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2\alpha r_1} \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-2\alpha r_2} = \\ &= \frac{1}{4\alpha^2} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2\alpha r_1} (1 + 2\alpha r_1) e^{-2\alpha r_1} = \frac{5}{256\alpha^5}\end{aligned}$$

Wir haben nun sämtliche Integrale gelöst; der Erwartungswert des Wechselwirkungsterm ergibt sich nun aus der Summe von \mathbb{I}_2 und \mathbb{I}_3 zu:

$$\bar{V} = \frac{\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\alpha^6}{\pi^2} \frac{4\pi e^2}{\varepsilon_0} \frac{5}{128\alpha^5} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0} \frac{5a_0}{4} \alpha = -\frac{E_0}{Z^2} \frac{5}{4} Z_{\text{eff}}$$

Nun müssen wir das gleiche Prozedere für die einzelnen Hamiltonoperatoren \hat{H}_i wiederholen. Dabei verwenden wir die Darstellung der Schrödingergleichung in sphärisch-symmetrischen Koordinaten und vernachlässigen Terme, welche vom Drehimpuls abhängen, direkt, da im Grundzustand $l = 0$ gilt. Somit gilt mit der Normierung $\langle \psi | \psi \rangle = \pi/a_0^3$:

$$\begin{aligned}\bar{H}_i &= \frac{\langle \psi | \hat{H}_i | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = -\frac{\alpha^3}{\pi} \cdot 4\pi \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \int_0^\infty dr_i r_i^2 e^{-\alpha r_i} \left(\frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{d^2}{dr^2} + \frac{me^2}{4\pi\varepsilon_0 \hbar^2} \frac{2Z}{r} \right) e^{-2\alpha r_i} = \\ &= -\frac{2\hbar^2 \alpha^3}{m} \int_0^\infty dr_i r_i^2 e^{-\alpha r_i} \left[\frac{2}{r_i} \left(\frac{Z}{a_0} - \alpha \right) + \alpha^2 \right] = \\ &= -\frac{\hbar^2 Z^2}{2ma_0^2} \frac{a_0^2}{Z^2} \alpha \left(\frac{2Z}{a_0} - \alpha \right) = \\ &= E_0 \left(2 - \frac{Z_{\text{eff}}}{Z} \right) \frac{Z_{\text{eff}}}{Z}\end{aligned}$$

Setzen wir die effektive Ladungszahl $Z_{\text{eff}} = Z$ (ein Elektron spürt also nur die Ladung des Kerns) wird $\bar{H}_i = E_0 = -54.4 \text{ eV}$. Der Erwartungswert der Gesamtenergie des Helium-Atoms beläuft sich mit zweimal $\langle \psi | \hat{H}_i | \psi \rangle$ und einmal $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$ auf:

$$\bar{H} = 2E_0 \left(2 - \frac{Z_{\text{eff}}}{Z} \right) \frac{Z_{\text{eff}}}{Z} - \frac{E_0}{Z^2} \frac{5}{4} Z_{\text{eff}} = E_0 \left[2 \left(2 - \frac{Z_{\text{eff}}}{Z} \right) - \frac{5}{4} \frac{1}{Z} \right] \frac{Z_{\text{eff}}}{Z}$$

Wir erinnern uns: Variation nach dem Parameter Z_{eff} führt auf das Energieminimum unserer Testfunktion. Es folgt:

$$\frac{d\bar{H}}{dZ_{\text{eff}}} = E_0 \left(\frac{4}{Z} - \frac{4Z_{\text{eff}}}{Z^2} - \frac{5}{4} \frac{1}{Z^2} \right) \stackrel{!}{=} 0 \implies Z_{\text{eff}} = Z - \frac{5}{16}$$

Ein Elektron des Helium-Atom mit $Z = 2$ spürt somit eine effektive Ladung $Z_{\text{eff}} = 1.6875$ des Kerns. Involviertere approximative Methoden sowie das Experiment finden den theoretischen Grundzustand $E_{\text{He},0} = -79 \text{ eV}$, mit unsere effektiven Ladungszahl aus dem Variationsverfahren Z_{eff} erhalten wir hingegen $\bar{H}_{\text{eff}} = -77.45 \text{ eV}$, was einer Abweichung von $\sim 2\%$ entspricht! Dies ist beachtlich, war unser Ansatz ja nur das Produkt zweier Wasserstoff-Wellenfunktionen. Selbst mit $Z_{\text{eff}} = 2$ würden wir $\bar{H} = -74.8 \text{ eV}$ (eine Abweichung von $\sim 5\%$) erhalten.

4.5 Zeitabhängige Störungstheorie

Bisher haben wir lediglich zeitunabhängige Störungen betrachtet, sowohl in nicht-entarteten als auch in entarteten Systemen. Was passiert nun aber, wenn die vorliegende Störung $\hat{V}(t)$ selbst von der Zeit abhängt?

Wir gehen wieder von einer im Vergleich zum Potential schwachen Störungen aus, wobei wir nun einer Variation der Stärke der Störung als Funktion der Zeit t zulassen. Weiters fordern wir, dass das System \hat{H}_0 selbst zeitunabhängig ist ($[\hat{H}_0, \hat{U}_0] = 0$) und keine Entartung vorliegen darf. Die ungestörte Schrödingergleichung beläuft sich somit auf:

$$\hat{H}_0 |\phi_n\rangle = \varepsilon_n |\phi_n\rangle \quad (4.56)$$

Ein Eigenzustand $|\phi_n\rangle$ ist stationär; eine Zeitentwicklung ändert vorerst nur die Phase. Es soll nun eine Störung $\hat{V}(t)$ zum Zeitpunkt $t = 0$ eingeschaltet werden, zuvor ist $\hat{V}(t < 0) = 0$ und es gilt nach wie vor die ungestörte Schrödingergleichung. Ab $t = 0$ wird unser gesamter Hamiltonoperator abhängig von der Zeit:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \theta(t)\hat{V}(t) \quad (4.57)$$

Ist $t < 0$ befindet sich das System im initialen, stationären Eigenzustand $|\phi_i\rangle$, für $t \geq 0$ gilt dies nicht mehr – die Störung $\hat{V}(t)$ dreht das System aus seinem Eigenzustand heraus. Während für $t < 0$ durch $[\hat{H}_0, \hat{U}_0] = 0$ ein zeitentwickelter Zustand ebenso ein Eigenzustand von \hat{H}_0 ist, gilt dies für $\hat{U}_0(t, 0) |\phi_i\rangle$ durch $[\hat{H}, \hat{U}_0] = 0$ im Falle von $t > 0$ nicht mehr zwangsläufig.

Übergangswahrscheinlichkeiten Wir wollen nun in den folgenden Abschnitten die *Übergangsamplituden* $\mathcal{P}_{if}(t)$ berechnen, welche die Wahrscheinlichkeit wiedergeben, dass sich ein System vom Initialzustand $|\phi_i\rangle$ zum Zeitpunkt $t > 0$ in den Zustand $|\phi_f\rangle$ gedreht wird. Dieser finale Zustand $|\phi_f\rangle$ ist ein Eigenzustand eines beliebigen hermiteschen Operator \hat{F} , welcher die folgende Eigenwertgleichung erfüllt:

$$\hat{F} |\phi_f\rangle = f |\phi_f\rangle \quad (4.58)$$

\hat{F} ist die Observable, welche zum Zeitpunkt t bestimmt werden soll, während f der zu erwartende Messwert ist. Durch die zeitliche Propagation ist $|\phi_f\rangle$ nicht mehr zwingend ein Eigenzustand des zeitunabhängigen Hamiltonoperators \hat{H}_0 ; wir wollen daher den Zustand unseres Systems wahlweise durch eine andere Messgröße \hat{F} festlegen. Sprich, der Initialzustand $|\phi_i\rangle$ wird durch eine zeitabhängige Störungen in den finalen Zustand $|\phi_f\rangle$ gedreht, wobei die Wahrscheinlichkeit f für eine Observable \hat{F} zu messen durch \mathcal{P}_{if} festgelegt ist. Im Schrödingerbild gilt die zeitabhängige Schrödingergleichung, wobei $|\psi(t)\rangle$ die zeitabhängigen Eigenfunktionen des Hamiltonoperators \hat{H} sind:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle = (\hat{H}_0 + \theta(t)\hat{V}(t)) |\psi(t)\rangle \quad (4.59)$$

Wird erst zum Zeitpunkt $t = 0$ die Störung $\hat{V}(t)$ wirksam, befindet sich bis dahin unser System im Zustand $|\phi_i\rangle$; die Eigenfunktionen von \hat{H} sind daher zum Zeitpunkt $t = 0$ gegeben als $|\psi(0)\rangle = |\phi_i\rangle$. Über die Wirkung des Zeitentwicklungsoperators $\hat{U}(t, 0)$ können wir $|\psi(t)\rangle$ an einem beliebigen Zeitpunkt $t > 0$ auswerten. Die Übergangswahrscheinlichkeit zu $|\phi_f\rangle$ ist somit bestimmt als die Projektion von $|\psi(t)\rangle$ auf jenen finalen Zustand:

$$a_{if}(t) = \langle \phi_f(t) | \psi(t) \rangle = \langle \phi_f(t) | \hat{U}(t, 0) | \psi(0) \rangle = \langle \phi_f(t) | \hat{U}(t, 0) | \phi_i \rangle \implies \mathcal{P}_{if}(t) = |a_{if}(t)|^2 \quad (4.60)$$

Ein Addendum zur Notation der Zeitentwicklungsoperatoren: Trägt \hat{U}_0 den Index 0, so wird die zeitliche Propagation durch den ungestörten, zeitunabhängigen Hamiltonoperator \hat{H}_0 generiert, während im Falle eines indexlosen \hat{U} die Zeitentwicklung von $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \theta(t)\hat{V}(t)$ verursacht wird.

4.5.1 Zeitgeordneter Zeitentwicklungsoperator

Die konkrete Form des Zeitentwicklungsoperators $\hat{U}(t, t')$ folgt aus der Schrödingergleichung im Schrödingerbild:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}(t, 0) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, 0) \quad (4.61)$$

Werden beide Seiten über dt von $t' = 0$ bis t integriert, ergibt sich der Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t)$ explizit durch triviales Umformen:

$$i\hbar \int_0^t dt' \frac{d}{dt'} \hat{U}(t, 0) = i\hbar [\hat{U}(t, 0) - \hat{U}(0, 0)] = i\hbar [\hat{U}(t, 0) - \mathbb{1}] = \int_0^t dt' \hat{H}(t') \hat{U}(t', 0)$$

Anstatt den gewohnten Exponentialansatz für den Zeitentwicklungsoperator zu erhalten ergibt sich hier eine komplexere Form; $\hat{U}(t, 0) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ ist nur dann möglich, wenn $[\hat{H}(t), \hat{H}(t')] = 0$ gilt. Der Kommutator ist im Allgemeinen aber nicht erfüllt, da $\hat{H}(t)$ seine Form nach jedem infinitesimalen Zeitinkrement Δt ändert. Stattdessen gilt:

$$\hat{U}(t, 0) = \mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{H}(t') \hat{U}(t', 0) \quad (4.62)$$

Die Auswertung des Integrals in $\hat{U}(t, 0)$ erfolgt meistens mit Näherungsverfahren, da eine analytische Lösung für gewöhnlich nicht möglich ist. Die grundlegende Problematik rührt daher, dass für eine Auswertung jener Hamiltonoperator zu jedem vorhergegangenen Zeitpunkt bekannt sein muss und somit eine Zeitordnung entsteht. Wir werden später ein iteratives Verfahren zur Approximation von $\hat{U}(t, 0)$ einführen, in welcher dies den Ausgangspunkt darstellt.

Wechsel in das Wechselwirkungsbild Um (4.62) zu vereinfachen, vollführen wir den Wechsel in das Wechselwirkungs- oder Diracbild. Wir erinnern uns: Im Wechselwirkungsbild transformieren Wellenfunktionen und Operatoren (aus dem Schrödingerbild) auf die folgende Art und Weise:

$$|\psi_I(t)\rangle = \hat{U}_0^\dagger(t, 0) |\psi(t)\rangle \quad \text{und} \quad \hat{A}_I(t) = \hat{U}_0^\dagger(t, 0) \hat{A} \hat{U}_0(t, 0) \quad \text{mit} \quad \hat{U}_0(t, 0) = e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}$$

Die Schrödingergleichung ist alleinig von der zeitabhängigen Störung $\hat{V}_I(t)$ abhängig, während der stationäre \hat{H}_0 -Term gänzlich wegfällt:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_I(t)\rangle = \hat{V}_I(t) |\psi_I(t)\rangle \quad (4.63)$$

Integriert man wieder beide Seiten von $t' = 0$ bis t , kann man die explizite Zeitentwicklung der Wellenfunktion im Wechselwirkungsbild $|\psi_I(t)\rangle$ errechnen:

$$i\hbar \int_0^t dt' \frac{d}{dt'} |\psi_I(t')\rangle = i\hbar (|\psi_I(t)\rangle - |\psi_I(0)\rangle) = \int_0^t dt' \hat{V}_I(t') |\psi_I(t')\rangle$$

Umformen ergibt eine Integralgleichung, welche die Form von $|\psi_I(t)\rangle$ im Diracbild definiert:

$$|\psi_I(t)\rangle = |\psi_I(0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}_I(t') |\psi_I(t')\rangle \quad (4.64)$$

Man findet auch ein Äquivalent zu (4.61) im Wechselwirkungsbild, indem in (4.63) für $|\psi_I(t)\rangle = \hat{U}_I(t, 0) |\psi_I(0)\rangle$ eine Zeitentwicklung von $t' = 0$ nach t durchführt. Wir finden also:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}_I(t, 0) = \hat{V}_I(t) \hat{U}_I(t, 0) \quad (4.65)$$

Beidseitige Integration und erneutes Umformen funktioniert äquivalent zur Ableitung von (4.64) von zuvor. Folgender Ausdruck ist nun etwas vereinfacht, da \hat{H}_0 nicht mehr direkt im Integral auftritt:

$$\hat{U}_I(t, 0) = \mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}_I(t') \hat{U}_I(t', 0) \quad (4.66)$$

Man bezeichnet diese Relation auch als eine *Volterra-Integralgleichung*.

Iterative Bestimmung des Zeitentwicklungsoperators Bei der expliziten Berechnung von $\hat{U}_I(t, 0)$ tritt nun wieder das Problem der Zeitordnung auf, man kann das Integral an einem Zeitpunkt nur auswerten, wenn sämtliche vorhergegangenen Werte bereits bekannt sind. Dieses Konzept soll im Folgenden näher im Rahmen eines Iterationsverfahren diskutiert werden. Wir wollen zuerst die Wellenfunktion $|\psi_I(t)\rangle$ approximativ beschreiben und so auf den Zeitentwicklungsoperator schließen.

Ausgangspunkt der Iteration (nullter Iterationsschritt) ist die Wellenfunktion zum Zeitpunkt $|\psi_I(0)\rangle$. Diese soll nun in (4.64) eingesetzt werden, was dem ersten Iterationsschritt entspricht. Es ist klar, dass dieser Schritt $|\psi_I(t)\rangle$ kaum approximieren kann; wir fahren also mit dem nächsten Iterationsschritt fort, indem wir die erste Iteration wieder in (4.64) einsetzen. Formal folgt (der hochgestellte Index entspricht dem derzeitigen Schritt):

0. Schritt | $|\psi_I^{(0)}(t)\rangle = |\psi_I(0)\rangle$

1. Schritt | $|\psi_I^{(1)}(t)\rangle = |\psi_I(0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}_I(t') |\psi_I^{(0)}(t')\rangle =$
 $= |\psi_I(0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}_I(t') |\psi_I(0)\rangle =$
 $= \left(\mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}_I(t') \right) |\psi_I(0)\rangle$

2. Schritt | $|\psi_I^{(2)}(t)\rangle = |\psi_I(0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}_I(t') |\psi_I^{(1)}(t')\rangle =$
 $= |\psi_I(0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}_I(t') \left(\mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t'} dt'' \hat{V}_I(t'') \right) |\psi_I(0)\rangle =$
 $= \left[\mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}_I(t') \left(\mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t'} dt'' \hat{V}_I(t'') \right) \right] |\psi_I(0)\rangle =$
 $= \left(\mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}_I(t') + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt' \hat{V}_I(t') \int_0^{t'} dt'' \hat{V}_I(t'') \right) |\psi_I(0)\rangle$

Durch die aufeinander-folgenden Störoperatoren $\hat{V}_I(t)$ zu verschiedenen Zeitpunkten wird nun klar, was genau unter der *Zeitordnung* zu verstehen ist: Dadurch, dass das $\hat{V}_I(t)$ und $\hat{V}_I(t')$ nicht vertauschen kann, müssen die Integrationen in einer wohldefinierten Reihenfolge durchgeführt werden (beginnend mit dem hintersten Operator). Weiters ist bereits nach zwei Iterationen zu erkennen, dass sich mit jeder Iteration die Anzahl der verschachtelten Integrale immer weiter erhöht. Um Schreibarbeit zu verhindern wird daher beim unendlich-vielen Iteration die zeitgeordnete Exponentialfunktion $\mathcal{T} \exp$ und deren Reihendarstellung eingeführt:

$$\mathcal{T} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}_I(t') \right\} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_0^t dt_1 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \hat{V}_I(t_1) \dots \hat{V}_I(t_n) \quad (4.67)$$

Dieser Ausdruck entspricht dem (geordneten) Zeitentwicklungsoperator $\hat{\mathcal{U}}_I(t, 0)$ im Diracbild, welcher die Volterra-Integralgleichung aus (4.66) löst:

$$\hat{\mathcal{U}}_I(t, 0) = \mathcal{T} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}_I(t') \right\} \quad (4.68)$$

Je größer wir die Anzahl n an Iterationsschritten wählen, desto feinere Zeitinkremente werden durch das Iterationsverfahren berücksichtigt und dementsprechend genauer wird unsere Zeitentwicklung.

Vertiefung: Geordneter Zeitentwicklungsoperator für $[\hat{V}_I(t), \hat{V}_I(t')] = 0$

Der (geordneten) Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}_I(t, 0)$ ist eine Verallgemeinerung des Zeitentwicklungsoperators, welche auch valide Ergebnisse für den Fall $[\hat{V}_I(t), \hat{V}_I(t')] \neq 0$ liefert. Nehmen wir jedoch nun an, dass in unserem System für alle Zeitpunkte t, t' der Kommutator $[\hat{V}_I(t), \hat{V}_I(t')] = 0$ gelten würde, kann der Ausdruck in (4.67) deutlich vereinfacht werden zu:

$$\begin{aligned} \hat{U}_I(t, 0) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_0^t dt_1 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \hat{V}_I(t_1) \dots \hat{V}_I(t_n) = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_0^t dt_1 \dots \int_0^t dt_n \hat{V}_I(t_1) \dots \hat{V}_I(t_n) = \\ &= \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}_I(t') \right\} \end{aligned} \quad (4.69)$$

Die Zeitordnung verschwindet, und die zeitgeordnete Exponentialfunktion geht in eine reguläre Exponentialfunktion über.

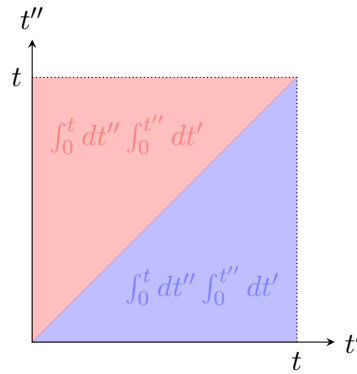


Abb. 22: Schematische Darstellung des Integrationsbereichs bei Vertauschung der Integrationsreihenfolge; wir erkennen, dass beide Flächen komplementär und gleich groß sind.

Das kann anschaulich am Beispiel des Schachtelintegrals aus der zweiten Iteration \mathbb{I}_2 in (4.67) gezeigt werden. Kommutieren $\hat{V}_I(t)$ und $\hat{V}_I(t')$ können die Integranden vertauscht werden ohne dass sich das Ergebnis ändert. Vertauschen der Operatoren führt jedoch zwangsläufig auch zu einer Umkehrung der Integrationsreihenfolge – während zuvor $t'' < t'$ galt, muss nun $t'' > t'$ sein. Die beiden Ungleichungen entsprechen jeweils einen komplementären Integrationsbereich mit gleich großer Fläche; Integration über den gesamten Integrationsbereich $t', t'' \in [0, t]$ schließt denn gesamten Integrationsbereich ein und würde somit die doppelte Fläche liefern. Wir finden somit:

$$\begin{aligned} \mathbb{I}_2 &= \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \hat{V}_I(t') \hat{V}_I(t'') = \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt' \hat{V}_I(t'') \hat{V}_I(t') = \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \hat{V}_I(t') \hat{V}_I(t'') = \frac{1}{2!} \frac{1}{(i\hbar)^2} \left[\int_0^t dt' \hat{V}_I(t') \right]^2 \end{aligned}$$

Mit jeder weiteren Iteration erhält man einen weiteren Faktor $1/n$, wobei n dem Iterationsschritt entspricht. Der gesamte Vorfaktor kann also mit $1/n!$ zusammengefasst werden, was nun die Summendefinition der Exponentialfunktion vervollständigt und bei $n \rightarrow \infty$ zu (4.69) führt.

4.5.2 Approximation der Übergangswahrscheinlichkeit

Wir können mittels der iterativen Näherung des Zeitentwicklungsoperators nun Übergangswahrscheinlichkeiten $\mathcal{P}_{if}(t)$ der Form (4.60) berechnen, wobei der Iterationsschritt mit der störungstheoretischen Ordnung gleichzusetzen ist. Sämtliche Zustände seien vorerst im Wechselwirkungsbild angeschrieben. Zusätzlich soll gelten, dass die Zustände $|\phi_i\rangle$ und $|\phi_f\rangle$ im Schrödingerbild beides Eigenzustände von \hat{H}_0 sind – wir können also die Energieeigenwerte nach einer zeitabhängigen Störung auswerten. Für diesen Spezialfall lassen sich die nullte Ordnung von $a_{if}^{(0)}(t)$ einfach berechnen zu:

$$a_{if}^{(0)}(t) = \langle \phi_{I,f} | \psi_I^{(0)}(t) \rangle = \langle \phi_{I,f} | \psi_I(0) \rangle = \langle \phi_{I,f} | \phi_{I,i} \rangle = \langle \phi_f | \hat{U}_0 \hat{U}_0^\dagger | \phi_i \rangle = \langle \phi_f | \phi_i \rangle = 0 \quad (4.70)$$

Als Eigenzustände von \hat{H}_0 stehen $|\phi_i\rangle$ und $|\phi_f\rangle$ orthogonal aufeinander. Für die erste Ordnung kann äquivalent vorgegangen werden, wenngleich die erste Ordnungskorrektur von $\psi_I(t)$ nun erstmals von vom initialen Zustand abweichen wird:

$$\begin{aligned} a_{if}^{(1)}(t) &= \langle \phi_{I,f} | \psi_I^{(1)}(t) \rangle = \\ &= \langle \phi_{I,f} | \mathbb{1} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}_I(t') | \psi_I(0) \rangle = \\ &= \langle \phi_{I,f} | \phi_{I,i} \rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle \phi_{I,f} | \hat{V}_I(t') | \phi_{I,i} \rangle = \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \langle \phi_f | \hat{U}_0(t) \hat{U}_0^\dagger(t') \hat{V}(t') \hat{U}_0(t') | \phi_i \rangle = \\ &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \langle \phi_f | e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} e^{+i\hat{H}_0 t'/\hbar} \hat{V}(t') e^{-i\hat{H}_0 t'/\hbar} | \phi_i \rangle \stackrel{(4.56)}{=} \\ &= -\frac{i}{\hbar} e^{-i\omega_f t} \int_0^t dt' \langle \phi_f | e^{+i\omega_f t'} \hat{V}(t') e^{-i\omega_i t'} | \phi_i \rangle = \\ &= -\frac{i}{\hbar} e^{-i\omega_f t} \int_0^t dt' \langle \phi_f | \hat{V}(t') | \phi_i \rangle e^{+i\omega_{if} t'} \end{aligned} \quad (4.71)$$

Um wieder im Schrödingerbild zu arbeiten muss vom Wechselwirkungsbild rücktransformiert werden – das trifft auf die finale Wellenfunktion $|\phi_{f,I}\rangle = \hat{U}_0^\dagger(t) |\phi_f\rangle$ zu, beziehungsweise auf den Störoperator $\hat{V}_I = \hat{U}_0^\dagger(t, 0) \hat{V}(t) \hat{U}_0(t, 0)$. Dadurch, dass der Zustand $|\phi_{I,f}\rangle$ nur zum Zeitpunkt t existiert, hat der entsprechende Zeitentwicklungsoperator eine Abhängigkeit von t und nicht von t' , wodurch dessen Wirkung vor das Integral gezogen werden darf. Als komplexe Phase entfällt jener Faktor bei der Bildung eines Betragsquadrates komplett. Die Übergangsfrequenz zwischen beiden Energieniveaus ist gegeben durch $\omega_{if} = \omega_f - \omega_i = (\varepsilon_f - \varepsilon_i)/\hbar$ und kann sowohl positiv als auch negativ sein (man beachte an dieser Stelle die Indizierung). Abhängig vom initialen und finalen Zustand können wir ein Matricelement des Störoperators $V_{if}(t) = \langle \phi_f | \hat{V}(t') | \phi_i \rangle$ bilden.

Die Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich nach (4.60) aus dem Betragsquadrat von (4.71):

$$\mathcal{P}_{if}^{(1)}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' V_{if}(t') e^{+i\omega_{if} t'} \right|^2 \quad (4.72)$$

$\mathcal{P}_{if}^{(1)}(t)$ ist offensichtlich proportional zur Fouriertransformation der Matricelemente des zeitabhängigen Störoperators $V_{if}(t)$ vom Zeit- in den Energie-Raum. Die Übergangswahrscheinlichkeit

verschwindet nur dann, wenn entweder das Matrixelement $V_{if} = 0$ erfüllt oder wenn keine Fourierkomponente zwischen den beiden Energieeigenwerten existiert. Letztere Bedingung soll in den folgenden Abschnitten genauer untersucht werden.

4.5.3 Zeitunabhängige Störung und Fermis Goldene Regel

Es wird nun neben den Bedingungen des vorherigen Kapitels vorausgesetzt, dass eine zeitunabhängige Störung $\hat{V}(t) = \hat{V}$ zum Zeitpunkt $t = 0$ eingeschaltet wird; unser gesamter Hamiltonoperator nach (4.57) hat somit die Form:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \theta(t)\hat{V}$$

Weiters sollen ausschließlich gebundene Zustände untersucht werden, wodurch die Energieniveaus diskret vorliegen. Für das Skalarprodukt zwischen finalem aus initialen Zustand $a_{if}^{(1)}(t)$ soll der fertige Ausdruck aus (4.71) verwendet werden (der Phasenfaktor vor dem Integral kann vernachlässigt werden, da er bei einer Betragsquadratbildung sowieso verschwindet):

$$\begin{aligned} a_{if}^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \langle \phi_f | \hat{V} | \phi_i \rangle e^{+i\omega_{if}t'} = \\ &= -\frac{i}{\hbar} V_{if} \int_0^t dt' e^{+i\omega_{if}t'} = \\ &= -\frac{i}{\hbar} V_{if} \left(\frac{e^{+i\omega_{if}t} - 1}{i\omega_{if}} \right) = \\ &= \frac{V_{if}}{\hbar} e^{+i\omega_{if}t/2} \left(\frac{e^{-i\omega_{if}t/2} - e^{+i\omega_{if}t/2}}{\omega_{if}} \right) = \\ &= \frac{V_{if}}{i\hbar} e^{+i\omega_{if}t/2} \left[\frac{\sin(\omega_{if}t/2)}{\omega_{if}/2} \right] \end{aligned} \quad (4.73)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich wie gewohnt aus der Bildung des Betragsquadrates der berechneten Größe:

$$\mathcal{P}_{if}^{(1)}(t) = \frac{1}{\hbar^2} |V_{if}|^2 \left[\frac{\sin(\omega_{if}t/2)}{\omega_{if}/2} \right]^2 = \frac{1}{\hbar^2} |V_{if}|^2 f(\omega_{if}; t) \quad (4.74)$$

Während $|V_{if}|^2$ explizit von der Form und Stärke des Störpotentials abhängt, ist der zweite Term mit $f(\omega_{if}; t)$ nur von der Energiedifferenz zwischen finalem und initialem Zustand sowie der Störungsdauer t (beziehungsweise der Zeit zwischen Einschalten der Störung und der Messung) abhängig. Aus $f(\omega_{if}; t)$ lassen sich bereits einige interessante Schlüsse ziehen:

- $f(\omega_{if} = 0; t)$: Besteht zwischen den Eigenenergien des initialen und finalen Zustands kein Unterschied, ergibt sich ein funktionaler Zusammenhang der Zeit t von:

$$f(0; t) = \lim_{\omega_{if} \rightarrow 0} \left[\frac{\frac{d}{d\omega_{if}} \sin(\omega_{if}t/2)}{\frac{d}{d\omega_{if}} \omega_{if}/2} \right]^2 = \lim_{\omega_{if} \rightarrow 0} \left[\frac{t \cos(\omega_{if}t/2)/2}{1/2} \right]^2 = t^2$$

Es wurde die Regel von de L'Hospital verwendet, um den Grenzwert zu bilden. Für die Übergangswahrscheinlichkeit gilt so insgesamt bei verschwindendem Niveau-Unterschied $\varepsilon_{if} = 0$:

$$\mathcal{P}_{if}^{(1)}(t) = \frac{1}{\hbar^2} t^2 |V_{if}|^2 \quad (4.75)$$

- $f(\omega_{if}; t = 0)$: Die Übergangswahrscheinlichkeit verschwindet, da $f(\omega_{if}, 0) = 0$ ist. Das macht auch physikalisch Sinn, da im Moment des Einschaltens der Störung noch kein Übergang stattfinden wird.

- $f(\omega_{if}; t \rightarrow \infty)$: Während mit Anwachsen der Zeit das Maximum der Übergangswahrscheinlichkeit bei $\omega_{if} = 0$ mit t^2 wächst, oszilliert die Funktion $f(\omega_{if}, t)$ immer schneller – dabei werden die Spitzen immer dünner und rücken näher zum zentralen Wert, bis sie im Grenzfall $t \rightarrow \infty$ vollständig gegen eine δ -Funktion konvergieren. Für die δ -Funktion kann folgende Definition gefunden werden:

$$\delta(x) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{\eta}{\pi} \frac{\sin^2(x/\eta)}{x^2}$$

Für den Konvergenz-Parameter gilt $\eta = 1/2t$; man findet für $x = \omega_{if}$ im Grenzfall langer Zeitspannen zwischen Beginn der Störung und Messung für die Übergangswahrscheinlichkeit:

$$\mathcal{P}_{if}^{(1)}(t) = \frac{1}{\hbar^2} 2\pi t \delta(\omega_{if}) |V_{if}|^2 \quad (4.76)$$

Je länger also gemessen wird, desto schmaler wird die (zentrale) Breite der Übergangswahrscheinlichkeit $\Delta\omega$ und desto kleinere Schwankungen um die Übergangsenergien werden möglich sein. Im Grenzfall $t \rightarrow \infty$ wird eine δ -Funktion erzeugt und es ist wäre nur noch ein Übergang bei $\omega_{if} = 0$ möglich, was allerdings dem gleichen Energieniveau entspricht. Nur bei kleinen t werden also energetische Übergänge stattfinden können. Da beim Einschaltprozess das Störpotential (ähnlich einer Rechteck-Schwingung) eine Vielzahl an Fourier-Komponenten aufweisen wird, welche die für den Übergang benötigte Energie liefern, ist somit die Energieerhaltung nicht verletzt.

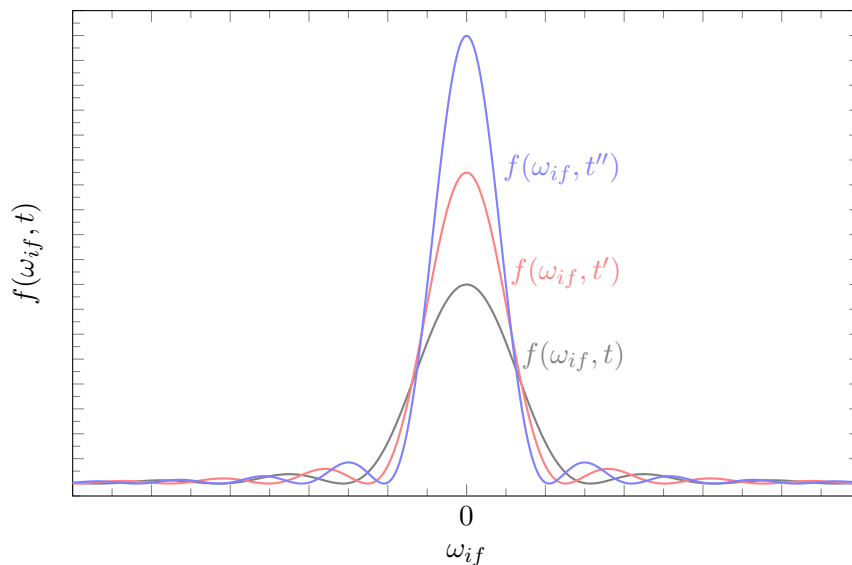


Abb. 23: Übergangswahrscheinlichkeit als Funktion der Frequenz ω_{if} zu drei verschiedenen Zeitpunkten $t < t' < t''$ nach dem Einschalten eines stationären Potentials \hat{V} .

Im störungstheoretischen Sinne kann so eine Zeit-Energie-Unschärfe definiert werden. Diese ist jedoch nicht gleichzusetzen ist mit der bekannten Ort-Impuls-Unschärfe, da diese zwischen zwei konjugierten Operatoren mit einer kanonischen Vertauschungsrelation besteht. Da die Zeit t keine Observable ist, ist die Zeit-Energie-Unschärfe somit nicht fundamental. Betrachtet man die Funktion $f(\omega_{if}; t)$, erkennt man, dass der Abstand zwischen den beiden zentralen Minima $\Delta\omega \approx 4\pi/\Delta t$ beträgt, wodurch gilt:

$$\hbar\Delta\omega = \Delta E \approx \frac{4\pi\hbar}{\Delta t} \implies \Delta t \Delta E \approx 4\pi\hbar \quad (4.77)$$

Man findet für das Produkt der Unsicherheiten von Δt und ΔE die Schranke von $\Delta t \Delta E \geq \hbar$. Der Ausdruck (4.76) für $\mathcal{P}_{\text{if}}^{(1)}(t)$ lässt sich physikalisch nur schwer interpretieren, da es für lange Messzeiten zu Übergangswahrscheinlichkeiten $\mathcal{P}_{\text{if}}^{(1)}(t) > 1$ kommen kann (würde man anstatt ausschließlich der ersten Ordnung den vollständigen Ausdruck von $|\psi_{I,f}\rangle(t)$ miteinbeziehen, würde man diesen Fehler korrigieren können). Einfacher ist es, die *Übergangsrate* \mathcal{W}_{if} zu definieren:

$$\mathcal{W}_{\text{if}} = \frac{d}{dt} \mathcal{P}_{\text{if}}^{(1)}(t) = \frac{d}{dt} \frac{1}{\hbar^2} 2\pi t \delta(\omega_{\text{if}}) |V_{\text{if}}|^2 = \frac{1}{\hbar} 2\pi \delta(\varepsilon_{\text{if}}) |V_{\text{if}}|^2 \quad (4.78)$$

Es wurde $\delta(ax) = \delta(x)/|a|$ verwendet. Der Ausdruck wird auch *Fermis Goldene Regel* (beziehungsweise Wentzels Goldene Regel) genannt und gibt die asymptotische Übergangsrate für zeitunabhängige Störungen bei diskreten Zuständen wieder.

Betrachtete man nur endliche Zeitabschnitt t , ergibt die Übergangsrate den Ausdruck:

$$\mathcal{W}_{\text{if}} = \frac{1}{\hbar^2} |V_{\text{if}}|^2 \frac{d}{dt} f(\omega_{\text{if}}, t) \quad (4.79)$$

4.5.4 Harmonische Störung

Anstatt nur das Einschalten einer zeitunabhängigen Störung für gebundene (diskrete) Zustände zu betrachten, wollen wir im Folgenden eine harmonisch mit der Zeit variierenden Störung untersuchen:

$$\hat{V}(t) = \hat{V}_0 \sin(\omega t) \quad (4.80)$$

Eine solche Störung würde beispielsweise ein externes Laserfeld wiedergeben, welches mit der Frequenz ω oszilliert und somit im Hinblick auf (4.72) genau diese Frequenzen als Fourierkomponenten enthält. Das Fourier-Integral aus (4.71) führt mit Störpotential $\hat{V}(t)$ aus (4.80) zu einem Ausdruck der folgenden Form, wobei wir nur die relevanten Terme betrachten:

$$\begin{aligned} a_{\text{if}}^{(1)}(t) &\propto \int_0^t dt' \sin(\omega t') e^{+i\omega_{\text{if}} t'} = \\ &= \frac{1}{2i} \int_0^t dt' (e^{+i\omega t'} - e^{-i\omega t'}) e^{+i\omega_{\text{if}} t'} = \\ &= \frac{1}{2i} \int_0^t dt' (e^{+i(\omega_{\text{if}}+\omega)t'} - e^{i(\omega_{\text{if}}-\omega)t'}) = \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{1 - e^{+i(\omega_{\text{if}}+\omega)t}}{\omega_{\text{if}} + \omega} - \frac{1 - e^{+i(\omega_{\text{if}}-\omega)t}}{\omega_{\text{if}} - \omega} \right] = \\ &= \frac{i}{2} \left\{ \frac{\sin[(\omega_{\text{if}} + \omega)t/2]}{(\omega_{\text{if}} + \omega)/2} e^{+i(\omega_{\text{if}}+\omega)t/2} - \frac{\sin[(\omega_{\text{if}} - \omega)t/2]}{(\omega_{\text{if}} - \omega)/2} e^{+i(\omega_{\text{if}}-\omega)t/2} \right\} \end{aligned}$$

Man erhält zwei Ausdrücke mit komplexen Exponentialfunktionen, welche bei der Bildung des Betragsquadrates zu Interferenzen führen werden:

$$P_{\text{if}}^{(1)}(t) \propto \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{\text{if}}+\omega}{2}t\right)}{\frac{(\omega_{\text{if}}+\omega)^2}{4}} + \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{\text{if}}-\omega}{2}t\right)}{\frac{(\omega_{\text{if}}-\omega)^2}{4}} - 2 \frac{\sin\left(\frac{\omega_{\text{if}}+\omega}{2}t\right) \sin\left(\frac{\omega_{\text{if}}-\omega}{2}t\right)}{\frac{(\omega_{\text{if}}+\omega)(\omega_{\text{if}}-\omega)}{4}} \cos(2\omega t)$$

Der Interferenzterm wird durch die Frequenz des Laserfeldes ω moduliert, allerdings je größer der Abstand zwischen den Spitzen bei $+\omega_{\text{if}}$ und $-\omega_{\text{if}}$ wird, desto geringer ist dessen Einfluss. Es kommt gleichermaßen zur An- und Abregung des Systems, es kann also kein Zustand der Besetzungsinversion erreicht werden und das Atom befindet sich immer in einem Zustand gleicher Besetzung. Besetzungsinversion ist nur möglich in einem Drei-Niveau-System, in welchem ein dazwischenliegender, instabiler Zustand vorhanden sein muss.

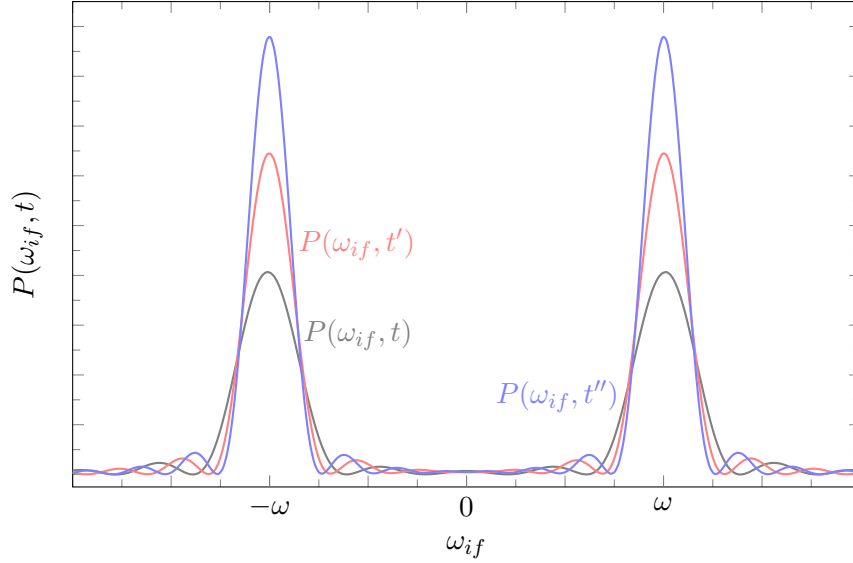


Abb. 24: Übergangswahrscheinlichkeit als Funktion der Frequenz ω_{if} zu drei verschiedenen Zeitpunkten $t < t' < t''$ nach dem Einschalten eines periodischen Potentials $\hat{V}(t)$.

4.5.5 Übergang zu kontinuierlichen Zuständen

Es wurde bereits in (4.78) Fermis goldene Regel für den Fall konstruiert, dass Übergänge zwischen diskreten Zuständen stattfinden wird. Es gilt mit $\varepsilon_i \equiv \varepsilon$:

$$\mathcal{W}_{if} = \frac{1}{\hbar} 2\pi \delta(\varepsilon_f - \varepsilon) |\langle \phi_f | \hat{V} | \phi_i \rangle|^2$$

Im Folgenden gehen wir davon aus, dass der Übergang mit einem Endzustand $|\phi_f\rangle$ mit kontinuierlichen Energiewerten ε_f (quasi ein Streuzustand) verknüpft ist, während weiterhin gilt, dass \hat{V} ein zeitunabhängiger Störoperator ist (die Zeitabhängigkeit der Störung entspringt daher dem Einschalten der Störung). Für diskrete Systeme kann der Übergang nur bei definierten Energien ε_f realisiert werden, wodurch in der goldenen Regel der Term $\delta(\varepsilon_f - \varepsilon)$ auftritt; bei mehreren Niveaus wird über alle Niveaus summiert und es gilt: $\sum_n \delta(\varepsilon_{f,n} - \varepsilon)$. Im kontinuierlichen Fall wird diese Summe über Delta-Funktionen ersetzt durch eine ebenso kontinuierliche Zustands- oder Niveaudichte $\rho(\varepsilon)$, welche die Anzahl beliebig dicht-liegender Zustände N in einem Energieintervall $\Delta\varepsilon$ beschreibt:

$$\rho(\varepsilon) = \frac{N(\varepsilon, \varepsilon + \Delta\varepsilon)}{\Delta\varepsilon}$$

Der Übergang von der diskreten Beschreibung zur kontinuierlichen erfolgt durch die „Glättung“ der δ -Spitzen mittels Integration:

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{\Delta\varepsilon} \int_{\varepsilon - \frac{\Delta\varepsilon}{2}}^{\varepsilon + \frac{\Delta\varepsilon}{2}} d\varepsilon' \sum_n \delta(\varepsilon_{f,n} - \varepsilon') \quad (4.81)$$

Fermis goldene Regel kann somit durch die Zustandsdichte für kontinuierliche Systeme verallgemeinert werden – wie groß die Übergangswahrscheinlichkeit tatsächlich ist hängt nun davon ab wie dicht die Zustände um einen Energiewert ε liegen.

$$\mathcal{W}_{if} = \frac{1}{\hbar} 2\pi \rho(\varepsilon) |V_{if}|^2 \quad (4.82)$$

Betrachtet man ein freies Elektronengas (innerhalb eines Boxpotentials), kann man abhängig von der Dimension des Systems die Abhängigkeit der Zustandsdichte von der Energie ε angeben:

$$\rho_{1D}(\varepsilon) \propto \varepsilon^{-1/2} \quad \text{und} \quad \rho_{2D}(\varepsilon) \propto \text{const.} \quad \text{und} \quad \rho_{3D}(\varepsilon) \propto \varepsilon^{1/2}$$

In drei Dimensionen kann man leicht erkennen, dass ein Übergang bevorzugt zu höheren Energien stattfinden wird, da durch die Zustandsdichte tendenziell mit der Energie wächst.

4.6 Plötzliche und adiabatische Approximation

Als einen Grenzfall der zeitabhängigen Störungstheorie wollen wir plötzliche und unendliche langsame Störungen untersuchen, da die hier vergleichsweise einfache quantitative Aussagen getroffen werden können. Wir behaupten, dass unser System von einem Eigensystem \hat{H}_0 zu einem weiteren Eigensystem \hat{H}_1 übergehen soll.

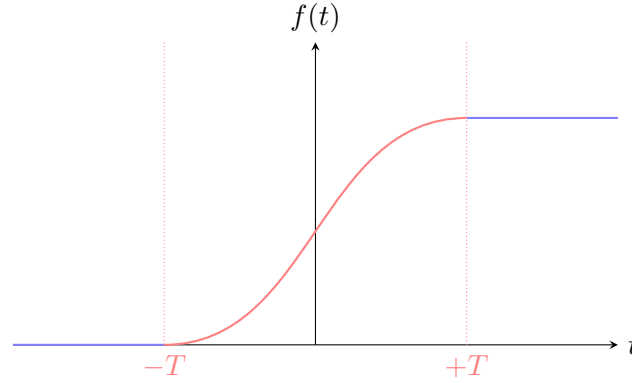


Abb. 25: Schematische Darstellung einer Einschaltfunktion $f(t)$.

Das Umschalten zwischen den zeitunabhängigen Hamiltonoperatoren \hat{H}_0 und \hat{H}_1 soll durch eine Einschaltfunktion $f(t)$ charakterisiert werden, welche symmetrisch um $t = 0$ ist und für welche im Limes gilt:

$$f(t) = \begin{cases} 0 & t \rightarrow -\infty \\ 1 & t \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (4.83)$$

Mittels $f(t)$ aus (4.83) können wir somit $\hat{H}(t)$ in einer einfacheren Form anschreiben, wobei auch hier im unendlichen Limes das System entweder durch \hat{H}_0 oder \hat{H}_1 beschrieben wird:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0(1 - f(t)) + \hat{H}_1 f(t) \quad (4.84)$$

Wir definieren ein symmetrisches Zeitintervall $[-T, T]$ um $t = 0$, in welchem sich die Einschaltfunktion $f(t)$ ändern darf und sich der gesamte Hamiltonoperator $\hat{H}(t)$ aus einer Mischung von \hat{H}_0 oder \hat{H}_1 zusammensetzt. Je nachdem wie groß jenes Zeitintervall sein soll, können wir zwei distinkte Grenzfälle unterscheiden:

- **Plötzlicher Grenzfall:** Wird das Intervall beliebig klein gewählt, wobei im Grenzwert $t \rightarrow 0$ gilt, spricht man vom plötzlichen Grenzfall, da der Übergang von \hat{H}_0 zu \hat{H}_1 instantan erfolgt. Als ein Beispiel für einen solchen Prozess kann der β^- -Zerfall genannt werden, da sich durch einen Kernumwandlungsprozess das Coulombpotential schlagartig ändert.
- **Adiabatischer Grenzfall:** Wird das Intervall beliebig groß gewählt, wobei im Grenzwert $t \rightarrow \infty$ gilt, spricht man vom adiabatischen Grenzfall. Der Einfluss von \hat{H}_0 und \hat{H}_1 ändert sich kontinuierlich; nur bei $t = \pm\infty$ wird das System gänzlich von einem einzelnen Hamiltonoperator beschrieben.

Bevor beide Grenzfälle genauer behandelt werden, sollen für beide Hamiltonoperatoren jeweils die folgenden Eigenwertgleichungen gelten (beide Systeme sind nicht entartet):

$$\hat{H}_0 |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle \quad \text{und} \quad \hat{H}_1 |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle$$

Um von einem Zustand des \hat{H}_0 zu \hat{H}_1 überzugehen, muss der Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t, -T)$ auf $|\psi_0\rangle$ wirken (Störung beginnt zum Zeitpunkt $t = -T$). Wir können $\hat{U}(t, -T)$ anschreiben als:

$$\hat{U}(t, -T) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_{-T}^t dt' \hat{H}(t') \hat{U}(t', -T)$$

Es wird sich etwas später als nützlich herausstellen, eine skaliert Zeit $s = t/T$ einzuführen. Die Skalierung der Zeit wird bestimmt durch das Zeitintervall, in welchen $f(t) \neq 0$ und führt uns auf den Zeitentwicklungsoperator:

$$\hat{U}_T(s, -1) = \mathbb{1} + \frac{T}{i\hbar} \int_{-1}^s ds' \hat{H}(s') \hat{U}(s', -1) \quad (4.85)$$

4.6.1 „Sudden Approximation“

Im plötzlichen Grenzfall $T \rightarrow 0$ geht unser Hamiltonoperator über in $\hat{H}(t) = \theta(-t)\hat{H}_0 + \theta(t)\hat{H}_1$. Für den zeitskalierten Zeitentwicklungsoperator bedeutet dies:

$$\hat{U}_{T=0} = \lim_{T \rightarrow 0} \hat{U}(s, -1) = \mathbb{1} + \lim_{T \rightarrow 0} \frac{T}{i\hbar} \int_{-1}^s ds' \hat{H}(s') \hat{U}(s', -1) = \mathbb{1} \quad (4.86)$$

Der Integralterm verschwindet (falls keine Polstellen vorliegen), da er mit T multipliziert wird. Eine sprunghafte Änderung des Systems führt durch $\hat{U}_{T=0} = \mathbb{1}$ also zu keiner expliziten Änderung der Wellenfunktion – für $t < 0$ kann die Zeitentwicklung durch \hat{U}_0 beschrieben werden, während man für $t > 0$ der Operator \hat{U}_1 verwendet. Es gilt so für den Zustand $|\psi(t)\rangle$, wobei sich zu $t = 0$ das System im Zustand $|\psi(0)\rangle = |\phi_0\rangle$ befindet:

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}_1(t, 0) |\phi_0\rangle = \sum_n e^{-i\hat{H}_1 t/\hbar} |n\rangle \langle n|\phi_0\rangle = \sum_n \langle n|\phi_0\rangle e^{-i\varepsilon_1 t/\hbar} |n\rangle \quad (4.87)$$

Beispiel: Plötzliche Ausdehnung eines Boxpotentials

Betrachten wir nun den Fall eines Teilchens in einem unendlich hohen Potentialtopf mit der Breite Δa , welche sich zum Zeitpunkt $t = 0$ zu Δb verändert. Es gilt:

$$\hat{H}(t) = \theta(-t) \left(-\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V}(\Delta a) \right) + \theta(t) \left(-\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V}(\Delta b) \right) = \hat{H}_{\Delta a} \theta(-t) + \hat{H}_{\Delta b} \theta(t) \quad (4.88)$$

Das Potential wird folgendermaßen angegeben, wobei ξ an dieser Stelle entweder Δa oder Δb sein soll.

$$\hat{V}(\xi) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq \xi \\ \infty, & \text{sonst} \end{cases}$$

Wir kennen die Orts-Eigenfunktionen $\phi_n^i(x)$ zum jeweiligen Hamiltonoperator \hat{H}_i bereits; sie können angeschrieben werden als:

$$\phi_n^{\Delta a}(x) = \sqrt{\frac{2}{\Delta a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{\Delta a}\right) \quad \text{und} \quad \phi_n^{\Delta b}(x) = \sqrt{\frac{2}{\Delta b}} \sin\left(\frac{n\pi x}{\Delta b}\right) \quad (4.89)$$

Respektive sind diese den Eigenenergien $E_n^{\Delta a} = \hbar^2 n^2 / 8m \Delta a^2$ und $E_n^{\Delta b} = \hbar^2 n^2 / 8m \Delta b^2$ zugehörig. Befinden sich das System zu $t = 0$ in einem Zustand $\phi_k^1(x)$, folgt nach (4.87) für den gesamten Zustand $\psi(x, t)$:

$$\psi(x, t) = \sum_n \langle \phi_n^{\Delta b} | \phi_k^{\Delta a} \rangle e^{-iE_n^{\Delta b} t/\hbar} \phi_n^{\Delta b}(x)$$

Wir können je nach Größe von Δb zwei Fälle unterscheiden:

- $\Delta a < \Delta b$: Der Potentialkasten expandiert; durch die Plötzlichkeit der Vergrößerung kann die Wellenfunktion $\psi(x, t)$ nicht sofort in den neuen Bereich vordringen. $\psi(x, t)$ wird also zu $t = 0$ einen Knick aufweisen und es die Energie ändert sich nicht. Erst mit $t > 0$ kommt es zu einer Evolution der Wellenfunktion und einem Absinken des Energieniveaus.
- $\Delta a > \Delta b$: Der Potentialkasten wird komprimiert; durch die Stauchung („quenching“) gilt die Energieerhaltung nicht mehr, da die Wellenfunktion im Moment der Störung nicht in die unendlich hohen Potentialwälle eindringen darf und somit Energie übertragen werden *muss*.

Die Übergangswahrscheinlichkeit \mathcal{P}_f zu einem beliebigen finalen Zustand $|\phi_f\rangle$ kann mithilfe von (4.87) folgendermaßen errechnet werden:

$$\begin{aligned}
 P_f &= |\langle \phi_f | \psi(t) \rangle|^2 = \\
 &= \left| \sum_n \langle n | \psi_0 \rangle e^{-i\varepsilon_n t/\hbar} \langle \phi_f | n \rangle \right|^2 = \\
 &= \sum_n \underbrace{|\langle n | \psi_0 \rangle \langle \phi_f | n \rangle|^2}_{\text{Diagonalterm}} + 2\text{Re} \left[\sum_{n' > n} \underbrace{\langle \phi_f | n \rangle \langle n | \psi_0 \rangle \langle \phi_f | n' \rangle^* \langle n' | \psi_0 \rangle^*}_{\text{Schwebungsterm}} e^{-i(\varepsilon_n - \varepsilon_{n'})t/\hbar} \right] \quad (4.90)
 \end{aligned}$$

Der Schwebungsterm ist für Effekt der *Quantenschwebungen* („quantum beats“) verantwortlich.

4.6.2 Adiabatische Approximation

Für den adiabatischen Grenzfall gilt $T \rightarrow \infty$; das Umschalten zwischen \hat{H}_0 und \hat{H}_1 erfolgt demnach im Optimalfall unendlich langsam. Wir gehen davon aus, dass zu jedem Zeitpunkt t für das System $\hat{H}(t)$ eine *unmittelbare Eigenfunktion* („instantaneous eigenstate“) $|\phi_n(t)\rangle$ mit entsprechender, nicht-entarteter Eigenenergie $E_n(t)$ gefunden werden kann:

$$\hat{H}(t) |\phi_n(t)\rangle = E_n(t) |\phi_n(t)\rangle \quad (4.91)$$

Dabei muss beachtet werden, dass $|\psi(t)\rangle = |\phi(t)\rangle$ die zeitabhängige Schrödingergleichung *nicht* löst. Wir werden dennoch eine Approximation der Lösung der Schrödingergleichung $|\psi(t)\rangle$ in die unmittelbaren Eigenfunktionen $|\phi_n(t)\rangle$ vornehmen – wir werden sehen, dass dies gerade im adiabatischen Limes keine schlechte Näherung ist.

Wir wählen einen Ansatz zur Lösung der Schrödingergleichung als Superposition von unmittelbaren Eigenfunktionen, welche eine Orthonormalbasis $\{|\phi_n(t)\rangle\}$ bilden:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\phi_n(t)\rangle \quad (4.92)$$

Setzen wir (4.92) in die zeitabhängige Schrödingergleichung ein, erhalten wir eine Differentialgleichung für den Entwicklungskoeffizienten $c_n(t)$ (wir werden die Zeitabhängigkeit in Folge nicht mehr explizit angeben):

$$i\hbar \sum_n \left(\dot{c}_n |\phi_n\rangle + c_n |\dot{\phi}_n\rangle \right) = \hat{H} \sum_n c_n |\phi_n\rangle \implies i\hbar \sum_n \dot{c}_n |\phi_n\rangle = \sum_n \left(E_n |\phi_n\rangle - i\hbar c_n |\dot{\phi}_n\rangle \right)$$

Wir projizieren die Gleichung auf $\langle \phi_k(t) |$ und formen um; unter Ausnützung der Orthonormalität der unmittelbaren Eigenzustände folgt:

$$i\hbar \dot{c}_k |\phi_k\rangle = E_k c_k - i\hbar \sum_n c_n \langle \phi_k | \dot{\phi}_n \rangle = \left(E_k - i\hbar \langle \phi_k | \dot{\phi}_k \rangle \right) c_k - i\hbar \sum_{n \neq k} c_n \langle \phi_k | \dot{\phi}_n \rangle$$

Durch den Term $\langle \phi_k | \dot{\phi}_n \rangle$ kommt es zu einer Vermischung der Eigenzustände – das würde zum Problem führen, dass zu einem Zeitpunkt t nicht mehr eindeutig ist, in welchem Zustand sich ein System befindet. Formen wir jenen Ausdruck weiter um, indem wir (4.91) nach der Zeit ableiten und auf $\langle \phi_n |$ projizieren:

$$\langle \phi_k | \left(\dot{\hat{H}} | \phi_n \rangle + \hat{H} | \dot{\phi}_n \rangle \right) = \langle \phi_k | \dot{\hat{H}} | \phi_n \rangle + E_k \langle \phi_k | \dot{\phi}_n \rangle = \langle \phi_k | \left(\dot{E}_n | \phi_n \rangle + E_n | \dot{\phi}_n \rangle \right) = E_n \langle \phi_k | \dot{\phi}_n \rangle$$

Setzen wir dieses Resultat in die obere gekoppelte Differentialgleichung von c_k ein können wir die Kopplung zwischen den Entwicklungskoeffizienten aufheben, indem wir $\dot{H}_{kn}/(E_n - E_k) \simeq 0$ fordern. Es folgt unmittelbar:

$$i\hbar \dot{c}_k | \phi_k \rangle = \left(E_k - i\hbar \langle \phi_k | \dot{\phi}_k \rangle \right) c_k - i\hbar \sum_{n \neq k} c_n \frac{\langle \phi_k | \dot{\hat{H}} | \phi_n \rangle}{E_n - E_k} \simeq \left(E_k - i\hbar \langle \phi_k | \dot{\phi}_k \rangle \right) c_k \quad (4.93)$$

Ohne der Kopplung lässt sich durch Trennung der Variablen schnell eine Lösung für $c_k(t)$ finden:

$$c_k(t) = c_k(0) \exp \left(\frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' E(t') \right) \exp \left(i \int_0^t dt' i \langle \phi_k(t') | \dot{\phi}_k(t') \rangle \right) = c_k(0) e^{i\theta_k(t)} e^{i\gamma_k(t)} \quad (4.94)$$

$\theta_k(t)$ heißt dynamische Phasen, während wir $\gamma_k(t)$ *Berry-Phase* nennen (die Notation in der Berry-Phase soll verdeutlichen, dass $\langle \phi_k | \dot{\phi}_k \rangle = -\langle \dot{\phi}_k | \phi_k \rangle = -\langle \phi_k | \dot{\phi}_k \rangle^*$ rein imaginär ist). Ist nun aber $\dot{H}_{kn}/(E_n - E_k) \simeq 0$ gerechtfertigt? Gehen wir von einem Hamiltonoperator der Form (4.84) aus, gilt können wir beispielsweise mit einem langsamen, linearen Umschalten (im Zeitintervall $[-T, T]$) für das Matricelement schreiben:

$$\dot{\hat{H}} = \frac{d}{dt} (1 + t/T) \hat{H}_1 = \frac{1}{T} \hat{H}_1 \implies \dot{H}_{kn} = \frac{H_{1, kn}}{T}$$

Im adiabatischen Grenzfall wird $T \rightarrow \infty$; ist nun auch der Abstand zwischen den Energieniveaus $\Delta E = E_n - E_k$ hinreichend groß verschwindet der Kopplungsterm. Tatsächlich lässt sich auch zeigen, dass auch der Fehler unserer Approximation über die unmittelbaren Wellenfunktionen mit $1/T$ verhält. Wir folgern, dass die adiabatische Approximation sinnvoll ist, wenn gilt:

$$T \gg \frac{\hbar}{\Delta E} \quad (4.95)$$

Adiabatisches Theorem Was haben wir mit (4.92) und (4.94) erreicht? Dadurch, dass im adiabatischen Grenzfall die Kopplung vernachlässigt werden kann, verbleibt ein System bei einer langsamen Störung in seinem Zustand und es kommt zu keinen Übergängen (zumindest im Falle fehlender Entartung).

5 Identische Teilchen

Wir wollen in diesem Kapitel Systeme untersuchen, in welchem mehrere Teilchen existieren. Dies hat weitreichende Konsequenzen für eine konzise Beschreibung des physikalischen Verhaltens; im Folgenden sollen Teilchen-Systeme sowohl im quantentheoretischen als auch vergleichsweise im klassischen Bild beschrieben werden. Wir werden deren Symmetrie-Eigenschaften bei steigender Systemgröße untersuchen, sowie den für uns gänzlich neuen Formalismus der zweiten Quantisierung einführen.

5.1 Vergleich zwischen der klassischen Physik und der Quantentheorie

Grundsätzlich können klassische Teilchen anhand zweier Merkmale unterschieden werden:

- **Intrinsische Eigenschaften** ($\mathbf{m}, \mathbf{q}, \mathbf{s}, \dots$): Aufgrund intrinsischer Merkmale der Teilchen, wie beispielsweise Masse, Ladung, Spin, Form, Oberflächenbeschaffenheit, usw. können Teilchen unterschieden werden. Teilchen, auf welche dies nicht zutrifft, nennen wir *identische Teilchen*.
- **Trajektorie** (\mathbf{r}, \mathbf{p}): Aufgrund ihrer Trajektorien, welche in der klassischen Physik als klar definierte Bahnen identifiziert werden können, ist eine Diskriminierung der Teilchen möglich. Dies gilt auch, falls sich die Teilchen in sämtlichen intrinsischen Eigenschaften gleichen.

Fordern wir eine quantentheoretische Beschreibung eines Systems von identischen Teilchen, gelingt es uns durch die Heisenberg'sche Unschärferelation auch eine Unterscheidung aufgrund der Trajektorie nicht mehr – die Observablen Position $\hat{\mathbf{r}}$ und Impuls $\hat{\mathbf{p}}$ sind komplementär und daher nicht gleichzeitig scharf messbar. Es kommt zu einer Überlappung der Wellenfunktionen einzelner Teilchen, welche die Identifikation einzelner Teilchen als unmöglich gestaltet.

Zwei Teilchen in zwei Zuständen Beginnen wir mit der Beschreibung des denkbar einfachsten Systems, in welchem zwei identische Teilchen zwei distinkte Energieniveaus bevölkern können. Um eine sinnvolle Beschreibung zu ermöglichen soll ein System der „Buchhaltung“ eingeführt werden, mit welchem wir die Teilchen identifiziert können. Wir werden ein Teilchen im Folgenden mit seinem Energieniveau $[0, 1]$ assoziieren; weitere Teilchencharakteristika wie Spin werden an dieser Stelle noch vernachlässigt.

In der klassischen Physik ergeben sich so vier Möglichkeiten, wie die beiden Teilchen die Energieniveaus besetzen können, wobei wir (Teilchen 1, Teilchen 2) als Interimsnotation verwenden:

$$\Omega_K = (0, 0), (0, 1), (1, 0), (1, 1) \quad (5.1)$$

Betrachtet man (5.1) nun jedoch aus einem quantentheoretischen Blickwinkel erkennt man, dass eine Unterscheidung zwischen den Zuständen $(0, 1)$ und $(1, 0)$ nicht mehr möglich sein wird und sich ein Zustand der Superposition einstellt. Dieser Zustand kann in zweierlei Form vorliegen, entweder in einer symmetrischen oder antisymmetrischen (im Bezug auf Vertauschung der Teilchen). Ist der Zustand symmetrisch spricht man von einem bosonischen Teilchen, wohingegen ein antisymmetrischer Zustand zu einem fermionischen Teilchen gehört. Es gilt:

$$\Omega_{QM} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}[(0, 1) + (1, 0)], (0, 0), (1, 1), & \text{(Bosonen)} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[(0, 1) - (1, 0)], & \text{(Fermionen)} \end{cases} \quad (5.2)$$

Wie sehr der Übergang von der klassischen Physik in die Quantentheorie mit unserer Erwartungshaltung bricht, ist im Hinblick auf die Wahrscheinlichkeit, dass sich beide Teilchen im

gleichen Niveau (entweder $(0, 0)$ oder $(1, 1)$) befinden, deutlich ersichtlich. Es folgt:

$$P[(0, 0), (1, 1)] = \begin{cases} \frac{2}{4} = 0.5, & \text{(klassisch)} \\ \frac{2}{3} = 0.\dot{6}, & \text{(Bosonen)} \\ 0, & \text{(Fermionen)} \end{cases} \quad (5.3)$$

Im Falle von bosonischen Teilchen nimmt die Wahrscheinlichkeit, dass mehrere Teilchen einen gleichen Zustand besetzen, im Vergleich mit der Klassik sogar zu! Man spricht in diesem Fall von „bunching“, da sich Bosonen tendenziell im gleichen Zustand aufzuhalten werden – ein Trend, der sich mit steigender Teilchen- und Niveau-Zahl zu immer größeren Wahrscheinlichkeiten verschiebt. Beschrieben werden Bosonen durch die *Bose-Einstein-Statistik*, mit deren Hilfe man Phänomene wie das Bose-Einstein-Kondensat, Superfluidität und Supraleitung erklären kann. Liegen fermionische Teilchen vor, verschwindet im Falle von (5.3) die Wahrscheinlichkeit gänzlich und man spricht von „anti-bunching“. Fermionen scheinen nicht im gleichen Zustand und System existieren zu dürfen, was die Einführung des Pauli-Verbots bestärkt. Eine statistische Beschreibung erfolgt mit der *Fermi-Dirac-Statistik*, welche für identische Fermionen Berechnungen von Atomen, Festkörper, der Chemie und von Neutronensternen ermöglicht.

5.2 Formalismus

In der klassischen Physik soll die Beschreibung von identischen Teilchen über Ort \mathbf{r} und Impuls \mathbf{p} (daher über die Trajektorie) erfolgen: In einem Zwei-Teilchen-System finden wir für das erste Teilchen daher $(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)$ sowie für das (vom ersten im Bezug auf intrinsische Eigenschaften ununterscheidbare) zweite Teilchen $(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)$. Da sich die Dynamik des Systems unter Vertauschung der Indizes (also $1 \leftrightarrow 2$) nicht verändern darf, muss die Hamilton-Funktion $H(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)$ invariant unter Vertauschungen sein.

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) = H(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1)$$

In der Quantentheorie betrachten wir Zustände $|i\rangle$ als Elemente eines entsprechenden Zustands-Hilbertraum \mathcal{H}_i . Für ein Zwei-Teilchen-System ist der gesamte Hilbertraum gegeben durch das Tensorprodukt $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ der Ein-Teilchen-Hilberträume. Ein allgemeiner Zustand dieses Raumes ist folglich:

$$|\psi\rangle = \sum_a \sum_b c_{ab} (|a\rangle \otimes |b\rangle) \equiv \sum_a \sum_b c_{ab} |a, b\rangle \quad (5.4)$$

Für gewöhnlich ist $|\psi\rangle$ ein verschränkter Zustand und kann somit nicht separiert werden; sprich, man kann ihn nicht als Produktzustand wiedergeben. Obwohl es sich eigentlich um identische Teilchen handelt, wird hier trotzdem eine Schreibweise verwendet, mit welchen ein Teilchen eigentlich eindeutig durch dessen Index-Position im Ket-Vektor $|i, j, k, \dots\rangle$ festgelegt werden kann (Teilchen 1 wäre somit im Zustand $|i\rangle$). In den folgenden Abschnitten soll aber durch (Anti-)Symmetrisierung diese Festlegung verschmiert werden, der Formalismus $|i, j, k, \dots\rangle$ dient eher als eine mathematische Brücke zur Konstruktion der finalen Wellenfunktion.

Im Ortsraum schreibt man für den Zustand $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (\langle \mathbf{r}_1 | \otimes \langle \mathbf{r}_2 |) |\psi\rangle$, wobei der untere Index das Teilchen benennt.

5.2.1 Transpositionsoperator

Die Vertauschung der Teilchen wird im Zwei-Teilchen-System durch den Transpositionsoperator \hat{P}_{ij} ermöglicht:

$$\hat{P}_{ij}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \pm\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (5.5)$$

Wir erkennen, dass der Transpositionsoperator \hat{P}_{ij} zu einer Vertauschung der beiden Teilchen (oder zumindest derer Indizes) führt. Das Vorzeichen kann ähnlich wie die Eigenwerte des Paritätsoperators über die Eigenschaft $\hat{P}_{ij}^2 = \mathbf{1}$ abgeleitet werden. Wir Transpositionsoperator

mit einer geraden Anzahl hintereinander ausgeführt, wird ein vorhergegangene Vertauschung einfach immer rückgängig gemacht und es folgt $\hat{P}_{ij}^{2n} = \mathbb{1}$ (eine ungerade Anzahl entspricht einer $\hat{P}_{ij}^{2n+1} = \hat{P}_{ij}$). Zudem soll $\hat{P}_{ij}^{-1} = \hat{P}_{ij}$ gelten.

Wir betrachten ein System zweier wechselwirkender Elektronen in einem Potential und beschreiben den Zusammenhang zwischen dem Hamilton-Operator \hat{H} und dem Transpositionsoperator \hat{P}_{ij} . Der Hamiltonoperator (beispielsweise des Helium-Atoms) hat die folgende Form:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i \neq j}^2 V_{ee}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \sum_{i=1}^2 \hat{H}_0(i) + \sum_{i \neq j}^2 \hat{V}_{ee}(i, j) \quad (5.6)$$

Die Vertauschung der Teilchen und somit der Indizes lässt den Hamilton-Operator invariant, da der potenziell-problematische Wechselwirkungsterm durch den Betrag ($|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$) unter Indexvertauschung unverändert bleibt. Wir finden die Kommutatorrelation $[\hat{H}, \hat{P}_{ij}] = 0$ für alle Indizes (wir können (5.6) auch auf N Teilchen verallgemeinern), wodurch gemeinsame, vollständige Eigenbasis von \hat{H} und \hat{P}_{ij} vorliegen muss! Die gemeinsamen Eigenfunktionen sind diagonal in beiden Basen und besitzen durch \hat{P}_{ij} eine klare Symmetrie unter Teilchenvertauschung. Wir schreiben:

$$\hat{P}_{ij}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \begin{cases} +\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) & (\text{symmetrisch}) \\ -\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) & (\text{anti-symmetrisch}) \end{cases}$$

Dürfen die beiden Elektronen im System aus (5.6) nur in zwei Energieniveaus existieren, können vier mögliche Zustände gefunden werden: Drei symmetrische Zustände sind symmetrisch während der übrige Zustand anti-symmetrisch ist. Der gesamte Hilbertraum kann in zwei Unterräume nach den Symmetrieeigenschaften (\mathcal{H}_S und \mathcal{H}_A) aufgeteilt werden, wobei die Anzahl der Basiszustände in beiden unterschiedlich ist. Es gilt für das obige Beispiel $\dim(\mathcal{H}) = 4 = 3 \oplus 1$.

5.2.2 Drei Teilchen in drei Zuständen

Fügt man mehr Teilchen zum System hinzu, verkompliziert sich dessen Beschreibung merklich. Es soll nach $N = 2$ also der nächst-schwierige Fall $N = 3$ gewählt werden, wobei die Zustände $|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle$ erlaubt sind. Es werden, wenn man eine doppelte Besetzung eines Zustandes (beispielsweise $|a, a, b\rangle$) ausschließt, insgesamt sechs verschiedene Besetzungsmöglichkeiten realisierbar sein. Wirkt der Transpositionsoperator \hat{P}_{ij} auf den Zustand $|a, b, c\rangle$ gilt:

$$|a, b, c\rangle \rightarrow \begin{cases} [\hat{P}_{12}] : |b, a, c\rangle \\ [\hat{P}_{23}] : |a, c, b\rangle \\ [\hat{P}_{31}] : |c, b, a\rangle \end{cases} \quad (5.7)$$

Mittels des Transpositionsoperators findet man allerdings nur vier Zustände – es fehlen allerdings $|c, a, b\rangle$ und $|b, c, a\rangle$. Wir können jene Zustände erzeugen, indem \hat{P}_{ij} mehrmals angewendet wird. Wir wollen hierbei nun allgemeiner vom *Permutationsoperator* \hat{P} sprechen, welcher die gleichen Eigenschaften wie der Transpositionsoperator erfüllen soll. In einem System mit zwei Niveaus (also zwei Vertauschungsmöglichkeiten) geht der Permutationsoperator jedoch direkt in den Transpositionsoperator über. Wendet man also die Permutationsoperatoren $\hat{P}_{1,123} = \hat{P}_{12}\hat{P}_{23}$ und $\hat{P}_{2,123} = \hat{P}_{23}\hat{P}_{12}$ auf $|a, b, c\rangle$ an, erhält man die fehlenden beiden Besetzungsmöglichkeiten:

$$|a, b, c\rangle \rightarrow \begin{cases} [\hat{P}_{1,123}] : |c, a, b\rangle \\ [\hat{P}_{2,123}] : |b, c, a\rangle \end{cases} \quad (5.8)$$

(5.8) zeigt, dass es sehr wohl einen Unterschied macht, in welcher Reihenfolge man die Transpositionsoperatoren anwendet. Es folgt die wichtige Eigenschaft:

$$[\hat{P}_{ij}, \hat{P}_{jk}] \neq 0 \quad (5.9)$$

Man findet somit kein vollständiges Orthonormalsystem für ein System, welches bereits drei Teilchen enthält.

5.2.3 Symmetrisierung und Anti-Symmetrisierung

Durch den nicht verschwindenden Kommutator aus (5.9) haben nicht alle Eigenzustände eines beliebigen Hamilton-Operators \hat{H} (auch trotz $[\hat{H}, \hat{P}_{ij}] = 0$) klar definierte Symmetriecharakteristika; wir finden neben den symmetrischen und anti-symmetrischen Zuständen gemischt-symmetrische Zustände. Dennoch können innerhalb von \mathcal{H} invariante symmetrische und anti-symmetrische Unterräume gefunden werden, in denen gemeinsame Eigenvektoren von \hat{P}_{ij} und \hat{H} existieren. Für diese Unterräume sind spezielle Operatoren definiert:

- **Symmetrischer Unterraum:** Wirkt der Symmetrisierungsoperator \hat{S} auf die Eigenbasis von \hat{H} in \mathcal{H} , ergibt sich der symmetrische Unterraum ($\mathcal{H}_S = \hat{S}\mathcal{H}$). Dabei ist \hat{S} definiert als:

$$\hat{S} = \frac{1}{N!} \sum_P \hat{P} \quad (5.10)$$

N ist die Anzahl der Teilchen im System, \hat{P} ist der Permutationsoperator, über dessen sämtliche Ausprägungen P summiert wird.

- **Anti-symmetrischer Unterraum:** Wirkt der Anti-Symmetrisierungsoperator \hat{A} auf die Eigenbasis von \hat{H} in \mathcal{H} , ergibt sich der antisymmetrische Unterraum ($\mathcal{H}_A = \hat{A}\mathcal{H}$). Dabei ist \hat{A} definiert als:

$$\hat{A} = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P \hat{P} \quad (5.11)$$

Hat \hat{P} eine ungerade Anzahl von Transpositionen P ist der Vorzeichenfaktor $(-1)^P = -1$, bei gerader Anzahl ist $(-1)^P = 1$.

Der symmetrische und der antisymmetrische Unterraum sind voneinander disjunkt, da $\hat{S}\hat{A} = \hat{A}\hat{S} = 0$ und sie sind normiert durch $\hat{S}^2 = \hat{S}$ sowie $\hat{A}^2 = \hat{A}$.

Beispiel: (Anti-)Symmetrisierung von Zwei-Teilchen-Zuständen

Es soll ein System zweier Teilchen beschrieben werden, welche zwei Zustände $|a\rangle$ und $|b\rangle$ besetzen können. Es wird nun eine bosonische Gesamtwellenfunktion $|\psi_S\rangle$ mithilfe des Symmetrisierungsoperators \hat{S} hergestellt, sowie ein fermionisches Äquivalent $|\psi_A\rangle$ mit dem Anti-Symmetrisierungsoperator \hat{A} .

- **Symmetrischer Zustand:** Werden bosonische Teilchen betrachtet, müssen diese durch symmetrische Wellenfunktionen beschrieben werden. Man lässt \hat{S} auf einen Zustand $|a, b\rangle$ wirken, in welchem Teilchen 1 im Zustand $|a\rangle$ und Teilchen 2 im Zustand $|b\rangle$ liegen:

$$|\psi_S\rangle = \hat{S} |a, b\rangle = c \cdot \frac{1}{2!} \sum_i \hat{P}_i |a, b\rangle = \frac{c}{2} (\mathbb{1} + \hat{P}_{12}) |a, b\rangle = \frac{c}{2} (|a, b\rangle + |b, a\rangle)$$

Man beachte das Vorzeichen des symmetrisierten Zustand zweier Teilchen – werden jeweils die Teilchen vertauscht $1 \leftrightarrow 2$ ändert sich das globale Vorzeichen *nicht*. $|\psi_S\rangle$ ist allerdings noch nicht normiert, erst mit $c = \sqrt{2}$ ergibt sich daher für die Wellenfunktion:

$$|\psi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a, b\rangle + |b, a\rangle)$$

- **Anti-symmetrischer Zustand:** Werden fermionische Teilchen betrachtet, muss die gesamte Wellenfunktion antisymmetrisch sein. Lassen wir \hat{A} auf einen Zustand $|a, b\rangle$ wirken, erhalten wir:

$$|\psi_A\rangle = \hat{A} |a, b\rangle = c \cdot \frac{1}{2!} \sum_i (-1)^i \hat{P}_i |a, b\rangle = \frac{c}{2} (\mathbb{1} - \hat{P}_{12}) |a, b\rangle = \frac{c}{2} (|a, b\rangle - |b, a\rangle)$$

Wieder erkennen wir, dass diesmal unter Indexvertauschung $1 \leftrightarrow 2$ sich das globale Vorzeichen ändert! Dadurch, dass hier Permutationen \hat{P}_{12} an erster Stelle steht (quasi $i = 1$ gilt), kommt es zu einem internen Vorzeichenwechsel. Die Normierung des antisymmetrischen Zustandes ist äquivalent zum symmetrischen und man erhält $c = \sqrt{2}$ für die Wellenfunktion:

$$|\psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a, b\rangle - |b, a\rangle)$$

Im Allgemeinen müssen Wellenfunktion nach einem (Anti)-Symmetrisierungsprozess noch normiert werden; wir führen daher einen multiplikativen Faktor $\sqrt{N!}$ ein. Für symmetrische beziehungsweise antisymmetrische Wellenfunktionen ergibt sich nun:

$$|\psi\rangle \Rightarrow \begin{cases} |\psi_S\rangle = \sqrt{N!} \hat{S} |a, b, \dots, n\rangle \\ |\psi_A\rangle = \sqrt{N!} \hat{A} |a, b, \dots, n\rangle \end{cases} \quad \text{mit } a \neq b \neq \dots \neq n \quad (5.12)$$

Spin-Statistik-Theorem Besteht ein System aus N identischen Teilchen, so sind alle Zustände entweder symmetrisch oder antisymmetrisch, je nach der Natur der Teilchen. Empirik und Erfahrung haben gezeigt, dass die Symmetrieeigenschaften vom Spin der Teilchen bestimmt wird – man spricht vom sogenannten *Spin-Statistik-Theorem*:

- **Halbzahlgiger Spin:** trifft auf *Fermionen*, wie Elektronen, Protonen, Neutronen, usw. zu. Zur Berechnung von Systemen mit großer Teilchenanzahl wird die Fermi-Dirac-Statistik verwendet. Umgekehrt definieren wir also Teilchen mit einem halbzahlgigen Spin als Fermionen.
- **Ganzzahlgiger Spin:** trifft auf *Bosonen*, wie Photonen, Cooper-Paare, dem Higgs-Boson, usw. zu. Zur Berechnung von Systemen mit großer Teilchenanzahl wird die Bose-Einstein-Statistik angewandt. Umgekehrt gilt wieder, dass ein Teilchen mit einem ganzzahlgigen Spin Boson genannt wird.

5.3 Slater-Determinante und Permanente

Die Darstellung von Systemen identischer Teilchen erinnert zum Teil an andere mathematische Objekten – wir wollen hier im Detail die Slater-Determinante und die Permanente kennenlernen. Zur Verdeutlichung soll dies an einem System von drei Teilchen mit drei Zuständen $|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle$ demonstriert werden.

Slater-Determinante für 3-Fermionen-System Wir nehmen zuerst ein fermionisches System an und wissen daher sofort, dass die Wellenfunktion $|\psi_A\rangle$ somit antisymmetrisch sein muss. Es folgt dadurch (man beachte das Vorzeichen – gerade Anzahl von Transpositionen, sprich, das Ausführen einer geraden Anzahl von Transpositionsoperatoren hintereinander, liefert ein positives Vorzeichen, umgekehrt erhalten wir ein negatives):

$$|\psi_A\rangle_{N=3} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_i (-1)^{P_i} \hat{P}_i |a, b, c\rangle =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{3!}} \left(\mathbb{1} - \hat{P}_{12} + \hat{P}_{12}\hat{P}_{23} - \hat{P}_{23} + \hat{P}_{23}\hat{P}_{12} - \hat{P}_{31} \right) |a, b, c\rangle = \\
&= \frac{1}{\sqrt{3!}} (|a, b, c\rangle - |b, a, c\rangle + |c, a, b\rangle - |a, c, b\rangle + |b, c, a\rangle - |c, b, a\rangle) = \\
&= \frac{1}{\sqrt{3!}} (\phi_a(1)\phi_b(2)\phi_c(3) + \phi_a(2)\phi_b(3)\phi_c(1) + \phi_a(3)\phi_b(1)\phi_c(2) - \\
&\quad - \phi_c(1)\phi_b(2)\phi_a(3) - \phi_c(2)\phi_b(3)\phi_a(1) - \phi_c(3)\phi_b(1)\phi_a(2))
\end{aligned}$$

Im letzten Schritt haben wir eine neue Notation gewählt, um leichter Überblick über die folgende Darstellung zu haben – dabei soll signalisiert der Subindex von $\phi_i(n)$ in welchem Zustand sich das Teilchen n befindet. Betrachten wir den anti-symmetrisierten Zustand genauer, erkennen wir exakt die Regel von Sarrus zur Bildung einer Determinante darin. Wir können $|\psi_A\rangle_{N=3}$ demnach auch in Determinantenform wiedergeben, wobei wir hierbei von einer *Slater-Determinante* sprechen. Es folgt:

$$|\psi_A\rangle_{N=3} = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_a(2) & \phi_a(3) \\ \phi_b(1) & \phi_b(2) & \phi_b(3) \\ \phi_c(1) & \phi_c(2) & \phi_c(3) \end{vmatrix} \quad (5.13)$$

Jetzt wird auch die oben gewählte Notation klar: Die Zeilen entsprechen in (5.13) dem Zustand i , während die Spalten dem Teilchen n zugeordnet sind.

Als eine Eigenschaft einer Determinante gilt, dass beim Vorhandensein von mindestens zwei linear abhängigen Vektoren (also gleicher Spalte oder Zeile) die Determinante verschwinden muss. Das lässt sich perfekt auf die Quantentheorie übertragen – linear abhängige Wellenfunktionen deuten auf *gleiche* Zustände hin, welche allerdings bei Fermionen durch das Pauli-Prinzip verboten werden. Das Pauli-Verbot findet sich also auf natürliche Art und Weise in der mathematischen Struktur der Slater-Determinante wieder.

Permanente für 3-Bosonen-System Betrachtet man nun ein System bestehend aus drei Bosonen, kann die symmetrische Wellenfunktion $|\psi_S\rangle_{N=3}$ folgendermaßen berechnet werden:

$$\begin{aligned}
|\psi_S\rangle_{N=3} &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_i \hat{P} |a, b, c\rangle = \\
&= \frac{1}{\sqrt{3!}} \left(\mathbb{1} + \hat{P}_{12} + \hat{P}_{12}\hat{P}_{23} + \hat{P}_{23} + \hat{P}_{23}\hat{P}_{12} + \hat{P}_{31} \right) |a, b, c\rangle = \\
&= \frac{1}{\sqrt{3!}} (|a, b, c\rangle + |b, a, c\rangle + |c, a, b\rangle + |a, c, b\rangle + |b, c, a\rangle + |c, b, a\rangle) = \\
&= \frac{1}{\sqrt{3!}} (\phi_a(1)\phi_b(2)\phi_c(3) + \phi_a(2)\phi_b(3)\phi_c(1) + \phi_a(3)\phi_b(1)\phi_c(2) + \\
&\quad + \phi_c(1)\phi_b(2)\phi_a(3) + \phi_c(2)\phi_b(3)\phi_a(1) + \phi_c(3)\phi_b(1)\phi_a(2))
\end{aligned}$$

Der symmetrisierte Zustand hat in der $\phi_i(n)$ -Schreibweise die Form einer *Permanente*, welche zwar einer Determinante ähnlich erscheint aber rein symmetrische Eigenschaften aufweist. Im Folgenden soll im Hinblick auf eine bessere Notation die Permanente bis auf den Index + gleich wie die Slater-Determinante angeschrieben werden. Es gilt:

$$|\psi_S\rangle_{N=3} = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \phi_a(2) & \phi_a(3) \\ \phi_b(1) & \phi_b(2) & \phi_b(3) \\ \phi_c(1) & \phi_c(2) & \phi_c(3) \end{vmatrix}_+ \quad (5.14)$$

Slater-Determinante und Permanente für N -Teilchen-System Die Slater-Determinante und die Permanente lassen sich von drei Teilchen in drei Zuständen auf N Teilchen in ebenso vielen

Zuständen generalisieren. Wir bleiben dabei in der Notation aus (5.13) und (5.14) und können somit für die Slater-Determinante der Fermionen schreiben:

$$|\psi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \dots & \phi_a(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (5.15)$$

Gleiches gilt für die Permanente, welche sich zur Beschreibung von Bosonen eignet:

$$|\psi_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_a(1) & \dots & \phi_a(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}_+ \quad (5.16)$$

Die unterschiedlichen Symmetrien führen in realen physikalischen Systemen zu unterschiedlichen Effekten: Wird beispielsweise die Temperatur eines N -Teilchen-Systems gegen den Nullpunkt gesenkt ($T \rightarrow 0$), kommt es in einem fermionischen System zum vollständigen Auffüllen aller Zustände bis zum Fermi-Energieniveau, während in einem bosonischen System alle Teilchen im niedrigsten Ein-Teilchen-Zustand Platz finden (und somit ein Bose-Einstein-Kondensat bilden).

5.4 Hartree-Fock-Methode

Bisher wurde ein wichtiger Punkt in einem Viel-Teilchen-System vernachlässigt: die gegenseitige Wechselwirkung der Teilchen untereinander. Diese ist bereits in einem Drei-Teilchen System (beispielsweise Helium) so schwierig zu berechnen, dass Näherungsverfahren herangezogen werden müssen. Für Fermionen kann dabei die *Hartree-Fock-Näherung* verwendet werden, welche ein beschränktes Variationsverfahren ist. Im Zentrum steht dabei die Testfunktion $|\psi_{\text{HF}}\rangle$:

$$|\psi_{\text{HF}}\rangle = \sqrt{N!} \hat{A} |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \hat{P} |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N\rangle \quad (5.17)$$

Da es sich um ein fermionisches System handelt, muss die Wellenfunktion antisymmetrisch sein. ϕ_k ist eine Ein-Teilchen-Wellenfunktion, wobei k den Zustand verdeutlicht, in welchem sich das Teilchen befindet. Die Testfunktion lässt somit in erster Näherung hinreichend gut mit nur einer Slater-Determinante bestimmt. Unser System wird beschrieben durch den Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_0(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{V}(i, j) \quad (5.18)$$

Dabei ist $\hat{H}_0(i)$ der Hamiltonoperator zum Ein-Teilchen-Zustandes $\phi_k(\mathbf{r}_i)$; $\hat{V}(i, j)$ soll eine Wechselwirkung zwischen den Fermionen charakterisieren (i und j sind die Plätze in der Wellenfunktion, auf welche die Operatoren wirken). Mit dem Variationsverfahren sollen nun die optimalen Ein-Teilchen-Wellenfunktionen ϕ_i bestimmt werden, welche das Energiefunktional $E[|\psi_{\text{HF}}\rangle]$ minimieren. Gehen wir von normierten Testfunktionen $\langle \psi_{\text{HF}} | \psi_{\text{HF}} \rangle = 1$ aus, folgt nach (4.44):

$$E[|\psi_{\text{HF}}\rangle] = \langle \psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \psi_{\text{HF}} \rangle = \langle \psi_{\text{HF}} | \sum_{i=1}^N \hat{H}_0(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{V}(i, j) | \psi_{\text{HF}} \rangle \quad (5.19)$$

Wir erinnern uns: Das Variationsverfahren liefert nach (4.50) nur eine obere Schranke für den Energie-Erwartungswert! Bei der Berechnung der Erwartungswerte von $\hat{H}_0(i)$ anhand der Testfunktion $|\psi_{\text{HF}}\rangle$ erhalten wir $N!$ einzelne Erwartungswert-Terme für sämtliche mögliche Zustands-Permutationen; nun gilt aber durch die Ununterscheidbarkeit der Teilchen, dass es keinen Unterschied machen soll, welches Teilchen sich an welcher Position befindet. Summieren wir zusätzlich

über die Teilchen i , berechnen wir eigentlich den jeden Erwartungswert von \hat{H}_0 zu einem Zustand $N!$ -mal – der Vorfaktor kürzt sich somit. Uns ist es mit etwas Denkarbeit also gelungen, $\langle \psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \psi_{\text{HF}} \rangle$ folgendermaßen zu formulieren:

$$\sum_{i=1}^N \langle \psi_{\text{HF}} | \hat{H}_0(i) | \psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{H}_0 | \phi_i \rangle = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \hat{H}_0 \phi_i(\mathbf{r})$$

Die Ununterscheidbarkeit der Fermionen hat zur Folge, dass wir nur über eine Teilchenkoordinate $d\mathbf{r}$ integrieren müssen. Mit der gleichen Argumentationen können wir auch den Erwartungswert des Wechselwirkungsterms übersichtlicher wiedergeben; da $\hat{V}(i, j)$ von zwei Teilchen abhängt, wird jetzt über zwei Teilchenkoordinaten $d\mathbf{r}$ und $d\mathbf{r}'$ integriert:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \psi_{\text{HF}} | \hat{V}(i, j) | \psi_{\text{HF}} \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(\langle \phi_i \phi_j | \hat{V} | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \hat{V} | \phi_j \phi_i \rangle \right) = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left(\underbrace{\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}') \hat{V} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}')}_{K_{ij}} - \underbrace{\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}') \hat{V} \phi_j(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}')}_{J_{ij}} \right) \end{aligned}$$

Wir können die Integrale verkürzt mit dem *direkten* (Hartree)-Term K_{ij} und dem *Austausch*- (Fock)-Term J_{ij} anschreiben; der Erwartungswert des Gesamt-Hamiltonoperators wird somit:

$$\langle \psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \hat{H}_0 \phi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} K_{ij} - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \quad (5.20)$$

Variation nach den Orbitalen Um die Eigenfunktionen $\phi_k(\mathbf{r}_i)$, welche das Energiefunktional minimieren, muss unter Nebenbedingungen nach ebendiesen Wellenfunktionen variiert werden. Dabei erzwingen wir durch einen Lagrange-Parameter ε_k , dass die Wellenfunktionen $\langle \phi_k | \phi_k \rangle$ normiert sein müssen. Wir stellen die folgende Lagrange-Funktion auf:

$$\mathcal{L}(|\phi_k\rangle; \varepsilon_k) = \langle \psi_{\text{HF}} | \hat{H} | \psi_{\text{HF}} \rangle - \sum_{k=1}^N \varepsilon_k (\langle \phi_k | \phi_k \rangle - 1)$$

Es ist dabei irrelevant, ob wir nach $|\phi_k\rangle$ oder nach $\langle \phi_k|$ variieren; wir entscheiden uns für $\delta \phi_k^*(\mathbf{r})$ in der Ortsdarstellung. Es sei zu beachten, dass die Funktionalableitung folgendermaßen angewendet wird:

$$\frac{\delta \phi_i(\mathbf{r}')}{\delta \phi_k(\mathbf{r})} = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \delta_{ik}$$

Führen wir die Variation explizit durch, finden wir die Hartree-Fock-Gleichungen in der Ortsdarstellung (und vernachlässigen dabei sämtliche Spin-Freiheitsgrade):

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta}{\delta \phi_k^*(\mathbf{r})} \left[\sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r}' \phi_i^*(\mathbf{r}') \hat{H}_0 \phi_i(\mathbf{r}') + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \phi_i^*(\mathbf{r}') \phi_j^*(\mathbf{r}'') \hat{V} \phi_i(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}'') - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \phi_i^*(\mathbf{r}') \phi_j^*(\mathbf{r}'') \hat{V} \phi_j(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}'') - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \left(\int d\mathbf{r}' \phi_i^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') - 1 \right) \right] = \\ &= \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r}' \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \delta_{ik} \hat{H}_0 \phi_i(\mathbf{r}') - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \int d\mathbf{r}' \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \delta_{ik} \phi_i(\mathbf{r}') + \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \left[\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \delta_{ik} \phi_j^*(\mathbf{r}'') + \phi_i^*(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}) \delta_{jk} \right] \hat{V} \phi_i(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}'') - \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' \left[\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \delta_{ik} \phi_j^*(\mathbf{r}'') + \phi_i^*(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}) \delta_{jk} \right] \hat{V} \phi_j(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}'') = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \hat{H}_0 \phi_k(\mathbf{r}') - \varepsilon_k \phi_k(\mathbf{r}') + \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} \int d\mathbf{r}'' \hat{V} |\phi_j(\mathbf{r}'')|^2 \phi_k(\mathbf{r}') + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \int d\mathbf{r}' \hat{V} |\phi_i(\mathbf{r}')|^2 \phi_k(\mathbf{r}') - \\
 &- \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} \int d\mathbf{r}'' \hat{V} \phi_j^*(\mathbf{r}'') \phi_j(\mathbf{r}'') \phi_k(\mathbf{r}'') - \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \int d\mathbf{r}' \hat{V} \phi_i^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}')
 \end{aligned}$$

Definieren wir nun als letzten Schritt jeweils $i \rightarrow j$ und setzen $\mathbf{r}'' \rightarrow \mathbf{r}'$ (was wir durch die Ununterscheidbarkeit der Teilchen dürfen), ergibt sich ein verkürzter Ausdruck:

$$H_0(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}') + \sum_{i \neq k} \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') |\phi_j(\mathbf{r}')|^2 \phi_k(\mathbf{r}') - \sum_{i \neq k} \int d\mathbf{r}' V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_i^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}') = \varepsilon_k \phi_k(\mathbf{r}')$$

Definieren wir nun $V_H(\mathbf{r})$ und $V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, erhalten wir somit unsere finalen Hartree-Fock-Gleichung. Diese ist eine gekoppelte Integro-Differentialgleichung der Form:

$$H_0(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}') + V_H(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}') - \int d\mathbf{r}' V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}') = \varepsilon_k \phi_k(\mathbf{r}') \quad (5.21)$$

Dabei soll $V_H(\mathbf{r})$ das sogenannte *Hartree-Potential* sein; mit einem Potential, welches invers-proportional zum Abstand zwischen zwei Teilchen ist (beispielsweise das Coulomb-Potential zwischen zwei Elektronen) folgt ein lokaler Ausdruck:

$$V_H(\mathbf{r}) = \sum_{i \neq k} \int d\mathbf{r}' \frac{|\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.22)$$

Das Hartree-Potential ist abhängig von der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens. Im Falle von $V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ sprechen wir vom nicht-lokalen *Austausch-Potential*:

$$V_X(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i \neq k} \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.23)$$

Selbstkonsistentes Lösungsverfahren Zur Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen wird ein selbst-konsistentes Näherungsverfahren verwendet. Dazu benötigt man die Fock-Matrix F_{ij} , welche berechnet werden kann, indem man den (5.21) auf $\langle \phi_i |$ projiziert. Es gilt dadurch $F_{ij} = \varepsilon_j \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ mit $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$. Zudem muss das Näherungsverfahren mit einer endlichen Basis $\{|\phi_i\rangle\}_{1,\dots,M}$ initiiert werden, wobei M die Anzahl der Basisfunktionen und N die Anzahl der Fermionen sind. Wir folgen den Schritten:

- (1) Als nullte Näherung wird das Näherungsverfahren mit $\{|\phi_i\rangle\}_{1,\dots,M}$ initiiert.
- (2) Es werden mit $\{|\phi_i\rangle\}_{1,\dots,N}$ die Matrizen V_H und V_X berechnet.
- (3) Mit jenen Ergebnissen kann über $\{|\phi_i\rangle\}_{1,\dots,M}$ die Fock-Matrix F_{ij} ausgewertet werden.
- (4) Die (reellwertige) Fock-Matrix wird diagonalisiert, wobei $\varepsilon = U^\dagger F U$ gilt.
- (5) Aus den Transformationsmatrizen können die neu besetzten Orbitale $\{|\tilde{\phi}_i\rangle\}_{1,\dots,N}$ über $|\tilde{\phi}_i\rangle = U |\phi_i\rangle$ berechnet werden. Dies sind die Eigenfunktionen zu den (sortierten) Eigenwerten ε_i .
- (6) Ist nach diesem Schritt Konvergenz ($|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle$) erreicht, stoppt das Verfahren und wir haben die optimalen Wellenfunktionen gefunden. Ist dies nicht der Fall werden $|\tilde{\phi}_i\rangle$ als neue Basis in Schritt (2) verwendet.

In (5.21) ist $-\varepsilon_i$ die Energie, welche nötig ist, um ein Teilchen im Zustand $|\phi_i\rangle$ zu entfernen; es sei vorauszusetzen, dass sich die übrigen Einteilchen-Zustände nicht ändern. Es muss noch angemerkt werden, dass die Testfunktion aus (5.17) nur hinreichend gute Ergebnisse liefern wird – präziser doch schwerer zu berechnen wäre eine Superposition aus Slater-Determinanten.

5.5 Zweite Quantisierung

Motivation: Grundlage der Quantenfeldtheorie

Bis zu diesem Punkt war unser mathematischer Zugang zur Quantentheorie die Überführung klassischer, kontinuierlicher Observablen hin zu Operatoren – typischer Beispiels sind unter anderen die Korrespondenz der klassischen Größen wie Ort \hat{r} und Impuls \hat{p} als Operatoren \hat{r} und \hat{p} . Doch damit werden quantentheoretische Postulate wie die Existenz des Photons weiterhin außen vor gelassen, da dieses bisher nur als elektromagnetische Welle (welche entsprechend das Potential verändert) aufgefasst wurde. Dementsprechend sollen in der *zweiten Quantisierung* nun Felder \mathbf{A} sowie Wellenfunktionen ψ durch Operatoren dargestellt werden. Der Ausdruck „zweite Quantisierung“ bedeutet allerdings nicht, dass eine neue Form der Quantisierung eingeführt wird! Wir werden in diesem Kapitel mit Viel-Teilchen-Zuständen arbeiten; Operatoren solle durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren \hat{a}^\dagger und \hat{a} dargestellt werden.

5.5.1 Besetzungszahlformalismus

Um Vielteilchensysteme elegant zu beschreiben, werden wir an dieser Stelle den *Besetzungszahlformalismus* einführen. Dabei wollen wir uns ausschließlich auf Systeme konzentrieren, welche entweder vollständig symmetrisch oder anti-symmetrisch sind; sprich sich entweder aus Bosonen oder Fermionen zusammensetzen.

Die bisherige Beschreibung von N -Teilchen-Zuständen erfolgte über die Symmetrisierung \hat{S} beziehungsweise Anti-Symmetrisierung \hat{A} von N Ein-Teilchen-Zuständen zu einer symmetrischen beziehungsweise antisymmetrischen Wellenfunktion. Dabei arbeiten wir in einem N -Teilchen-Hilbertraum \mathcal{H}_N , welcher sich aus N Ein-Teilchen-Hilberträumen \mathcal{H}_1 zusammensetzt:

$$\mathcal{H}_N = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_1 = \bigotimes_{i=1}^N \mathcal{H}_1 \quad (5.24)$$

Ein solcher (anti-)symmetrischer Zustand kann in folgendermaßen durch den jeweiligen Symmetrisierungsoperator \hat{O} konstruiert werden:

$$|\psi_O\rangle = \frac{\sqrt{N!}}{\sqrt{n_1!n_2!\dots n_k!\dots}} \hat{O} \left(|\phi_{\alpha_1}\rangle_1 |\phi_{\alpha_2}\rangle_2 \cdots |\phi_{\alpha_k}\rangle_i |\phi_{\alpha_k}\rangle_{i+1} \cdots \right) \quad \text{mit } \hat{O} \in [\hat{S}, \hat{A}]$$

Ein Kommentar zur Notation: ϕ ist ein Ein-Teilchen-Zustand in einem Zustand, welcher durch α_k markiert wird ($k \in \mathbb{N}$ definiert dabei, um welchen Zustand es sich handelt); der Ziffern-Subindex $|\phi_{\alpha_k}\rangle_i$ des Ket-Vektors zeigt an, dass es sich bei einem Zustand um das i -te Teilchen handelt. Im Falle von Bosonen kann ein Zustand durch mehrere Teilchen besetzt werden – n_k ist somit die Anzahl der Teilchen, welche sich im Zustand $|\phi_{\alpha_k}\rangle$ befinden. Für Fermionen ist dieser Faktor irrelevant, da nur $n_k \in [0, 1]$ sein kann – das ist wieder eine inhärente Inkorporation des Pauli-Verbotes, da keine zwei Teilchen im gleichen Zustand leben dürfen.

Wir bemerken, dass eine solche Darstellung wird aber für $N \gg 1$ Teilchen extrem aufwendig wird. Wir wollen daher mit dem Besetzungszahlformalismus eine neue Schreibweise einführen, in welcher Viel-Teilchen-Zustände kompakt als *Fock-Zustand* angegeben werden können:

$$|n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle = \frac{\sqrt{N!}}{\sqrt{n_1!n_2!\dots n_k!\dots}} \hat{O} \left(|\phi_{\alpha_1}\rangle_1 |\phi_{\alpha_2}\rangle_2 \cdots |\phi_{\alpha_k}\rangle_i |\phi_{\alpha_k}\rangle_{i+1} \cdots \right) \quad (5.25)$$

Was bedeutet $|n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle$? Quasi als einen elegante Art quantentheoretischer Buchhaltung verdeutlicht n_k wieder, wie viele Teilchen sich in einem Zustand $|\phi_{\alpha_k}\rangle$ befinden; die Basisfunktion in dieser Darstellung gibt also nur wieder, wie groß die Besetzung eines jeden Zustandes

ist (daher der Name „Besetzungszahlformalismus“). Es muss natürlich gelten, dass die einzelnen Besetzungen insgesamt die Gesamt-Teilchenanzahl N wiedergeben:

$$\sum_{i=1}^{\infty} n_i = N$$

Durch die Ununterscheidbarkeit der Teilchen ist ein allgemeiner Viel-Teilchen-Zustand *eindeutig* durch die Besetzungszahlen seiner Niveaus festgelegt. Es sei allerdings zu beachten, dass im Falle von Fermionen das Vorzeichen *nicht* festgelegt ist; physikalisch macht dies zwar keinen Unterschied, ein Vorzeichen muss jedoch für sämtliche Rechenschritte beibehalten werden. Die Zustände der Form (5.25) im Besetzungszahlformalismus können in \mathcal{H}_N eine vollständige Basis bilden:

$$\mathcal{B}_{\mathcal{H}_N} = \{|n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle\} \quad (5.26)$$

Als Elemente einer Basis, müssen die zwei Besetzungszustände orthonormal aufeinander stehen:

$$\langle m_1, m_2, \dots, m_k, \dots | n_1, n_2, \dots, n_k, \dots \rangle = \delta_{m_1 n_1} \delta_{m_2 n_2} \dots \delta_{m_k n_k} \dots \quad (5.27)$$

Ein allgemeiner N -Teilchen-Zustand $|\psi\rangle_N \in \mathcal{H}_N$ lässt sich aufgrund der Vollständigkeit von (5.26) anschreiben als:

$$|\psi\rangle_N = \sum_{n_i} \lambda(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots) |n_1, n_2, \dots, n_k, \dots\rangle \quad (5.28)$$

Als Basisoperatoren der zweiten Quantisierung wollen wir nun den Erzeugungsoperator (beziehungsweise Erzeuger oder Aufsteiger) \hat{a}^\dagger sowie den Vernichtungsoperator (beziehungsweise Vernichter oder Absteiger) \hat{a} einführen. Wir werden sehen, dass sich sämtlich Zustände und Operatoren über \hat{a}^\dagger und \hat{a} ausdrücken lassen.

Vertiefung: Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

In der **Quantentheorie I** haben wir über die algebraische Lösung der Schrödingergleichung im harmonischen Oszillatorpotential den Erzeugungsoperator \hat{a}^\dagger und den Vernichtungsoperator \hat{a} kennengelernt. Für die Schrödingergleichung folgt:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 \hat{x}^2}{2} = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \quad (5.29)$$

Sei $|n\rangle$ ein Eigenzustand des harmonischen Oszillators. Wirkt nun der Erzeugungsoperator (oder Aufsteiger) \hat{a}^\dagger auf $|n\rangle$ kommt es zu einer Anregung auf $|n+1\rangle$; die Wirkung des Vernichtungsoperators (oder Absteigers) \hat{a} auf $|n\rangle$ führt zur Abregung auf $|n-1\rangle$:

$$\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (5.30)$$

$$\hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (5.31)$$

Auf- und Absteiger erfüllen die folgende nützliche Kommutatorbeziehung:

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 \quad (5.32)$$

Es kann zudem eine beliebig-angeregter Zustand $|n\rangle$ durch die n -fache Anwendung des Erzeugungsoperators \hat{a}^\dagger auf den Grundzustand $|0\rangle$ generiert werden:

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n |0\rangle \quad (5.33)$$

5.5.2 Zustände im Fock-Raum

Um Erzeuger \hat{a}^\dagger und Vernichter \hat{a} auf einen Zustand der Form (5.25) anzuwenden, müssen wir den sogenannten *Fock-Raum* $\mathcal{H}_{\text{Fock}}$ einführen. Dieser setzt sich zusammen aus der Summe von Null-Teilchen-Hilberträumen \mathcal{H}_0 , Ein-Teilchen-Hilberträumen \mathcal{H}_1 bis zu N -Teilchen-Hilberträumen \mathcal{H}_N (welche respektive jeweils kein, ein beziehungsweise bis zu N -Teilchen fassen können):

$$\mathcal{H}_{\text{Fock}} = \mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1 \oplus \cdots \oplus \mathcal{H}_N = \bigoplus_{i=1}^N \mathcal{H}_i \quad (5.34)$$

Die Basis des Null-Teilchen-Hilbertraums \mathcal{H}_0 ist dabei der *Vakuumzustand*, welcher keine Teilchen enthält. Wir definieren jenen Zustand folgendermaßen:

$$|\text{vac}\rangle = |0, 0, \dots, 0\rangle \equiv |0\rangle \quad \text{wobei} \quad \langle 0|0\rangle = 1 \quad (5.35)$$

Ausgehend vom Vakuumzustand können wir mit dem Erzeugungsoperator \hat{a}_i^\dagger Teilchen in einem Zustand $|\phi_{\alpha_i}\rangle$ generieren. Im Besetzungszahlformalismus bedeutet dies, dass an der i -ten Stelle im Fock-Zustand die Besetzungszahl n_i geändert wird. Für einen allgemeinen Zustand folgt daher:

$$\hat{a}_i^\dagger |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = \sqrt{n_i + 1} |n_1, \dots, n_i + 1, \dots\rangle \quad (5.36)$$

n_i als Anzahl der Teilchen im i -ten Zustand wird durch die Wirkung von \hat{a}_i^\dagger um Eins erhöht – es wurde somit ein Teilchen im Zustand $|\phi_{\alpha_i}\rangle$ erzeugt! Wirkt der Vernichtungsoperator auf den Fock-Zustand erhält man analog:

$$\hat{a}_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = \sqrt{n_i} |n_1, \dots, n_i - 1, \dots\rangle \quad (5.37)$$

Die Besetzungszahl des Zustandes $|\phi_{\alpha_i}\rangle$ wird um Eins verringert, was bedeutet, dass ein Teilchen aus ebendiesem Zustand entfernt wurde. Es muss hierbei aber beachtet werden, falls $n_i = 0$ gilt wird auch der Erwartungswert Null, da kein nicht-existentes Teilchen vernichtet werden kann. Analog zur (5.33) kann auch ein beliebig angeregter Basiszustand im Fock-Raum definiert werden als:

$$|n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = \prod_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{n_i!}} (\hat{a}_i^\dagger)^{n_i} |\text{vac}\rangle \quad (5.38)$$

\hat{a}_i^\dagger und \hat{a}_i sind zueinander komplex konjugiert, was sich schnell zeigen lässt über:

$$\begin{aligned} \langle \dots, n_i, \dots | \hat{a}_i | \dots, n_i, \dots \rangle &= \sqrt{n_i} \langle \dots, n_i, \dots | \dots, n_i - 1, \dots \rangle = \\ &= \sqrt{n_i} \delta_{n_i, n_i - 1} = \textcolor{blue}{n_i \rightarrow n_i + 1} \\ &= \sqrt{n_i + 1} \delta_{n_i + 1, n_i} = \\ &= \sqrt{n_i + 1} \langle \dots, n_i + 1, \dots | \dots, n_i, \dots \rangle = \\ &= \sqrt{n_i + 1} \langle \dots, n_i, \dots | \dots, n_i + 1, \dots \rangle^\dagger = \\ &= \langle \dots, n_i, \dots | \hat{a}_i^\dagger | \dots, n_i, \dots \rangle^\dagger \end{aligned}$$

Eine komplexe Konjugation von \hat{a}_i^\dagger führt somit zwangsläufig auf \hat{a}_i um die obere Gleichung zu erfüllen.

Bose-Algebra Wir legen uns nun darauf fest, unseren Fock-Raum mit Bosonen zu füllen um das Verhalten unsere Basisoperatoren zu untersuchen. Lassen wir $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$, $\hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger$, $\hat{a}_i \hat{a}_i$ beziehungsweise

$\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i^\dagger$ auf einen allgemeinen bosonischen Fock-Zustand wirken, finden wir:

$$\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i |\dots, n_i, \dots\rangle = \hat{a}_i^\dagger n_i |\dots, n_i - 1, \dots\rangle = n_i |\dots, n_i, \dots\rangle \quad (5.39)$$

$$\hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger |\dots, n_i, \dots\rangle = \hat{a}_i \sqrt{n_i + 1} |\dots, n_i + 1, \dots\rangle = (n_i + 1) |\dots, n_i, \dots\rangle \quad (5.40)$$

$$\hat{a}_i \hat{a}_i |\dots, n_i, \dots\rangle = \hat{a}_i \sqrt{n_i} |\dots, n_i - 1, \dots\rangle = \sqrt{n_i(n_i - 1)} |\dots, n_i - 2, \dots\rangle \quad (5.41)$$

$$\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i^\dagger |\dots, n_i, \dots\rangle = \hat{a}_i^\dagger \sqrt{n_i + 1} |\dots, n_i + 1, \dots\rangle = \sqrt{(n_i + 1)(n_i + 2)} |\dots, n_i + 2, \dots\rangle \quad (5.42)$$

Subtrahieren wir (5.40) von (5.39) und lassen von links $\langle \dots, n_i, \dots |$ wirken, erhalten wir den Kommutator zwischen Vernichter und Erzeuger; wir erkennen, dass sich in den Eigenwerte entsprechend die n_i kürzen und nur der Faktor 1 verbleibt – wir erhalten für Bosonen $[\hat{a}_i, \hat{a}_i^\dagger] = 1$. Wir können für \hat{a}_i^\dagger und \hat{a}_i jedoch auch andere Indizes wählen; nach gleicher Rechnung erkennen wir, dass durch die Orthogonalität der Fock-Zustände der Kommutator $[\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] = 0$ verschwindet. Nach gleicher Argumentation erkennen wir auch, dass dies für die Kommutatoren zwischen \hat{a}_i^\dagger und \hat{a}_j^\dagger sowie \hat{a}_i und \hat{a}_j gilt. Wir finden ein Set an Kommutatoren, welche zusammen die *Bose-Algebra* bilden:

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] = \delta_{ij} \quad \text{und} \quad [\hat{a}_i, \hat{a}_j] = [\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger] = 0 \quad (5.43)$$

Fermi-Algebra Wir wiederholen sämtliche Rechnungen, nur das wir jetzt unseren Fock-Raum mit Fermionen füllen – das hat zur Folge, dass wir das Pauli-Prinzip miteinbeziehen müssen. Zur Verdeutlichung betrachten wir $\phi_i(\mathbf{r}_j)$ als das j -te Teilchen im Zustand i . Es sollen nun zwei Fermionen mit \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 aus dem Vakuum $|\text{vac}\rangle$ erzeugt werden gilt je nach der Reihenfolge der Erzeugungsoperatoren \hat{a}_1^\dagger und \hat{a}_2^\dagger :

$$|\text{vac}\rangle \rightarrow \begin{cases} \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger |\text{vac}\rangle = \hat{A}[\phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2)] = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_2(\mathbf{r}_1)\phi_1(\mathbf{r}_2) - \phi_2(\mathbf{r}_2)\phi_1(\mathbf{r}_1)] \\ \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1^\dagger |\text{vac}\rangle = \hat{A}[\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)] = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)] \end{cases} \quad (5.44)$$

Wir erkennen sofort, dass $\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger = -\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1^\dagger$ folgt und die Reihenfolge der Basisoperatoren einen Unterschied macht. Werden fermionischen Zustände erzeugt, muss wir auf diesen mit dem Anti-Symmetrisierungsoperator \hat{A} einwirken, da $\phi_i(\mathbf{r}_j)\phi_j(\mathbf{r}_i)$ symmetrisch ist und somit keinen Fermion repräsentieren kann. Werden die beiden Beziehungen aus (5.44) miteinander addiert erhält man die Antikommutator-Relationen für die Fermionen (gleiches gilt auch für \hat{a}_i , welches hier nicht explizit durchgeführt wurde):

$$\{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} = \{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = 0$$

Zustände dürfen höchstens einmal besetzt werden (Pauli-Prinzip), wodurch $n_i \in (0, 1)$ gilt. Daraus folgt mit den folgenden Operationen eine weitere Regel für die Fermionen:

$$\hat{a}_i |\dots, n_i = 0, \dots\rangle = \hat{a}_i^\dagger |\dots, n_i = 1, \dots\rangle = 0 \quad (5.45)$$

Zweimalige Wirkung des Erzeugers beziehungsweise des Vernichters auf einen Fermionen-Zustand ist also nicht möglich. Lassen wir $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$, $\hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger$, $\hat{a}_i \hat{a}_i$ beziehungsweise $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i^\dagger$ auf einen allgemeinen fermionischen Fock-Zustand wirken, finden wir:

$$\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i |\dots, n_i = 1, \dots\rangle = \hat{a}_i^\dagger 1 |\dots, 0, \dots\rangle = |\dots, 1, \dots\rangle \quad (5.46)$$

$$\hat{a}_i \hat{a}_i^\dagger |\dots, n_i = 0, \dots\rangle = \hat{a}_i 1 |\dots, 1, \dots\rangle = |\dots, 0, \dots\rangle \quad (5.47)$$

$$\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j |\dots, n_i = 0, \dots, n_j = 1, \dots\rangle = \hat{a}_i^\dagger 1 |\dots, 0, \dots, 0, \dots\rangle = |\dots, 1, \dots, 0, \dots\rangle \quad (5.48)$$

$$\hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger |\dots, n_i = 1, \dots, n_j = 0, \dots\rangle = \hat{a}_i 1 |\dots, 1, \dots, 1, \dots\rangle = |\dots, 0, \dots, 1, \dots\rangle \quad (5.49)$$

Im Gegensatz zum bosonischen Zustand wirken wir nun mit $\langle \dots, n_i, \dots |$ von links auf (5.47) sowie (5.46) und addieren diese; damit erhalten wir einen den Antikommutator zwischen $\{\hat{a}_i, \hat{a}_i^\dagger\} = 1$. Betreffen Auf- und Absteiger unterschiedliche Zustände (welche durch dessen Einwirken nach (5.45) nicht verschwinden), beläuft sicher der Antikommutator auf Null. Wir können sämtliche Antikommutator-Relation in der *Fermi-Algebra* zusammenfassen:

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} = \delta_{ij} \quad \text{und} \quad \{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = \{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} = 0 \quad (5.50)$$

5.5.3 Operatoren im Fock-Raum

Es sei nun das Ziel in diesem Abschnitt, auch Operatoren in den Basisoperatoren \hat{a}^\dagger und \hat{a} darzustellen. Im Rahmen unseres Viel-Teilchen-Systems definieren wir einen N -Teilchen-Operator, welcher sich aus der Summe von N Ein-Teilchen-Operatoren $\hat{f}^{(1)}$ zusammensetzt ($\hat{f}_i^{(1)}$ wirkt dabei auf das Teilchen i):

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_{i=1}^N \hat{f}_i^{(1)} \quad (5.51)$$

Ein Ein-Teilchen-Operator kann in der Ein-Teilchen-Basis $\mathcal{B}_{\mathcal{H}_1} = \{|\phi_\alpha\rangle_i\}$ angeschrieben werden über, wobei α den Zustand und i den Teilchen-Index beschreiben soll:

$$\hat{f}_i^{(1)} = \sum_{\alpha, \beta} |\phi_\alpha\rangle_i \langle \phi_\alpha | \hat{f}_i^{(1)} | \phi_\beta \rangle \langle \phi_\beta |_i = \sum_{\alpha, \beta} f_{\alpha\beta}^{(1)} |\phi_\alpha\rangle_i \langle \phi_\beta |_i \quad (5.52)$$

Die Matricelemente des Ein-Teilchen-Operators sind unabhängig vom Teilchen und werden daher ohne Index i dargestellt (das ist wieder eine Folge der Ununterscheidbarkeit der Teilchen, das Matricelement wird nur durch die Zustände und nicht durch das Teilchen an sich bestimmt). Setzt man die Definition aus (5.52) in (5.51) erhält man:

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha, \beta} \hat{f}_{\alpha\beta}^{(1)} |\phi_\alpha\rangle_i \langle \phi_\beta |_i = \sum_{\alpha, \beta} \hat{f}_{\alpha\beta}^{(1)} \sum_{i=1}^N |\phi_\alpha\rangle_i \langle \phi_\beta |_i \quad (5.53)$$

Lassen wir nun $\hat{F}^{(1)}$ auf einen Fock-Zustand (5.25) wirken, erhalten wir:

$$\hat{F}^{(1)} |\dots, n_\alpha, \dots, n_\beta, \dots\rangle = \sum_{\alpha, \beta} \hat{f}_{\alpha\beta}^{(1)} \sum_{i=1}^N |\phi_\alpha\rangle_i \langle \phi_\beta |_i \frac{\sqrt{N!}}{\sqrt{\dots n_\alpha! \dots n_\beta! \dots}} \hat{\mathcal{O}} (\dots |\phi_\alpha\rangle_j \dots |\phi_\beta\rangle_k \dots)$$

Um auf keine Vorzeichen Rücksicht zu nehmen, wählen wir für den Symmetrisierungsoperator $\hat{\mathcal{O}} = \hat{S}$. Wir führen jetzt die Summe über die einzelnen Teilchen i aus: Dabei verschwindet nun entweder das jeweilige Summenelement, wenn keinen Zustand $|\phi_\beta\rangle_i$ gibt ($|\phi_\alpha\rangle_i \langle \phi_\beta | \phi_\beta \rangle = 0$), oder es gibt einen solchen Zustand ($|\phi_\alpha\rangle_i \langle \phi_\beta | \phi_\beta \rangle = |\phi_\alpha\rangle_i$) und wird dadurch mit $|\phi_\alpha\rangle_i$ ersetzt. Verschwindet das Summenelement somit nicht, kommt es effektiv zu einer Umbesetzung der Zustände. n_β ist die Anzahl der nicht-verschwindenden Summenelemente und ersetzt fortan die Summe über i ; durch das Umsortieren muss jedoch der Normierungsfaktor des Fock-Zustandes angepasst werden – wir verlieren ein Teilchen um Zustand $|\phi_\beta\rangle$, gewinnen gleichzeitig aber ein Teilchen in $|\phi_\alpha\rangle$. Der Fock-Zustand wird also zu $|\dots, n_\alpha + 1, \dots, n_\beta - 1, \dots\rangle$; schreiben wir ihn nach (5.25) wieder über den Symmetrisierungsoperator an müssen wir $\sqrt{n_\alpha + 1}$ und $1/\sqrt{n_\beta}$ multiplizieren. Es folgt:

$$\begin{aligned} \hat{F}^{(1)} |\dots, n_\alpha, \dots, n_\beta, \dots\rangle &= \sum_{\alpha, \beta} \hat{f}_{\alpha\beta}^{(1)} n_\beta \frac{\sqrt{n_\alpha + 1}}{\sqrt{n_\beta}} |\dots, n_\alpha + 1, \dots, n_\beta - 1, \dots\rangle = \\ &= \sum_{\alpha, \beta} \hat{f}_{\alpha\beta}^{(1)} \sqrt{n_\beta} \sqrt{n_\alpha + 1} |\dots, n_\alpha + 1, \dots, n_\beta - 1, \dots\rangle \stackrel{(5.36, 5.37)}{=} \\ &= \sum_{\alpha, \beta} \hat{f}_{\alpha\beta}^{(1)} \hat{a}_\alpha^\dagger \hat{a}_\beta |\dots, n_\alpha, \dots, n_\beta, \dots\rangle \end{aligned}$$

Wir finden eine äquivalente Formulierung eines N -Teilchen-Operators anhand Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, welche wir als die zweite Quantisierung verstehen werden:

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_{\alpha=1}^{\infty} \sum_{\beta=1}^{\infty} \hat{f}_{\alpha\beta}^{(1)} \hat{a}_{\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{\beta} \quad (5.54)$$

α und β sind sämtliche summierbare Zustände des Systems mit welchem auch das Matrixelement des Ein-Teilchen-Operators berechnet wird. Wir kennen bereit einen Operator dieser Form, nämlich den Besetzungszahloperator $\hat{N} = \hat{a}^{\dagger} \hat{a}$ beziehungsweise den Energie-Operator \hat{H} für den harmonischen Oszillator aus (5.29). Beispiele für bekannte Operatoren in der zweiten Quantisierung sind die Operatoren der kinetischen Energie \hat{T} und des Ein-Teilchen-Potentials \hat{V}

$$\hat{T} = \sum_{\mathbf{p}} \frac{p^2}{2m} \hat{a}_{\mathbf{p}}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{p}} \quad (5.55)$$

$$\hat{V} = \int d^3r V(\mathbf{r}) \hat{a}_{\mathbf{r}}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{r}} \quad (5.56)$$

Zwei-Teilchen-Operatoren Hat man es nun mit Operatoren $\hat{f}^{(2)}$ zu tun, welche auf zwei Teilchen wirken und somit eine Wechselwirkung zwischen diesen Beschreiben, kann eine analoge Form zu (5.54) angeschrieben werden:

$$\hat{F}^{(1)} = \sum_{\alpha=1}^{\infty} \sum_{\beta=1}^{\infty} \sum_{\gamma=1}^{\infty} \sum_{\delta=1}^{\infty} \hat{f}_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)} \hat{a}_{\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{\beta}^{\dagger} \hat{a}_{\gamma} \hat{a}_{\delta} \quad (5.57)$$

Ein Beispiel für einen solchen Operator wäre der Wechselwirkungsterm der Elektronen im Helium-Atom, welche konkret von der relativen Position der Elektronen im Potential abhängt. Es gilt:

$$\hat{U}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \int d^3r \int d^3r' U(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \hat{a}_{\mathbf{r}}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{r}'}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{r}'} \hat{a}_{\mathbf{r}} \quad (5.58)$$

5.5.4 Quantisierung von Feldern

Die zweite Quantisierung ermöglicht auch die Quantisierung von Feldern. Dies soll im Schnelldurchgang für eine Vektorpotential $\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t)$ in einer Box mit den Dimensionen $L \times L \times L$ verdeutlicht werden. Das in der Box eingeschlossenen Feld bildet stehende elektrische und magnetische Wellen aus, welche nun in skalares und vektoriell Potential umgewandelt werden können. Da Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ wird als Summe der stehenden Wellen (Moden) angeschrieben, allerdings werden die Amplituden nun durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ersetzt. Die so bestehende Quantisierung beeinflusst die Photonen der elektromagnetischen Welle, indem es diese in die jeweilige Moden platziert. Es gilt:

$$\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{L^3\omega}} \left[\hat{a}_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} + \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} \right] \quad (5.59)$$

6 Streutheorie

Motivation: Die Bedeutung der Streutheorie

In den vorhergegangenen Kapiteln haben wir uns insbesondere mit Approximationen der Quantentheorie für komplexere Systeme auseinandergesetzt – dabei haben wir den Fokus insbesondere auf *gebundene* Zustände gelegt. Nun wollen wir den Fall diskutieren, dass eine Wechselwirkung mit einem Potential in einem *kontinuierlichen* Zustand enden wird, wobei wir solche als *Streuzustände* bezeichnen werden.

Problemstellungen dieser Art sind von enormer Bedeutung in der Physik, geben sie doch Aufschluss über die Wechselwirkung zwischen dem streuenden Teilchen und einem Potential. Wir sind so in der Lage, den Aufbau der Materie zu untersuchen sowie die Wechselwirkung an sich – berühmte historische Beispiel sind unter anderem der Rutherford'sche Streuzversuch (α -Teilchen streuen elastisch an Goldfolie) oder der Franck-Hertz-Versuch (Elektronen streuen inelastisch in Quecksilber-Gas). Die Art der Streuung ist dabei vielseitig, wie etwa in der Atomphysik inelastische Teilchenkollisionen in einen Protonenbeschleuniger ($p+p \rightarrow p+p+\pi^0$) oder in der Festkörperphysik kohärent-elastische Röntgenstreuung am Kristallgitter zur Strukturbestimmung ($\gamma + \text{FK} \rightarrow \gamma + \text{FK}$).

Bevor wir an dieser Stelle mit einer formalen Beschreibung der Streutheorie beginnen, müssen wir zuerst definieren was überhaupt eine Streuung darstellt. Wir wollen im Folgenden von *Streuung* sprechen, wenn die Identität der Streupartner durch die Streuung erhalten bleibt ($a+b \rightarrow a+b$). Zudem müssen wir zwischen *elastischer* und *inelastischer* Streuung unterscheiden: Während es bei einem elastischen Streuprozess nur zu einer Änderung des Impulses kommt, ändert sich der interne Zustand mindestens eines Streupartner bei der inelastischen Streuung.

Wir werden hier ausschließlich elastische Streuprozesse untersuchen, wobei relativistische Effekte vernachlässigt werden. Zudem soll primär von Teilchen ohne Spin $\mathbf{S} = 0$ ausgegangen werden (eine Einführung des Spins würde unsere Theorie nicht maßgeblich verändern, wenngleich die eigentlichen Rechnungen verkomplizieren). Im Bezug auf die Streupotentiale beschränken wir uns auf zeitunabhängige $V(r)$, welche schneller als das Coulomb-Potential $V_c(r) \propto 1/r$ gegen Null gehen (es gilt also $|V(r)| \leq r^{-\alpha}$ mit $\alpha > 1$). Die Wechselwirkung des streuenden Teilchen soll also *lokalisiert* sein.

6.1 Stationäre Streuwellen

Folgendes Problem soll diskutiert werden: Ein Wellenpaket fällt in Richtung \mathbf{k} auf ein lokalisiertes Potential ein und es kommt zur Streuung – fortan bewegt sich ein auslaufendes Wellenpaket in der ursprünglichen Richtung \mathbf{k} sowie ein gestreutes Wellenpaket in eine beliebige Richtung \mathbf{k}' weiter.

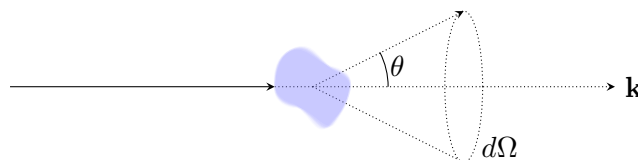


Abb. 26: Trifft eine einlaufende Welle auf ein Potential kommt es zur Streuung; die gestreute Welle wird schließlich in einem Winkel θ gemessen.

Ein ähnliches Problem haben wir bereits im Rahmen der **Quantentheorie I** diskutiert, nämlich in der Form der eindimensionalen Streuung an einer Potentialbarriere und des Tunneleffekts (wobei jetzt die reflektierte Welle zur gestreuten Wellen übergeht). Obgleich ein sehr einfaches

Beispiel, folgen wir allgemein in der Streutheorie jenem Prinzip, wenn auch mit involvierteren Potentialen.

6.1.1 Randbedingungen

Aufgrund der Zeitunabhängigkeit unseres Hamiltonoperators \hat{H} beschränken wir uns auf die Lösung der stationären Schrödingergleichung; die Abhängigkeit von der Zeit folgt rein in Form eines Phasenfaktors. Unsere stationären Streuwellen werden so als Energie-Eigenfunktionen dargestellt (Lösungen der stationären Schrödingergleichung in Form einer ebenen Welle sind jedoch nicht normierbar und somit keine Elemente des Hilbertraums).

Wir gehen zu einem Zeitpunkt $t \rightarrow -\infty$ von einem Wellenpaket aus, welches für $t \rightarrow \infty$ mit einem zusätzlichen gestreuten Anteil wieder in das ursprüngliche Wellenpaket übergehen soll (das ist möglich durch den energetischen Phasenfaktor in der zeitabhängigen Lösung). Unser Zustand vermag im Ortsraum die folgende Form zu haben:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \int d^3k \frac{1}{(2\pi)^3} A_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{-iE_{\mathbf{k}}(t-t_0)/\hbar} \quad (6.1)$$

Das Wellenpaket setzt sich aus der Superposition der stationären Lösungen $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ zusammen, welche die folgende Schrödingergleichung lösen müssen:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (6.2)$$

Der Subindex \mathbf{k} verdeutlicht, dass es sich um kontinuierliche Eigenfunktionen der Energie handelt. Wir betrachten das Streuproblem aus der Sicht des Laborsystems; unser Streuer soll sich bei $r = 0$ befinden. Für den Grenzfall $r \rightarrow \infty$ verschwindet durch die lokalisierte Natur des Potentials die Wechselwirkung mit dem Projektil und es folgt $V(\mathbf{r}) = 0$ (Streu-Randbedingungen). Es sind nun eine Vielzahl an stationären Lösungen der Schrödingergleichung möglich, wobei wir uns auf eine einfallende ebene Welle und eine auslaufende Kugelwelle beschränken:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{\pm i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad \text{und} \quad \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\mathbf{r}|} e^{\pm ikr}$$

Das lässt sich insofern physikalisch motivieren, da der Wahrscheinlichkeitsstrom nach der Streuung gleich bleiben muss (eine auslaufende Welle der Form e^{ikr} ohne $1/r$ würde zu einer Zunahme der Stroms führen). Es sei zu beachten, dass \mathbf{r} hier in beliebigen Koordinaten darstellbar ist, während r explizit in Kugelkoordinaten gegeben ist. Unsere Streurandbedingungen führen uns somit auf eine allgemeine Lösung der Form:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left(e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + f(\theta, \varphi) \frac{1}{r} e^{ikr} \right) \quad (6.3)$$

Für große Abstände vom Streuzentrum setzt sich die Welle aus ebenen Wellen und Kugelwellen zusammen (phasenrichtige Superposition führt uns wieder auf unsere Darstellung als Wellenpaket). Es wurde hier *ad hoc* die sogenannte *Streuamplitude* $f(\theta, \varphi)$ eingeführt, welche von den Streuwinkeln abhängig sein soll und für anisotrope Streuprozesse generalisiert. Später werden wir genauer untersuchen, wie solche Streuamplituden explizit berechnet werden können.

Das (6.3) die stationäre Schrödingergleichung (6.2) zum Energieeigenwert $E_{\mathbf{k}}$ zumindest näherungsweise löst soll im Folgenden im Limes $r \rightarrow \infty$ gezeigt werden. Das die ebene Welle die Schrödingergleichung erfüllt ist trivial, für die Kugelwelle soll der Laplace-Operator Δ in Kugelkoordinaten transformiert werden – die Streuamplitude wird dabei nur von den winkelabhängigen Differentialterme beeinflusst. Wir erinnern uns zudem, dass wir ausschließlich Potentiale

mit $|V(r)| \leq r^{-\alpha}$ mit $\alpha > 1$ betrachten (wobei $V(r)$ im Limes $r \rightarrow \infty$ sowieso verschwinden soll). Es folgt:

$$\begin{aligned}
 \langle \mathbf{r} | \hat{H} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \left(e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + f(\theta, \varphi) \frac{1}{r} e^{ikr} \right) = \\
 &= \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) f(\theta, \varphi) \frac{1}{r} e^{ikr} = \\
 &= \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2 r^2} \right) + V(\mathbf{r}) \right] f(\theta, \varphi) \frac{1}{r} e^{ikr} = \\
 &= \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r \right) f(\theta, \varphi) + \frac{1}{r} e^{ikr} \left(-\frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + V(\mathbf{r}) \right) f(\theta, \varphi) = \\
 &= \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \left(e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + f(\theta, \varphi) \frac{1}{r} e^{ikr} \right) + \mathcal{O}(r^{-2}) = \\
 &= E_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle + \mathcal{O}(r^{-2})
 \end{aligned}$$

Wir erkennen zweifelsfrei, dass $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ die asymptotische Lösung der stationären Schrödingergleichung sein muss.

6.1.2 Wirkungsquerschnitt

Um die Brücke zwischen den theoretisch-berechneten Streuwellen und den Messungen im Experiment zu schlagen, müssen wir nun den *Wirkungsquerschnitt* σ einführen. Üblicherweise wird der Wirkungsquerschnitt als effektive Fläche quer zur Ausbreitungsrichtung des Projektils verstanden und quantifiziert somit die Wechselwirkungskraft eines Potentials (größeres σ indiziert mehr Wechselwirkung). Experimentell interessant ist N als die Anzahl der detektierten Teilchen pro Zeiteinheit in einem definierten Raumwinkel $d\Omega$:

$$N = \frac{d\sigma}{d\Omega} J_0 d\Omega \quad (6.4)$$

J_0 ist der einfallende Teilchenfluss als Teilchen pro Fläche und Zeit; die Größe $d\sigma$ wird *differentieller Streuquerschnitt* genannt und hat die Dimension einer Fläche (genauer gesagt *barn* $b = 10^{-24} \text{ cm}^2$). Mit fixem Raumwinkel (abhängig von der Detektorfläche) und Teilchenfluss gibt N also Aufschluss über den differentiellen Streuquerschnitt – wir werden im Folgenden zeigen, dass $d\sigma/d\Omega$ mit der Streuamplitude aus (6.3) zusammenhängt.

Beginnen wir mit der auslaufenden radialen Wahrscheinlichkeitsstromdichte J_r , wobei $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv \psi_{\mathbf{k}}$ nur durch die (auslaufende) Kugelwelle charakterisiert wird:

$$\begin{aligned}
 J_r &= \frac{\hbar}{2mi} (\psi_{\mathbf{k}}^* \nabla_r \psi_{\mathbf{k}} - \psi_{\mathbf{k}} \nabla_r \psi_{\mathbf{k}}^*) = \\
 &= \frac{\hbar}{2mi} \left[f(\theta, \varphi)^* \frac{1}{r} e^{-ikr} \left(\frac{d}{dr} f(\theta, \varphi) \frac{1}{r} e^{ikr} \right) - f(\theta, \varphi) \frac{1}{r} e^{ikr} \left(\frac{d}{dr} f(\theta, \varphi)^* \frac{1}{r} e^{-ikr} \right) \right] = \\
 &= \frac{\hbar}{2mi} |f(\theta, \varphi)|^2 \frac{1}{r} \left(e^{-ikr} \frac{ik}{r} e^{ikr} + e^{ikr} \frac{ik}{r} e^{-ikr} \right) = \\
 &= \frac{\hbar k}{m} |f(\theta, \varphi)|^2 \frac{1}{r^2}
 \end{aligned} \quad (6.5)$$

Gleiches Prozedere können wir lässt sich auch für die einlaufende Wahrscheinlichkeitsstromdichte J_{in} wiederholen. An dieser Stelle wird jedoch für $\psi_{\mathbf{k}}$ nur eine (einlaufende) ebene Welle, welche sich ausschließlich in z -Richtung ($\mathbf{k} = k_z \hat{e}_z$) ausbreiten soll, verwendet:

$$J_{\text{in}} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi_{\mathbf{k}}^* \nabla \psi_{\mathbf{k}} - \psi_{\mathbf{k}} \nabla \psi_{\mathbf{k}}^*) = \frac{\hbar}{2mi} \left(e^{-ik_z z} \frac{d}{dz} e^{ik_z z} - e^{ik_z z} \frac{d}{dz} e^{-ik_z z} \right) = \frac{\hbar k_z}{m} \quad (6.6)$$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt pro Raumwinkelement $d\Omega$ kann nun verstanden werden als das Verhältnis zwischen der Anzahl der auslaufenden (gemessenen) Teilchen N in einem Raumwinkel pro Zeit und der Anzahl der einfallenden Teilchen pro Flächeneinheit und Zeit (eigentlich N/J_0). Dabei ist $J_0 = J_{\text{in}}/r^2$ (einfallender Fluss pro Fläche) und $N = J_r d\Omega$ (ausfallender Fluss pro Raumwinkel). Es folgt durch Umformen von (6.4) somit:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{J_r}{J_{\text{in}}} r^2 d\Omega = |f(\theta, \varphi)|^2 d\Omega$$

Die folgende Assoziation ist also klar: Der differentielle Wirkungsquerschnitt ist äquivalent zum Betragsquadrat der Streuamplitude für ein Raumwinkelement! Es gilt:

$$d\sigma = |f(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad (6.7)$$

Das ist experimentell von enormer Bedeutung, sind wir nun in der Lage die Streuamplitude über den differentiellen Wirkungsquerschnitt zu bestimmen, welcher wiederum proportional zum Verhältnis zwischen auslaufenden und einlaufenden Fluss ist. Umgekehrt gilt jedoch auch, dass wir aus der Streuamplitude den totalen Wirkungsquerschnitt σ errechnen können, wobei gilt:

$$\sigma = \int d\Omega |f(\theta, \varphi)|^2$$

Wir wollen also im nächsten Schritt einen Formalismus finden, $f(\theta, \varphi)$ zu berechnen.

6.2 Lippmann-Schwinger-Gleichung

Wir formen im ersten Schritt die Schrödingergleichung (6.2) um und erhalten mit dem Potential $U(\mathbf{r}) = 2mV(\mathbf{r})/\hbar^2$ die Ausgangsgleichung für unsere weiteren Berechnungen:

$$(\Delta + k^2) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (6.8)$$

Diese Gleichung stellt eine inhomogene Differentialgleichung 2. Ordnung dar – wir lösen (6.8) indem wir unsere Gesamtlösung in eine homogene und Partikulärlösung trennen. Die homogene Lösung $\phi_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r})$ erfüllt die folgende (Helmholtz-)Differentialgleichung:

$$(\Delta + k^2) \psi_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r}) = 0 \implies \phi_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{\pm i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

Im Ortsraum finden wir für $\psi_{\mathbf{k}}^{\pm}(\mathbf{r})$ somit eine ebene Welle $\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle$. Die Indizes (\pm) sind den beiden Lösungen der homogenen Schrödingergleichung geschuldet und zeigen die Ausbreitungsrichtung der ebenen Welle relativ zum Streuzentrum an; $\psi_{\mathbf{k}}^{+}(\mathbf{r})$ bewegt sich zum Potential $V(\mathbf{r})$ hin, während $\psi_{\mathbf{k}}^{-}(\mathbf{r})$ sich davon wegbewegt (wobei erst mit der Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung $e^{-iE_k t/\hbar}$ von „Ausbreitung“ gesprochen werden kann). Mit der Partikulärlösung wird diese Interpretation der Indizierung rigoros begründet werden.

Ebendiese Partikulärlösung soll über die Green-Funktion $G_0^{\pm}(\mathbf{k}, \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ bestimmt werden. Dadurch, dass unser (Helmholtz-)Differentialoperator $\Delta + k^2$ translationsinvariant ist ($\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{a}$) ist die Green-Funktion nicht eindeutig und wir beschränken uns auf Green-Funktionen, welche von der Positionsdivergenz $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ abhängig sind. $G_0^{\pm}(\mathbf{k}, \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ muss definitionsgemäß die folgende Relation erfüllen:

$$(\Delta + k^2) G_0^{\pm}(\mathbf{k}, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (6.9)$$

Somit können wir die Lösung der Schrödingergleichung anschreiben als die Summe der homogenen und der Partikulärlösung:

$$\psi^{\pm}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \phi^{\pm}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' G_0^{\pm}(\mathbf{k}, \mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi^{\pm}(\mathbf{k}, \mathbf{r}') \quad (6.10)$$

Wir nennen (6.10) die *Lippmann-Schwinger-Gleichung*. Eine offensichtliche Schwierigkeit von jener Gleichung ist, dass die Lösung $\psi^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ selbst von $\psi^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ abhängig ist (wir haben es also mit einer Integralgleichung zu tun). Überprüfen wir, ob (6.10) tatsächlich die Schrödingergleichung erfüllt:

$$\begin{aligned} (\Delta + k^2) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= (\Delta + k^2) \left(\phi^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' G_0^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}') \right) = \\ &= \int d\mathbf{r}' (\Delta + k^2) G_0^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}') = \\ &= \int d\mathbf{r}' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}') = \\ &= U(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad \square \end{aligned}$$

Wir können (6.10) eleganter in der Dirac-Notation anschreiben; $\psi^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ ist eine Projektion von $|\psi_{\mathbf{k}}^\pm\rangle$ in den Ortsraum. Explizit gilt also:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}}^\pm \rangle &= \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle + \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \langle \mathbf{r} | G_0^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}, \mathbf{r}') | \mathbf{r}'' \rangle \langle \mathbf{r}'' | U(\mathbf{r}') | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \psi_{\mathbf{k}}^\pm \rangle = \\ &= \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle + \langle \mathbf{r} | G_0^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbb{1} U(\mathbf{r}') \mathbb{1} | \psi_{\mathbf{k}}^\pm \rangle \end{aligned}$$

Ohne der Projektion finden wir demnach den folgenden Ausdruck für die Lippmann-Schwinger-Gleichung:

$$|\psi_{\mathbf{k}}^\pm\rangle = |\mathbf{k}\rangle + G_0^\pm(\mathbf{k}) \hat{U} |\psi_{\mathbf{k}}^\pm\rangle \quad (6.11)$$

$|\psi_{\mathbf{k}}^\pm\rangle$ sind zwei linear-unabhängige Lösungen, welche jedoch *nicht* quadratintegrabel sind. Wie sieht nun aber die Green-Funktion aus? Abhängig von den Randbedingungen, welche wir dem System auferlegen, soll $G_0^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{R})$ im folgenden Abschnitt hergeleitet werden.

6.2.1 Bestimmung der Green-Funktion

Um Schreibarbeit zu vermeiden, wollen wir die Positionsdivergenz zwischen Projektil und Streuzentrum $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ abkürzen. Beginnen wir, indem wir die grundlegende Gleichung der Green-Funktion (6.9) in den Wellenvektor-Raum $\{|\mathbf{k}'\rangle\}$ Fourier-transformieren:

$$\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\mathbf{k}' (k^2 - k'^2) \tilde{G}_0 e^{+i\mathbf{k}'\mathbf{R}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k}' e^{+i\mathbf{k}'\mathbf{R}}$$

In diesem Raum ist der (Helmholtz-)Differentialoperator besonders leicht darstellbar, da die Ableitung zweimal direkt auf die komplexe Exponentialfunktion wirken darf. Wir können somit für die Fourier-transformierte Green-Funktion \tilde{G}_0 schreiben:

$$\tilde{G}_0 = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{k^2 - k'^2} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{(k + k')(k - k')} = -\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left(\frac{1}{k' + k} + \frac{1}{k' - k} \right) \frac{1}{2k} \quad (6.12)$$

Es liegen zwei Pole an $k' = k$ und $k' = -k$ vor. Eine Fourier-Rücktransformation erlaubt uns nun einen Ausdruck für $G_0^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{R})$ zu finden – hierbei wollen wir mit $d\mathbf{k}' = k'^2 \sin(\vartheta) dk' d\vartheta d\varphi$ in Kugelkoordinaten transformieren:

$$\begin{aligned} G_0(\mathbf{k}, \mathbf{R}) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\mathbf{k}' \tilde{G}_0 e^{+i\mathbf{k}'\mathbf{R}} = \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk' k'^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin(\vartheta) \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{1}{k^2 - k'^2} e^{+ik'R \cos(\vartheta)} = \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dk' \frac{k'^2}{k^2 - k'^2} \int_{-1}^1 d\xi e^{+ik'R\xi} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^\infty dk' \frac{k'^2}{k^2 - k'^2} \frac{1}{ik'R} (e^{+ik'R} - e^{-ik'R}) = \\
&= \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{iR} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty dk' \frac{k'}{k^2 - k'^2} (e^{+ik'R} - e^{-ik'R}) = \\
&= -\frac{i}{16\pi^2 R} \int_{-\infty}^\infty dk' \left(\frac{1}{k+k'} + \frac{1}{k-k'} \right) (e^{+ik'R} - e^{-ik'R}) = \\
&= \frac{i}{16\pi^2 R} \int_{-\infty}^\infty dk' \left[\underbrace{\left(\frac{1}{k'+k} + \frac{1}{k'-k} \right) e^{+ik'R}}_{\mathbb{I}_1} - \underbrace{\left(\frac{1}{k'+k} + \frac{1}{k-k'} \right) e^{-ik'R}}_{\mathbb{I}_2} \right]
\end{aligned}$$

Wir erhalten zwei Integrale, welche wir mithilfe des Residuensatzes lösen können. Liegen innerhalb unserer Integrationskontur eine Polstelle, ist das Integral äquivalent zum Residuum der Funktion – wählen wir eine Kontur, welche keine Polstelle enthält, beläuft sich das Integral zu Null. Der Integrationssinn ist positiv (also im gegen den Uhrzeigersinn); für Integrale mit negativem Integrationssinn (also mit dem Uhrzeigersinn) ändert sich das Vorzeichen des Residuensatzes:

$$\oint_C dz f(z) = 2\pi i \operatorname{Res}_{z_0} = 2\pi i \frac{1}{(n-1)!} \lim_{z \rightarrow z_0} \frac{d^{n-1}}{dz^{n-1}} [(z - z_0)^n f(z)] \quad (6.13)$$

Uns steht dabei frei, eine sinnvolle Integrationskontur zu wählen, wobei wir hier auf physikalisch motivierte Randbedingungen zurückgreifen werden. Für eine Streuung erwarten wir nach (6.3) eine auslaufende Kugelwelle $e^{i(kr - \omega t)}$ und keine einlaufende Kugelwelle $e^{i(-kr - \omega t)}$; schließt die Kontur beide Polstellen ein, erhalten wir eine Superposition auf ein- und auslaufender Kugelwelle. Dies ist zwar eine valide Lösung, jedoch nicht konform mit unserer Erwartung. Wir entscheiden uns daher für jene Kontur, welche nur eine einzelne Polstelle enthält – der Integrationssinn wird zudem durch das Vorzeichen der komplexen Exponentialfunktion fixiert. In Abbildung 27 sind die gewählten Kontoren für die Integrale \mathbb{I}_1 und \mathbb{I}_2 grafisch dargestellt.

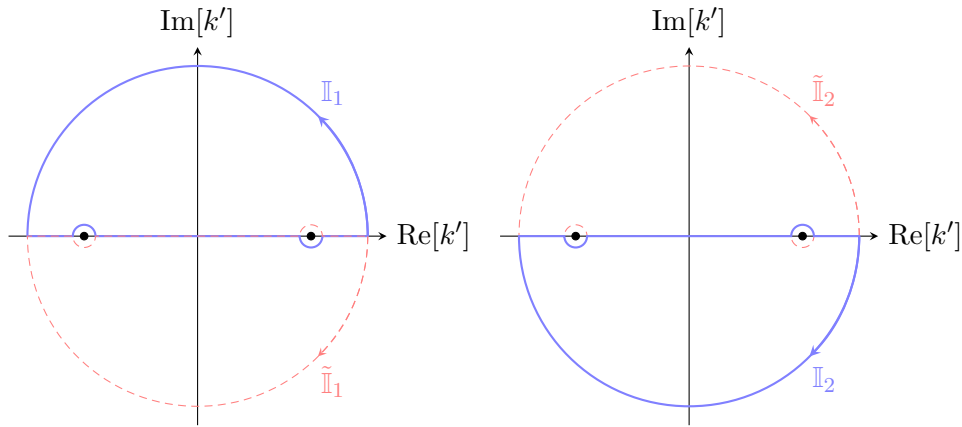


Abb. 27: Konturen unserer Integration: Blau entspricht hier der retardierten Green-Funktion, während gestrichelt-rot mit der avancierten Green-Funktion assoziiert wird.

Beginnen wir mit \mathbb{I}_1 : Hier schließt unser Konturintegral in der oberen Halbebene (dadurch, dass wir durch $e^{+ik'R}$ positiven Integrationssinn haben) nur eine Nullstelle $k' = k$ ein. Es folgt mit dem Residuensatz (6.13):

$$\begin{aligned}
\mathbb{I}_1 &= \int_{-\infty}^\infty dk' \left(\frac{1}{k'+k} + \frac{1}{k'-k} \right) e^{+ik'R} = \\
&= +2\pi i \left(\frac{k'-k}{k'+k} e^{+ik'R} + \frac{k'-k}{k'-k} e^{+ik'R} \right)_{k'=k} = \\
&= +2\pi i e^{+ikR}
\end{aligned}$$

Gleiches Prozedere wiederholen wir für \mathbb{I}_2 , allerdings liegt jetzt eine Kontur in der unteren Halbebene (weil wir durch $e^{-ik'R}$ negativen Integrationssinn haben) vor, welche die einzelne Nullstelle $k' = -k$ einschließt:

$$\begin{aligned}\mathbb{I}_2 &= \int_{-\infty}^{\infty} dk' \left(\frac{1}{k' + k} + \frac{1}{k' - k} \right) e^{-ik'R} = \\ &= -2\pi i \left(\frac{k' + k}{k' + k} e^{+ik'R} + \frac{k' + k}{k' - k} e^{+ik'R} \right)_{k'=-k} = \\ &= -2\pi i e^{+ikR}\end{aligned}$$

Die Summe der beiden Konturintegrale (mit $\mathbb{I}_1 = -\mathbb{I}_2$) ergeben nun einen sinnvollen Ausdruck für die Green-Funktion, welche wir die *retardierte Green-Funktion* nennen:

$$G_0^+(\mathbf{k}, \mathbf{R}) = \frac{i}{16\pi^2 R} (\mathbb{I}_1 - \mathbb{I}_2) = -\frac{1}{4\pi R} e^{+ikR} \quad (6.14)$$

Wählen wir das Konturintegral nun genau anders (siehe dazu Abbildung 27), erhalten wir die sogenannte *avancierte Green-Funktion*. Anstatt der vorherigen \mathbb{I}_i haben die relevanten $\tilde{\mathbb{I}}_i$ ein geändertes Vorzeichen in der Exponentialfunktion:

$$G_0^-(\mathbf{k}, \mathbf{R}) = \frac{i}{16\pi^2 R} (\tilde{\mathbb{I}}_1 - \tilde{\mathbb{I}}_2) = -\frac{1}{4\pi R} e^{-ikR} \quad (6.15)$$

Wir erkennen, dass die sowohl retardierte als auch avancierte Green-Funktion die Form einer Kugelwellen haben, wobei die Ausbreitungsrichtung beider komplementär ist (zur Erinnerung, erst mit der zeitabhängigen Formulierung der Lösung macht eine Ausbreitungsrichtung tatsächlich Sinn). Es gilt:

$$G_0^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (6.16)$$

Eine äquivalente Herleitung ist auch möglich, indem wir anstatt in unserem Konturintegral nur jeweils eine Nullstelle einzuschließen, die Nullstellen um ε in die imaginäre Ebene zu verschieben und später $\varepsilon \rightarrow 0$ setzen.

6.2.2 Berechnung der Streuamplitude

Die Streuamplitude $f(\theta, \varphi)$ kann nun im Limes $r \rightarrow \infty$ berechnet werden, wobei wieder die Annahme gilt, dass $|U(r)| \leq r^{-\alpha}$ mit $\alpha > 1$ ist. Die Auswertung für große Entfernungen bedeutet auch, dass $r \gg r'$ gelten soll – dies ermöglicht uns mit $\sqrt{1-x} \approx 1 - x/2$ den Betrag zu nähern:

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = \sqrt{r^2 + r'^2 - 2\mathbf{r}\mathbf{r}'} = r\sqrt{1 - 2\frac{\hat{\mathbf{r}}\mathbf{r}'}{r} + \frac{r'^2}{r^2}} \approx r - \hat{\mathbf{r}}\mathbf{r}'$$

Hier ist $\hat{\mathbf{r}}$ der Richtungsvektor von \mathbf{r} , für welchen $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$ gilt. Wir finden somit approximativ für die Green-Funktion $G_0^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}, \mathbf{r}')$:

$$G_0^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}, \mathbf{r}') \simeq -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ikr} e^{\pm ik\hat{\mathbf{r}}\mathbf{r}'}}{r} \quad (6.17)$$

Definieren wir $\mathbf{k}' = k\hat{\mathbf{r}}$ als Wellenvektor in Richtung des gestreuten Teilchens an Position \mathbf{r} und setzen die approximierte Green-Funktion (6.17) in die Lippmann-Schwinger-Gleichung (6.10) ein, erhalten wir:

$$\begin{aligned}\psi^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &\simeq \phi^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) - \frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ikr}}{r} \int d\mathbf{r}' e^{\pm i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}') = \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left(e^{\pm i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \frac{e^{\pm ikr}}{r} \frac{(2\pi)^{3/2}}{4\pi} \int d\mathbf{r}' e^{\pm i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}') \right) \quad (6.18)\end{aligned}$$

Vergleichen wir $\psi^+(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ mit unserer stationären Streuwelle aus (6.3) erkennen wir, dass wir nun einen Ausdruck für die Streuamplitude $f(\theta, \varphi)$ abgeleitet haben. Es gilt:

$$f(\theta, \varphi) = -\frac{(2\pi)^{3/2}}{4\pi} \int d\mathbf{r}' e^{+i\mathbf{k}'\mathbf{r}'} U(\mathbf{r}') \psi^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}') \quad (6.19)$$

Die Integration über $d\mathbf{r}'$ ist auf den Raum beschränkt, in welchem das Potential nicht verschwindet ($V(\mathbf{r}') \neq 0$). Wir erkennen an dieser Stelle auch den elastischen Charakter unserer Streuung: Sowohl $|\mathbf{k}|$ als auch $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}\hat{r}| = |\mathbf{k}|$ haben den gleichen Betrag – die Energie ändert sich also bei der Wechselwirkung zwischen Teilchen und Potential nicht!

Wir können (6.19) wieder in die Dirac-Notation übersetzen, wobei die ebene Welle $e^{\pm i\mathbf{k}'\mathbf{r}'}$ mit $\langle \mathbf{k}' |$ assoziiert wird. Setzen wir außerdem wieder $U(\mathbf{r}) = 2mV(\mathbf{r})/\hbar^2$ ein, finden wir für die Streuamplitude:

$$f(\theta, \varphi) = -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \psi_{\mathbf{k}}^+ \rangle \quad (6.20)$$

6.3 Born'sche Näherungen

Wir haben bereits in (6.10) erkannt, dass die Lippmann-Schwinger-Gleichung insofern problematisch ist, da $\psi^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ selbst wieder die Lösung $\psi^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ enthält. Dieser Makel lässt sich allerdings über die *Born'schen Näherungen* korrigieren. Beginnen wir, indem wir die Lippmann-Schwinger-Gleichung (6.11) in der Dirac-Notation umformen:

$$|\psi_{\mathbf{k}}^\pm\rangle = |\mathbf{k}\rangle + G_0^\pm(\mathbf{k})\hat{U}|\psi_{\mathbf{k}}^\pm\rangle \implies (1 - G_0^\pm(\mathbf{k})\hat{U})|\psi_{\mathbf{k}}^\pm\rangle = |\mathbf{k}\rangle$$

Lassen wir den inversen Operator, welcher in der Klammer enthalten ist, auf beide Seiten der Gleichung wirken, folgt daraus:

$$|\psi_{\mathbf{k}}^\pm\rangle = (1 - G_0^\pm(\mathbf{k})\hat{U})^{-1} |\mathbf{k}\rangle \quad (6.21)$$

An dieser Stelle wird es nützlich sein, den oberen Ausdruck mit der geometrischen Reihe zu vergleichen. Diese hat die folgende Struktur:

$$\sum_{m=0}^{\infty} x^m = \frac{1}{1-x} \quad \text{für } |x| < 1 \quad (6.22)$$

Schränken wir uns auf Systeme ein, für welche zwangsweise $|G_0^\pm(\mathbf{k})\hat{U}| < 1$ gilt beziehungsweise in welchen ein schwaches Potential vorliegt, können wir die $|\psi_{\mathbf{k}}^\pm\rangle$ als geometrische Reihe (6.22) vereinfacht anschreiben:

$$|\psi_{\mathbf{k}}^\pm\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} (G_0^\pm(\mathbf{k})\hat{U})^m |\mathbf{k}\rangle \quad (6.23)$$

Damit wurde das Eingangsproblem der Lippmann-Schwinger-Gleichung umgangen; wenden wir die Operatoren $G_0^\pm(\mathbf{k})\hat{U}$ beliebig oft auf Impulseigenzustände $|\mathbf{k}\rangle$ an und summieren die Wirkungen auf, erhalten wir eine Lösung für die Streuzustände $|\psi_{\mathbf{k}}^\pm\rangle$. Wir sprechen von der n -ten Born'schen Näherung, wenn wir die unendliche Summe bis $m = n - 1$ ausführen.

(6.23) muss nicht zwingend aus in der Dirac-Notation abgeleitet werden, es ist genauso valide mit einer nullten Ordnung $\psi_{(0)}^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = 0$ zu beginnen und die $\psi_{(n)}^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ in die nächst-höchste Ordnungskorrektur einzusetzen:

$$\psi_{(n+1)}^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \phi^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' G_0^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \psi_{(n)}^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}')$$

Wir erhalten mit jeder weiteren Ordnung n verschachtelter Integrale, was genau jeweils einem Summanden des Ausdruckes (6.23) entsprechen – führen wir diesen iterativen Prozess unendlich

oft durch, werden wir zur tatsächlichen Lösung für $\psi^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ konvergieren. Wir können beispielsweise die Born'schen Näherung bis zur dritten Ordnung berechnen:

$$\begin{aligned}\psi_{(1)}^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= \phi^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \\ \psi_{(2)}^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= \phi^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' G_0^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \phi^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}') \\ \psi_{(3)}^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= \phi^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' G_0^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') \phi^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}') + \\ &\quad + \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' G_0^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}, \mathbf{r}') U(\mathbf{r}') G_0^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') U(\mathbf{r}'') \phi^\pm(\mathbf{k}, \mathbf{r}'')\end{aligned}$$

Wir sehen, dass die Ordnung der Näherung durch die Anzahl des Auftretens von $U(\mathbf{r})$ bestimmt ist (in der dritten Ordnung kommt das Potential daher nur zweimal vor). Da diese Schreibweise aber bereits bei der dritten Born'schen Näherung ermüdend ist, wechseln wir wieder zurück in die kompaktere Dirac-Notation. Wir finden mit (6.23) somit auch einen geschlossenen Ausdruck für die Streuamplitude (6.20):

$$f(\theta, \varphi) = -2\pi^2 \sum_{m=0}^{\infty} \langle \mathbf{k}' | \hat{U} \left(G_0^\pm(\mathbf{k}) \hat{U} \right)^m | \mathbf{k} \rangle \quad (6.24)$$

Wir können die Korrekturen erste und zweiter Ordnung für $f(\theta, \varphi)$ explizit anschreiben:

$$f^{(1)}(\theta, \varphi) = -2\pi^2 \langle \mathbf{k}' | \hat{U} | \mathbf{k} \rangle \quad (6.25)$$

$$f^{(2)}(\theta, \varphi) = -2\pi^2 \langle \mathbf{k}' | \hat{U} G_0^\pm(\mathbf{k}) \hat{U} | \mathbf{k} \rangle \quad (6.26)$$

Hier lässt sich eine Analogie zur konventionellen Störungstheorie für diskrete Zustände erahnen; während die erste Ordnung (6.25) mehr oder minder übereinstimmt, braucht es für die zweite Ordnungskorrektur (6.26) einen „Energienenner“ $(\varepsilon_n - \varepsilon_k)^{-1}$. Eine genauere Betrachtung der fouriertransformierten Green-Funktion \tilde{G}_0 aus (6.12) legt jedoch nahe, dass $G_0(\mathbf{k})$ mit eben jenem „Energienenner“ assoziiert werden kann:

$$\tilde{G}_0 \propto \frac{1}{k^2 - k'^2} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{E - E'}$$

Wie können wir die Born'schen Näherungen nun physikalisch interpretieren? Betrachten wir (6.23) sehen wir die sukzessive Wirkung des Potentials \hat{U} und der Green-Funktion $G_0^\pm(\mathbf{k})$ (kann hier als ein *Propagator* verstanden werden) auf einen Impulseigenzustand $|\mathbf{k}\rangle$: Für die erste Ordnung kommt es zu einer (einfachen) Streuung durch das Potential, während für die zweite Ordnung durch die Streuung eine Kugelwelle erzeugt wird (wie man aus der Form der Green-Funktion erkennen kann), welche wiederum mit dem gleichen Potential \hat{U} interagiert.

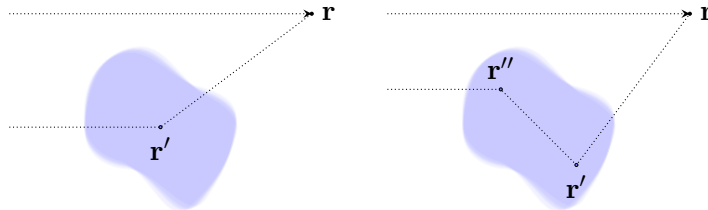


Abb. 28: Erste und zweite Born'sche Näherung. Die durch das Potential erzeugte Kugelwelle streut erneut mit dem Potential.

Dabei soll angemerkt werden, dass es sich hierbei nicht um Mehrfach-Streuung handelt, bei welcher ein Teilchen mit distinkten Potentialen in einem Streuer wechselwirkt (in einem Festkörper würde ein Projektil somit an verschiedenen Gitteratomen streuen). Für schwache Potential können wir Born'sche Näherungen höher als die erste Ordnung direkt vernachlässigen, da eine weitere Wechselwirkung des Streuzustandes am Streuer sukzessive unwahrscheinlicher wird.

Vertiefung: Wirkungsquerschnitt aus der Born'schen Näherung

Betrachten wir ausschließlich die erste Born'sche Näherung (6.25) können wir die Streuamplitude $f(\theta, \varphi)$ folgendermaßen anschreiben:

$$f^{(1)}(\theta, \varphi) = -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle$$

Transformieren wir nun die Streuamplitude in den Ortsraum $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ finden wir für ein rein ortsabhängiges Potential $\langle \mathbf{r} | \hat{V} | \mathbf{r}' \rangle = V(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$:

$$\begin{aligned} f^{(1)}(\theta, \varphi) &= -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle = \\ &= -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \langle \mathbf{k}' | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \hat{V} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \mathbf{k} \rangle = \\ &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k})\mathbf{r}} \end{aligned}$$

Wir können also die erste Born'sche Näherung als eine Fouriertransformation des Potentials $V(\mathbf{r})$ verstehen; die Größe $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ nennen wir Impulstransfer. Transformieren wir dieses Fourier-Integral erneut in Kugelkoordinaten (wobei das Potential nun von $|\mathbf{r}|$ abhängig sein soll), gilt weiter:

$$\begin{aligned} f^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int_0^\infty dr r^2 V(r) \int_{-1}^{+1} d\xi e^{-iqr\xi} \int_0^{2\pi} d\varphi = \\ &= -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{q} \int_0^\infty dr r V(r) \sin(qr) \end{aligned} \quad (6.27)$$

Aus dem Betragsquadrat der Streuamplitude folgt der differentielle Wirkungsquerschnitt $d\sigma$ nach (6.7); wollen wir jedoch den totalen Wirkungsquerschnitt σ berechnen, müssen wir noch über $d\Omega$ (die Streuamplitude ist allerdings unabhängig von φ) integrieren:

$$\sigma = \int d\Omega |f^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 = 2\pi \int_0^\pi d\vartheta \sin(\vartheta) |f^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2$$

Eine Integration über die Raumwinkel ist nicht die einzige Integrationsmöglichkeit – wir werden zeigen, dass wir auch über den Impulstransfer q integrieren können. Durch die Annahme elastischer Streuung ist $k = k'$, weswegen wir q in Beziehung mit dem Winkel ϑ bringen können:

$$q^2 = \mathbf{k}^2 + \mathbf{k}'^2 - 2kk' \cos(\vartheta) = 2k^2 (1 - \cos(\vartheta)) = 4k^2 \sin^2(\vartheta/2) \quad (6.28)$$

Die obere Relation entspricht der *Bragg-Gleichung*. Während $\vartheta \in [0, \pi]$ definiert ist, gilt nun für $q \in [0, 2k]$ (Vorwärtsstreuung ist also kein Impulstransfer, während bei Rückwärtsstreuung der doppelte Impuls übertragen wird). Das Differential dq wird zu:

$$dq = k \frac{\sin(\vartheta/2)}{\sin(\vartheta/2)} \cos(\vartheta/2) d\vartheta = \frac{k^2}{2k \sin(\vartheta/2)} \sin(\vartheta) d\vartheta = \frac{k^2}{q} \sin(\vartheta) d\vartheta$$

Nutzen wir die oberen Beziehungen für unseren totalen Wirkungsquerschnitt bemerken wir, dass mit zunehmender Energie $E \propto k^2$ jener linear kleiner wird. Für den Hochenergie-Limes verschwindet σ somit gänzlich. Formal lässt sich der Wirkungsquerschnitt nun anschreiben als:

$$\sigma = \frac{2\pi}{k^2} \int_0^{2k} dq |f^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 q \quad (6.29)$$

Vertiefung: Wirkungsquerschnitt des Yukawa-Potentials

Als ein einfaches Beispiel wollen wir den differentiellen und totalen Wirkungsquerschnitt bei einer elastischen Streuung am *Yukawa-Potential* berechnen. Jenes ist als Zentralpotential nur vom Abstand zum Projektil r abhängig und hat die folgende Form:

$$V(r) = \frac{V_0}{r} e^{-\alpha r} \quad (6.30)$$

Wir setzen an dieser Stelle die Streuamplitude (6.27) mit der ersten Born'schen Näherung gleich (wählen wir α hinreichend groß, ist das Potential lokalisiert genug), wobei wir mit dem Impulstransfer $q = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$ schreiben können:

$$\begin{aligned} f^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) &= -\frac{2mV_0}{\hbar^2} \frac{1}{q} \int_0^\infty dr e^{-\alpha r} \sin(qr) = \\ &= -\frac{2mV_0}{\hbar^2} \frac{1}{2iq} \int_0^\infty dr \left(e^{-(\alpha-iq)r} - e^{-(\alpha+iq)r} \right) = \\ &= -\frac{2mV_0}{\hbar^2} \frac{1}{2iq} \left(\frac{1}{\alpha-iq} - \frac{1}{\alpha+iq} \right) = \\ &= -\frac{2mV_0}{\hbar^2} \frac{1}{\alpha^2 - q^2} \end{aligned}$$

Es liegt ein elastischer Streuprozess vor, weswegen wir über die Bragg-Gleichung (6.28) die Relation $q^2 = 4k^2 \sin^2(\vartheta/2)$ finden und für die kinetische Energie $E_{\text{kin}} = \hbar^2 k^2 / 2m$ nutzen:

$$|f^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 = \left(\frac{2mV_0}{\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{(\alpha^2 - 4k^2 \sin^2(\vartheta/2))^2} = \frac{(2mV_0)^2}{(\hbar^2 \alpha^2 - 8mE_{\text{kin}} \sin^2(\vartheta/2))^2}$$

Für den Fall, dass $\alpha \rightarrow 0$ ist, geht das Yukawa-Potential mit $V_0 = Z_1 Z_2 e^2 / 4\pi\epsilon_0$ in das Coulomb-Potential über und wir erhalten den differentiellen Wirkungsquerschnitt der Rutherford-Streuung:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{4}{64E_{\text{kin}}^2 \sin^4(\vartheta/2)} = \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{256\pi^2 \epsilon_0^2 E_{\text{kin}}^2} \frac{1}{\sin^4(\vartheta/2)}$$

Der totale Wirkungsquerschnitt im Falle eines allgemeinen α folgt nun aus der Integration von $d\sigma$ über alle Raumwinkel; mit (6.29) schreiben führen wir unsere Integration allerdings über den Impulsübertrag aus:

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{2\pi}{k^2} \int_0^{2k} dq \left(\frac{2mV_0}{\hbar^2} \right)^2 \frac{q}{(\alpha^2 - q^2)^2} = \quad | u = \alpha^2 - q^2 \\ &= \frac{2\pi}{k^2} \left(\frac{2mV_0}{\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{2} \int_{\alpha^2 - 4k^2}^{\alpha^2} du \frac{1}{u^2} = \\ &= \frac{\pi}{k^2} \left(\frac{2mV_0}{\hbar^2} \right)^2 \left(\frac{1}{\alpha^2 - 4k^2} - \frac{1}{\alpha^2} \right) = \\ &= \left(\frac{2mV_0}{\hbar^2} \right)^2 \frac{4\pi}{\alpha^2(\alpha^2 - 4k^2)} \end{aligned} \quad (6.31)$$

Wir erkennen, dass der σ indirekt proportional zur kinetischen Energie k^2 des Projektils ist – je schneller sich unser einfallendes Teilchen bewegt, desto unwahrscheinlicher wird somit eine Interaktion mit dem Streupotential.

T-Matrix Bereits in der **Quantentheorie I** haben wir an den einfachen Beispielen der Streuung an einer Potentialbarriere die Transfer- und Streumatrizen T und S kennengelernt. Mit unserem jetzigen Formalismus lassen sich jene Konzepte auf beliebige Streupotentiale verallgemeinern.

Setzen wir den Ausdruck für den Streuzustand $|\psi_{\mathbf{k}}^{\pm}\rangle$ aus (6.21) in die Streuamplitude ein, erhalten wir:

$$f(\theta, \varphi) = -2\pi^2 \langle \mathbf{k}' | \hat{U} | \psi_{\mathbf{k}}^+ \rangle = -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | \hat{V} \left(1 - \frac{2m}{\hbar^2} G_0^{\pm}(\mathbf{k}) \hat{V} \right)^{-1} | \mathbf{k} \rangle$$

Daraus gewinnen wir eine Definition der *T-Matrix*, welchen wir als eine Art Übergangoperator auffassen können:

$$\hat{T} = \hat{V} \left(1 - \frac{2m}{\hbar^2} G_0^+(\mathbf{k}) \hat{V} \right)^{-1} \quad (6.32)$$

Die *T-Matrix* lässt nun zu, dass wir die Streuamplitude kurz und bündig als die *Übergangsamplitude* (beziehungsweise eine unendlich-dimensionale *Übergangsmatrix*) anschreiben können:

$$f(\theta, \varphi) = -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | \hat{T} | \mathbf{k} \rangle \quad (6.33)$$

Dabei bewirkt \hat{T} den Übergang eines Zustandes $|\mathbf{k}\rangle$ nach $|\mathbf{k}'\rangle$, wobei berücksichtigt werden muss, dass durch die elastische Natur der Streuung $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ gilt.

S-Matrix Wir definieren nun eine neue Größe, die *S-Matrix*, welche mit der *T-Matrix* angegeben werden kann als:

$$\hat{S} = 1 - 2\pi i \hat{T} \quad (6.34)$$

Formen wir nach \hat{T} um und setzen in $\langle \mathbf{k}' | \hat{T} | \mathbf{k} \rangle$ ein, erhalten wir für die Übergangsamplitude:

$$\langle \mathbf{k}' | \hat{T} | \mathbf{k} \rangle = \frac{i}{2\pi} \langle \mathbf{k}' | \hat{S} - 1 | \mathbf{k} \rangle = \frac{i}{2\pi} \left(\langle \mathbf{k}' | \hat{S} | \mathbf{k} \rangle - \langle \mathbf{k}' | \mathbf{k} \rangle \right) = \frac{i}{2\pi} \left(\langle \mathbf{k}' | \hat{S} | \mathbf{k} \rangle - \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \right)$$

Wir erkennen hier die Bedeutung des unitären Operators \hat{S} : Im Gegensatz zum Übergangoperator \hat{T} spielen für \hat{S} nur Zustände $|\mathbf{k}\rangle$ eine Rolle, welche durch das Potential \hat{V} modifiziert wurden. Das lässt sich daran erkennen, dass eine Streuung in Vorwärtsrichtung (also keine Wechselwirkung mit dem Potential) durch $\langle \mathbf{k}' | \mathbf{k} \rangle = \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$ von \hat{S} exkludiert wird. Wir bezeichnen \hat{S} daher auch als den *Streuoperator* und die dazugehörige *S-Matrix* als die *Streumatrix*. Für die Streuamplitude folgt also:

$$f(\theta, \varphi) = -\frac{2\pi i m}{\hbar^2} \left(\langle \mathbf{k}' | \hat{S} | \mathbf{k} \rangle - \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \right) \quad (6.35)$$

6.4 Partialwellenentwicklung und Streuphasen-Methode

Bisher haben wir unsere Streuzustände in der Eigenbasis des Impulsoperators $\hat{\mathbf{p}}$ dargestellt; die Eigenfunktionen sind in diesem Fall ebene Wellen $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$. Die gemeinsame Eigenbasis von \hat{H}_0 und $\hat{\mathbf{p}}$ (durch $[\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] = 0$) bedeutet, dass ein Satz zweier Quantenzahlen zur vollständigen Charakterisierung unseres Systems existiert, nämlich: $\{E, \mathbf{k}\}$. Dies ist jedoch nicht die einzige Möglichkeit unser System zu beschreiben, schließlich kommutieren auch $\hat{\mathbf{L}}^2$ und \hat{L}_z mit dem Hamiltonoperator (nicht jedoch $[\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{p}}] \neq 0$). Ein Satz von validen Quantenzahlen zu den Operatoren \hat{H}_0 , $\hat{\mathbf{L}}^2$ und \hat{L}_z wäre somit $\{E, l, m\}$. Beide gemeinsamen Eigenbasen mit dem Hamiltonoperator sind für eine vernünftige Behandlung des Streuproblems brauchbar – liegen jedoch ein sphärisch-symmetrische Potential vor eignen sich Drehimpuls-Eigenzustände besser.

6.4.1 Drehimpulszustände des freien Teilchens

Das hat nun aber auch zur Folge, dass wir die ebene Welle als initialen Zustand vor dem Streuprozess als Eigenfunktion der Drehimpulsoperatoren $\hat{\mathbf{L}}^2$ und \hat{L}_z ausdrücken müssen. Wir werden in diesem Abschnitt die Transformation der Eigenbasis $\{\hat{H}_0, \hat{\mathbf{p}}\}$ nach $\{\hat{H}_0, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z\}$ vornehmen. Dies soll zuerst für den einfachsten Fall eines freien Teilchens $V(\mathbf{r}) = 0$ geschehen; wobei wir den hier gewonnenen Formalismus im nächsten Abschnitt für Streupotentiale anwenden können.

Konstruktion eines Eigenzustandes von \hat{H} , $\hat{\mathbf{L}}^2$ und \hat{L}_z Analog zur Lösung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom wollen wir für das freie Teilchen räumliche Wellenfunktion der Art $\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_m^l(\vartheta, \varphi)$ erhalten. Während die Kugelflächenfunktionen $Y_m^l(\vartheta, \varphi)$ als Eigenfunktionen von $\hat{\mathbf{L}}^2$ und \hat{L}_z bereits den Winkelanteil des freien Teilchens beschreiben, müssen wir nur noch für den radialen Teil der Schrödingergleichung eine neue Funktion finden. Diese Funktion $\varrho_{E,l}(r)$ wird durch die Quantenzahlen der Energie E und des Drehimpulsbetrages l charakterisiert. $|E, l, m\rangle$ ist dabei die Eigenfunktion zu den drei Observablen $\{\hat{H}_0, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z\}$, welche die folgende Orthonormalitätsrelation erfüllen müssen:

$$\langle E, l, m | E', l', m' \rangle = \delta(E - E') \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (6.36)$$

Die Projektion in den Ortsraum führt uns auf $\Psi_{E,l,m}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \Psi \rangle = \varrho_{E,l}(r) Y_m^l(\vartheta, \varphi)$.

Wollen wir die Schrödingergleichung in der Impulsdarstellung lösen, finden wir eine Wellenfunktion $\Psi_{E,l,m}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k} | \Psi \rangle = \varrho_{E,l}(k) Y_m^l(\vartheta_k, \varphi_k)$, wobei ϑ_k und φ_k die Orientierung des Wellenvektors definiert. Es folgt somit für die Schrödingergleichung:

$$\frac{1}{2m} \langle \mathbf{k} | \mathbf{p}^2 | \Psi \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \langle \mathbf{k} | \Psi \rangle = E \langle \mathbf{k} | \Psi \rangle \implies \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) \varrho_{E,l}(k) = 0$$

Die (kontinuierliche) Energie ist als die kinetische Energie E des freien Teilchens fixiert. Verstehen wir diese Ausdruck Distributionssinn, verschwindet jene Relation nur, wenn für $\varrho_{E,l}(k)$ gilt:

$$\varrho_{E,l}(k) = N_k \cdot \delta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right)$$

Die Normierung N_k kann mithilfe Orthonormalität (6.36) der Eigenfunktionen $|E, l, m\rangle$ hergeleitet werden; wir folgern:

$$\begin{aligned} \langle E, l, m | E', l', m' \rangle &= \int d\mathbf{k} \langle E, l, m | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | E', l', m' \rangle = \\ &= \int dk k^2 \varrho_{E,l}^*(k) \varrho_{E',l'}(k) \int d\Omega Y_m^{l*}(\vartheta_k, \varphi_k) Y_{m'}^{l'}(\vartheta_{k'}, \varphi_{k'}) = \\ &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} \int dk k^2 |N_k|^2 \delta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) \delta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E' \right) = \quad | \varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m \\ &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} \int d\varepsilon \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon \hbar^2}} \frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon |N_k|^2 \delta(\varepsilon - E) \delta(\varepsilon - E') = \\ &= \delta_{ll'} \delta_{mm'} \int d\varepsilon \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}} \frac{m}{\hbar^2} |N_k|^2 \delta(\varepsilon - E) \delta(\varepsilon - E') \stackrel{!}{=} \\ &\stackrel{!}{=} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta(E - E') \end{aligned}$$

Damit die Orthonormalitätsrelation erfüllt sein kann, muss $N_k = \hbar / \sqrt{mk}$ sein. Wir finden somit die Impulsdarstellung der sphärischen Wellenfunktion als:

$$\Psi_{E,l,m}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar}{\sqrt{mk}} \cdot \delta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) Y_m^l(\vartheta_k, \varphi_k) \quad (6.37)$$

Für die Darstellung im Ortsraum gehen wir analog vor; wir wählen hier aber den einfacheren Fall $\vartheta = 0$. Damit ergeben sich zwei Vereinfachungen: Der Winkel zwischen Orts- und Wellenvektor \mathbf{k} und \mathbf{k} entspricht dem Ausbreitungswinkel ϑ_k (wobei dadurch $\mathbf{kr} = kr \cos(\vartheta_k)$ gilt) und die Kugelflächenfunktion $Y_m^l(\vartheta = 0, \varphi)$ ist gleich der ersten Relation in (6.38). Generell sind die folgenden Identitäten der Kugelflächenfunktionen nützlich:

$$Y_m^l(\vartheta = 0, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \delta_{m0} \quad \text{und} \quad Y_0^l(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos(\vartheta)) \quad (6.38)$$

Mit der Projektion in den Ortsraum (mit der bereits definierten Orientierung $\vartheta = 0$) muss demnach gelten:

$$\langle r, 0, \varphi | E, l, m \rangle = \rho_{E,l}(r) \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \delta_{m0}$$

Um $\rho_{E,l}(r)$ zu finden wenden wir einen Trick an: Wir führen erneut eine Transformation in den \mathbf{k} -Raum durch, wobei wir an dieser Stelle bereits alle auftretenden Projektionen kennen – das erlaubt uns über einen Vergleich mit der oberen Gleichung die unbekannte Radialfunktion abzuleiten. Durch den Faktor δ_{m0} wird auch $m = 0$ und wir können schreiben:

$$\begin{aligned} \langle r, 0, \varphi | E, l, 0 \rangle &= \int d\mathbf{k} \langle r, 0, \varphi | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} | E, l, 0 \rangle = \\ &= \int d\mathbf{k} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{kr}} \frac{\hbar}{\sqrt{mk}} \cdot \delta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right) Y_0^l(\vartheta_k, \varphi_k) = \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \int dk k^2 \frac{\hbar}{\sqrt{mk}} \delta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E\right) \int_{-1}^{+1} d\xi e^{ikr\xi} P_l(\xi) \int_0^{2\pi} d\varphi = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \int dk \frac{\hbar k^2}{\sqrt{mk}} \cdot \frac{m}{\hbar^2 k} \delta\left(k - \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\right) \int_{-1}^{+1} d\xi e^{ikr\xi} P_l(\xi) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \int dk \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} \delta\left(k - \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\right) 2i^l j_l(kr) = \\ &= \sqrt{\frac{2mk}{\hbar\pi}} i^l j_l(kr) \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \end{aligned}$$

Wir haben demnach die Funktion $\rho_{E,l}(r)$ bestimmt, wobei $j_l(kr)$ *Besselfunktionen* sind (die Integration über $d\xi$, welche zu $j_l(kr)$ sei vorerst als gegeben anzunehmen). Mit Drehungen können wir $\Psi_{E,l,m}(r, \vartheta = 0, \varphi)$ zu beliebigen Winkeln ϑ rotieren, was uns zum schlussendlichen Ergebnis führt:

$$\Psi_{E,l,m}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2mk}{\pi\hbar^2}} i^l j_l(kr) Y_m^l(\vartheta_k, \varphi_k) \quad (6.39)$$

Wir haben nun sämtliche relevante Relationen für $|E, l, m\rangle$ gefunden — im nächsten Schritt wollen wir eine ebene Welle in jener Basis darstellen.

Darstellung ebener Wellen in sphärischen Wellenfunktionen Bevor wir die Lösung für allgemeine Ausbreitungsrichtungen unserer ebenen Welle \mathbf{k} angeben, wollen wir uns wieder mit einem einfacheren Fall beschäftigen: Wir wählen unser Koordinatensystem so, dass $\vartheta_k = 0$ und sich die ebene Welle nur in die z -Richtung bewegt.

$$\begin{aligned} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{ikz} &= \langle r, \vartheta, \varphi | k, 0, \varphi_k \rangle = \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \int dE \langle r, \vartheta, \varphi | E, l, m \rangle \langle E, l, m | k, 0, \varphi_k \rangle = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \int dE \sqrt{\frac{2mk}{\pi \hbar^2}} i^l j_l(kr) Y_m^l(\vartheta_k, \varphi_k) \frac{\hbar}{\sqrt{mk}} \cdot \delta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) Y_m^{l*}(0, \varphi_k) = \\
 &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \int dE i^l j_l(kr) Y_m^l(\vartheta_k, \varphi_k) \delta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \delta_{m0} = \\
 &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \int dE i^l j_l(kr) \delta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos(\vartheta)) = \\
 &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{4\pi} \int dE i^l j_l(kr) P_l(\cos(\vartheta)) \delta \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) = \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos(\vartheta))
 \end{aligned}$$

Wir haben eine endgültige Beziehung für eine sich in die z -Richtung ausbreitende ebene Welle gefunden! Kürzen der gemeinsame Vorfaktoren führt uns auf:

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos(\vartheta)) \quad (6.40)$$

Für eine allgemeine Ausbreitungsrichtung \mathbf{k} können wir (6.40) die entsprechende Richtung rotieren. Wir verwenden zudem das folgendes Additionstheorem der Kugelflächenfunktionen mit einem Winkel θ mit Bezug auf ϑ und ϑ_k :

$$P_l(\cos(\theta)) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_m^l(\vartheta, \varphi) Y_m^{l*}(\vartheta_k, \varphi_k) \quad (6.41)$$

Es folgt somit unser schlussendliches Ergebnis; wir haben also unsere ebene Welle als Produkt von Kugelflächenfunktionen und Besselfunktionen beschrieben:

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kr) Y_l^m(\vartheta, \varphi) Y_l^{m*}(\vartheta_k, \varphi_k) \quad (6.42)$$

Wie können wir diese Relation (6.42) interpretieren? Betrachten wir dazu im Grenzfall $\rho \rightarrow \infty$ die Besselfunktion $j_l(\rho)$, welche folgendes Verhalten aufweist:

$$j_l(\rho) \xrightarrow{\rho \rightarrow \infty} \frac{1}{\rho} \sin \left(\rho - \frac{(l+1)\pi}{2} \right) = \frac{e^{+i\rho} - e^{-i(\rho-l\pi)}}{2i\rho} e^{+il\pi/2} \quad (6.43)$$

Der erste Term (zuzüglich einen zeitabhängigen Term der Form $e^{i\omega t}$) entspricht einer auslaufenden Kugelwelle, während der zweite Term mit einer phasenverschobenen einlaufenden Kugelwelle assoziiert werden kann (die letzte Exponentialfunktion vereinfacht sich zu $e^{+il\pi/2} = i^l$). Das gilt für jeden einzelnen Drehimpuls l ; die ursprüngliche ebene Welle setzt sich somit zusammen aus einer unendlichen Summe über sämtliche Drehimpulszustände sowie zueinander phasenungleichen ein- und auslaufenden Kugelwellen – wir nennen die einzelnen Summanden *Partialwellen*.

6.4.2 Partialwellenentwicklung

Wir können nun mit dem gewonnenen Formalismus der sphärischen Wellenfunktionen $|E, l, m\rangle$ vom freien Teilchen zu Potentialen übergehen. Wir legen dennoch eine Einschränkung fest, da wir uns nur mit sphärisch-symmetrischen Potentialen (sogenannte Zentralpotentiale) beschäftigen werden, welche *ausschließlich* vom Radius abhängig sind. Für ein solches Potential $V(\mathbf{r}) \equiv V(r)$ sind die beiden folgenden Kommutatorrelationen erfüllt:

$$[\hat{H}_0, \hat{\mathbf{L}}] = [\hat{\mathbf{L}}, \hat{V}] = 0$$

Aus der ersten Beziehung folgt auch, dass der Drehimpuls mit dem Zeitentwicklungsoperator \hat{U} kommutiert – das bedeutet, dass ein zeitentwickelter Eigenzustand von $\hat{\mathbf{L}}$ trotz Fortschreiten der Zeit ein Drehimpuls-Eigenzustand bleibt. Zudem wissen wir nach (3.19), dass wenn ein Operator \hat{V} mit einem Drehgenerator kommutieren, jener ein skalarer Operator sein muss.

Aus (6.33) folgt, dass die Streuamplitude $f(\vartheta, \varphi)$ dem Impuls-Erwartungswert des Übergangsoperators \hat{T} entspricht. Zur Wiederholung, \hat{T} überführt dabei einen Zustand $|\mathbf{k}\rangle$ durch Potentialbedingte Streuung (zusätzlich zur Vorwärtsstreuung $\vartheta = 0$) in einen Zustand $|\mathbf{k}'\rangle$. Entwickeln wir diesen Ausdruck in den sphärischen Wellenfunktionen $|E, l, m\rangle$ folgt:

$$\begin{aligned} f(\theta, \varphi) &= -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | \hat{T} | \mathbf{k} \rangle = \\ &= -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \int dE \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m'=-l'}^{l'} \int dE' \langle \mathbf{k}' | E, l, m \rangle \langle E, l, m | \hat{T} | E', l', m' \rangle \langle E', l', m' | \mathbf{k} \rangle \end{aligned}$$

Wir kennen die Impulsdarstellung der sphärischen Wellenfunktionen $\langle \mathbf{k} | E, l, m \rangle$ aus (6.37), es bleibt uns noch das Matrixelement der T -Matrix auszuwerten. Wir haben bereits bemerkt, dass \hat{V} ein skalarer Operator ist, weswegen auch \hat{T} ein solch skalarer Operator sein muss. Dies erleichtert uns die weiterführenden Berechnung enorm, da wir aus dem Wigner-Eckart-Theorem (3.32) folgt:

$$\langle E, l, m | \hat{T} | E', l', m' \rangle = \langle l', m'; 0, 0 | l, m \rangle \langle E, l | \hat{T} | E', l' \rangle = T_l(E') \delta(E - E') \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (6.44)$$

Das reduzierte Matrixelement wir hier verkürzt als $T_l(E')$ angegeben und ist gänzlich unabhängig von m . Da der Übergangsoperator ist in der $\{|E, l, m\rangle\}$ -Basis diagonal und somit unabhängig von der Orientierung ist, folgt daraus, dass der Glebsch-Gordan-Koeffizient nur nicht verschwindet, wenn $l' = l$ und $m' = m$ gilt. Verwenden wir (6.37) und (6.44) vereinfacht sich unser Ausdruck für die Streuamplitude folgendermaßen:

$$\begin{aligned} f(\theta, \varphi) &= -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \int dE \langle \mathbf{k}' | E, l, m \rangle T_l(E) \langle E', l, m | \mathbf{k} \rangle = \\ &= -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_l^{*m}(\vartheta_k, \varphi_k) Y_l^m(\vartheta_k, \varphi_k) \int dE T_l(E) \rho_{E,l}^*(k') \rho_{E,l}(k) \stackrel{(6.41)}{=} \\ &= -\frac{\pi m}{\hbar^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos(\vartheta)) \int dE T_l(E) \frac{\hbar^2}{m\sqrt{k'k}} \delta\left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}'^2}{2m} - E\right) \delta\left(\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - E\right) = \\ &= -\frac{\pi}{\sqrt{k'k}} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos(\vartheta)) T_l(E) \delta(E' - E) \end{aligned}$$

Die Streuamplitude $f(\vartheta, \varphi) \equiv f(\vartheta)$ ist für ein sphärisch-symmetrisches Potential unabhängig vom Winkel φ (die Entartung der m -Zustände äußert sich im Faktor $2l+1$). Zudem führt die verbleibende Delta-Funktion mit $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ dazu, dass die Elastizität des Streuprozesses erfüllt ist – der Betrag des Impulses (also die Energie) darf sich *nicht* ändern. Fassen wir für die Streuamplitude zusammen:

$$f(\theta) = -\frac{\pi}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos(\vartheta)) T_l(E) \quad \text{mit} \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (6.45)$$

Wir kennen sämtliche Faktoren in (6.45) bis auf das Matrixelement des Übergangsoperators \hat{T} . Im nächsten Abschnitt zeigen wir, dass wir $T_l(E)$ in eine Phasenverschiebung $\delta_l(E)$ überführen können.

6.4.3 Streuphasen-Methode

Betrachten wir nun erneut den asymptotischen Ausdruck $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ für die gestreute Welle aus (6.3), welchen wir anfangs durch physikalische Intuition motiviert haben, wobei wir $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ nun mithilfe von sphärischen Wellenfunktion anschreiben wollen:

$$\begin{aligned}
 \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &\simeq \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left(e^{ikz} + f(\theta, \varphi) \frac{1}{r} e^{ikr} \right) \stackrel{(6.43)}{\simeq} \\
 &\simeq \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left(\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{e^{+ikr} - e^{-i(kr-l\pi)}}{2ikr} i^l P_l(\cos(\vartheta)) + f(\theta, \varphi) \frac{1}{r} e^{ikr} \right) \stackrel{(6.45)}{=} \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos(\vartheta)) \left(\frac{e^{+ikr} - e^{-i(kr-l\pi)}}{2ikr} - \frac{\pi}{k} T_l(E) \frac{1}{r} e^{ikr} \right) = \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{P_l(\cos(\vartheta))}{2ik} \left[(1 - 2\pi i T_l(E)) \frac{1}{r} e^{ikr} - \frac{1}{r} e^{-i(kr-l\pi)} \right] \quad (6.46)
 \end{aligned}$$

Eine gestreute Welle setzt sich also zusammen aus einer phasenverschobenen einfallenden Kugelwelle und einer auslaufenden Kugelwelle, deren Amplitude durch das Potential über den Faktor $(1 - 2\pi i T_l(E))$ moduliert wird. Tatsächlich kennen wir diese Faktor als das Matrixelement des Streuoperators \hat{S} aus (6.34) in der Basis $|E, l, m\rangle$. Es folgt:

$$-\frac{\pi}{k} T_l(E) = \frac{i}{2k} (1 - S_l(E)) \quad \text{oder} \quad S_l(E) = 1 - 2\pi i T_l(E) \quad (6.47)$$

$S_l(E)$ wird wie $T_l(E)$ einem einem skalaren Operator zugeordnet; nach dem Wigner-Eckart-Theorem sind solche Operatoren diagonal in der Basis $\{|E, l, m\rangle\}$:

$$S(E) = \begin{pmatrix} S_0(E) & \dots & & & 0 \\ \vdots & S_1(E) & & & \\ & & S_1(E) & & \\ & & & S_1(E) & \vdots \\ 0 & & & \dots & \ddots \end{pmatrix}$$

Aus der Erhaltung der Wahrscheinlichkeitsdichte der gestreuten Welle aus (6.46) kann die Unitarität der Streumatrix $S_l(E)$ abgeleitet werden: Es muss gelten, die Wahrscheinlichkeitsamplitude der einfallenden Kugelwelle gleich der auslaufenden Kugelwelle sein muss. Da nur die auslaufende Welle durch das Streu-Matrixelement moduliert wird, muss für dieses gelten:

$$|1 - 2\pi i T_l(E)|^2 \left| \frac{1}{r} e^{+ikr} \right|^2 = \left| \frac{1}{r} e^{-i(kr-l\pi)} \right|^2 \implies |S_l(E)|^2 = 1$$

Jedes einzelne l -Element der S -Matrix ergibt also Eins; insgesamt folgt für also für die S -Matrix Unitarität. Es gilt die Beziehung $\hat{S} \hat{S}^\dagger = \hat{S}^\dagger \hat{S} = \mathbb{1}$. Ebenso können wir $S_l(E)$ aufgrund von $|S_l(E)|^2 = 1$ abgeändert darstellen. Wir wählen:

$$S_l(E) = e^{i2\delta_l(E)} \quad (6.48)$$

Das ein Betragsquadrat von (6.48) sich auf Eins beläuft ist schnell ersichtlich. Wir verschieben hier sämtliche physikalische Information in $\delta_l(E) \equiv \delta_l$, welche wir *Streuphase* nennen (der Faktor 2 ist hierbei reine Konvention und nicht zwingend notwendig). Unsere neue Darstellung erlaubt es uns nun auch, das Matrixelement des Übergangsoperators (6.47) umzuformen:

$$-\frac{\pi}{k} T_l(E) = \frac{i}{2k} (1 - S_l(E)) = -\frac{1}{k} \frac{1}{2i} e^{i\delta_l} (e^{-i\delta_l} - e^{i\delta_l}) = \frac{1}{k} e^{i\delta_l} \sin(\delta_l)$$

Die Streuamplitude $f(\vartheta)$ aus (6.45) lässt sich somit erneut umschreiben, wobei wir jetzt folgenden Ausdruck erhalten:

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos(\vartheta)) e^{i\delta_l} \sin(\delta_l) \quad (6.49)$$

Wir erhalten wieder einen einfacheren Einblick in die dahinterliegende Physik: Eine Streuung führt im Endeffekt durch den Phasenfaktor $e^{i\delta_l}$ nur zu einer Phasenverschiebung relativ zum freien Zustand ($V(r) = 0$). Kennen wir die Streuphase, können wir die Streuamplitude, den differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma$ sowie den totalen Wirkungsquerschnitt σ berechnen. Für letzten finden wir zudem:

$$\begin{aligned} \sigma &= \int d\Omega |f(\vartheta)|^2 = \\ &= \int d\Omega \frac{1}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} (2l+1)(2l'+1) P_l(\cos(\vartheta)) P_{l'}(\cos(\vartheta)) e^{i(\delta_l - \delta_{l'})} \sin(\delta_l) \sin(\delta_{l'}) = \\ &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} (2l+1)(2l'+1) e^{i(\delta_l - \delta_{l'})} \sin(\delta_l) \sin(\delta_{l'}) \int_{-1}^{+1} d\xi P_l(\xi) P_{l'}(\xi) = \\ &= \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} (2l+1)(2l'+1) e^{i(\delta_l - \delta_{l'})} \sin(\delta_l) \sin(\delta_{l'}) \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'} = \\ &= \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2(\delta_l) \end{aligned} \quad (6.50)$$

Der totale Streuquerschnitt stellt eine inkohärente Superposition von einzelnen Streuquerschnitten $\sigma_l = (2l+1) \sin^2(\delta_l)$ für jedes l dar.

Bedeutung der Streuphase Allgemein können wir für schwach variierende Potentiale folgende Zusammenhänge finden: Ein repulsives Potential führt zu einer Retardierung der Streuphase ($\delta_l < 0$), während im Gegensatz dazu ein attraktives Potential eine Avancierung ($\delta_l > 0$) bewirkt. Bei niedrigen Energien und kurzreichweitigen Potentialen sind zudem die höheren Drehimpulsterme l gänzlich vernachlässigbar.

Optisches Theorem Wir können den totalen Wirkungsquerschnitt σ auch auf eine andere Art und Weise aus der Streuamplitude $f(\vartheta)$ aus (6.49) errechnen. Betrachten wir dazu den Fall, dass $f(\vartheta = 0)$, folgt mit $P_l(1) = 1$ für die Streuamplitude:

$$f(\vartheta = 0) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(1) e^{i\delta_l(E)} \sin(\delta_l(E)) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l(E)} \sin(\delta_l(E))$$

Betrachten wir *nur* den Imaginärteil von $f(\vartheta = 0)$, können wir mit der Euler'schen Beziehungen $e^{i\delta_l} = \cos(\delta_l) + i \sin(\delta_l)$ schreiben:

$$\text{Im}[f(\vartheta = 0)] = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \text{Im}[e^{i\delta_l(E)}] \sin(\delta_l(E)) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2(\delta_l(E))$$

Das erinnert uns stark an die Formel für den totalen Wirkungsquerschnitt aus (6.50)! Wir können daher verkürzt für σ schreiben:

$$\frac{4\pi}{k} \text{Im}[f(\vartheta = 0)] = \sigma \quad (6.51)$$

Wir nennen den Ausdruck aus (6.51) *optisches Theorem*, welches bereits in der Elektrodynamik hergeleitet werden konnte. Dabei wird die Vorwärtsstreuung ($\vartheta = 0$) mit dem Wirkungsquerschnitt in Beziehung gesetzt. Eine *ad hoc* Interpretation wäre im klassischen Sinne ein Teilchenstrahl, welcher über eine Hindernis (beziehungsweise das Streuzentrum) frontal auf einen

Detektor fällt – dabei bildet sich durch das Hindernis ein Schatten auf dem Detektor, welcher abhängig vom Teilchenimpuls k direkt mit dem Wirkungsquerschnitt σ assoziierte werden kann.

6.4.4 Born'sche Näherung für die Streuphase

Eine Berechnung der Streuamplitude beziehungsweise des Wirkungsquerschnitts erfordert trotz der Vereinfachungen in (6.49), (6.50) oder (6.51) erfordert trotzdem eine Auswertung der Streuphase δ_l , welche sich abhängig vom Streupotential $V(r)$ beliebig komplex gestaltet. Wir werden hier anhand der ersten Born'schen Näherung (6.25) eine fertige Formel liefern, mit welcher die Streuphase direkt im Zusammenhang mit $V(r)$ berechnet werden kann.

Ausgehend von der ersten Born'schen Näherung können wir die auftretenden ebenen Wellen als Impulseigenzustände $\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle$ wieder in sphärische Wellenfunktionen nach (6.42) entwickeln. Die Geometrie unseres Streuprozesses ist gegeben über den Winkel ϑ' zwischen \mathbf{k}' und \mathbf{r} , während \mathbf{k} mit \mathbf{r} den Winkel ϑ einschließen. Wir betrachten den Fall einer Streuung um den Winkel θ , welcher zwischen \mathbf{k} und \mathbf{k}' liegt:

$$\begin{aligned} f^{(0)}(\theta) &= -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \langle \mathbf{k}' | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle = \\ &= -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \int d\mathbf{r} \langle \mathbf{k}' | \mathbf{r} \rangle V(r) \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \\ &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} V(r) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \stackrel{(6.42)}{=} \\ &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} (2l'+1)(2l+1) (-i)^{l'} i^l \int d\mathbf{r} j_{l'}(k'r) j_l(kr) V(r) P_{l'}(\cos(\vartheta')) P_l(\cos(\vartheta)) \end{aligned}$$

Zugegeben, ist dieser Ausdruck nur schwer lösbar. Wir können ihn jedoch vereinfachen, indem wir in Kugelkoordinaten transformieren und die winkelabhängigen Terme aus dem Integral ziehen; das Ziel soll sein, die Legendre-Funktion $P_{l'}(\cos(\vartheta'))$ so umzuformen, dass wir einen weiteren Term mit $P_l(\cos(\vartheta))$ erhalten. Wir wenden dafür das Additionstheorem der Kugelflächenfunktion aus (6.41) an (allerdings ist hier nicht der Winkel θ zwischen \mathbf{k} und \mathbf{k}' der Summenwinkel). Es folgt:

$$\begin{aligned} \mathbb{I}(\Omega) &= \int d\Omega P_{l'}(\cos(\vartheta')) P_l(\cos(\vartheta)) \stackrel{(6.41, 6.38)}{=} \\ &= \int d\Omega \left(\frac{4\pi}{2l'+1} \sum_{m'=-l'}^{l'} Y_{m'}^{l'}(\theta, \phi) Y_{m'}^{l'}(\vartheta, \varphi) \right) \left(\sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_0^l(\vartheta, \varphi) \right) = \\ &= \frac{4\pi}{2l'+1} \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{m'=-l'}^{l'} \int d\Omega Y_{m'}^{l'}(\vartheta, \varphi) Y_0^l(\vartheta, \varphi) \cdot Y_{m'}^{l'}(\theta, \phi) = \\ &= \frac{4\pi}{2l'+1} \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} \sum_{m'=-l'}^{l'} \delta_{l'l} \delta_{m'0} \cdot Y_{m'}^{l'}(\theta, \phi) = \\ &= \frac{4\pi}{2l+1} \sqrt{\frac{4\pi}{2l'+1}} Y_0^{l'}(\theta, \phi) \delta_{l'l} \end{aligned}$$

Wir haben somit das Winkelintegral ausgewertet und können jenen Ausdruck in die erste Born'sche Näherung der Streuamplitude einsetzen – dabei verschwindet durch das Kronecker-Delta $\delta_{l'l}$ eine der Summen über die Bahndrehimpulsquantenzahl l . Wir müssen zudem zusätzlich beachten, dass wir es hier mit *elastischer* Streuung zu tun haben, weswegen zwangsweise $k = k'$ gelten muss. Auch das erleichtert uns weitere Berechnungen und wir finden:

$$f^{(0)}(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)^2 (-i)^l i^l \int_0^{\infty} dr r^2 j_l^2(kr) V(r) \frac{4\pi}{2l+1} \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_0^l(\vartheta, \varphi) =$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{2m}{\hbar^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left(\sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}} Y_0^l(\vartheta, \varphi) \right) \int_0^{\infty} dr r^2 j_l^2(kr) V(r) \stackrel{(6.38)}{=} \\
&= -\frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos(\vartheta)) \cdot \frac{2mk}{\hbar^2} \int_0^{\infty} dr r^2 j_l^2(kr) V(r) \tag{6.52}
\end{aligned}$$

Vergleichen wir den gefundenen Ausdruck (6.52) mit (6.49), finden wir die von der Streuphase abhängigen Terme die folgende Relation:

$$e^{i\delta_l} \sin(\delta_l) = -\frac{2mk}{\hbar^2} \int_0^{\infty} dr r^2 j_l^2(kr) V(r)$$

Gehen wir von kleinen $\delta_l \ll 1$ aus, können wir $e^{i\delta_l} \sin(\delta_l) \approx \delta_l$ nähern. Insgesamt finden wir also über die erste Born'sche Näherung einen Integralbeziehung für die Streuphase δ_l (welcher wiederum in erster Ordnung genähert ist):

$$\delta_l \approx -\frac{2mk}{\hbar^2} \int_0^{\infty} dr r^2 j_l^2(kr) V(r) \tag{6.53}$$

Steht uns also ein Zentralpotential zur Verfügung (beispielsweise das Coulomb- oder Yukawa-Potential, sowie „scharfe“ Kugelpotentiale) können wir die Streuphase δ_l zur l -ten Partialwelle berechnen – die Besselfunktionen $j_l(kr)$ können nachgeschlagen werden.

Vertiefung: Phasenverschiebung an konstantem Potential

Als eine einfache Demonstration zur Berechnung der Streuphase δ_l untersuchen wir ein „soft sphere“-Potential, welches die folgende Form hat:

$$V(r) = \pm \theta(a-r) V_0 = \begin{cases} \pm V_0, & r \leq a \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \tag{6.54}$$

Wir können die erste Born'sche Näherung nach (6.53) verwenden, um eine Approximation der ersten Ordnung für die Phase δ_l zu erhalten. Aufgrund der simplen Struktur des Potentials finden wir:

$$\delta_l \approx -\frac{2mk}{\hbar^2} (\pm V_0) \int_0^a dr r^2 j_l^2(kr)$$

Im folgenden soll nur die Streuamplitude der s -Welle berechnet werden. Da $l = 0$ gilt, finden wir auch für die Besselfunktionen einen konkreten Ausdruck:

$$j_0(kr) = \frac{\sin(kr)}{kr}$$

Setzen wir dies in die obere Formel ein, kürzt sich die Funktionaldeterminante, was die Integration dankenswerterweise erleichtert. Die Streuphase beläuft sich somit zu:

$$\begin{aligned}
\delta_0 &\approx \mp \frac{2mk}{\hbar^2} V_0 \frac{1}{k^2} \int_0^a dr \sin^2(kr) = \\
&= \mp \frac{2mV_0}{k\hbar^2} \frac{1}{2} \int_0^a dr (1 - \cos(2kr)) = \\
&= \mp \frac{mV_0}{k\hbar^2} \left(a - \frac{1}{2k} \sin(2ka) \right)
\end{aligned}$$

Abhängig vom Vorzeichen des Potentials (wobei $-V_0$ anziehend und $+V_0$ ein repulsiv ist) finden wir entweder eine negative oder positive Streuphase.

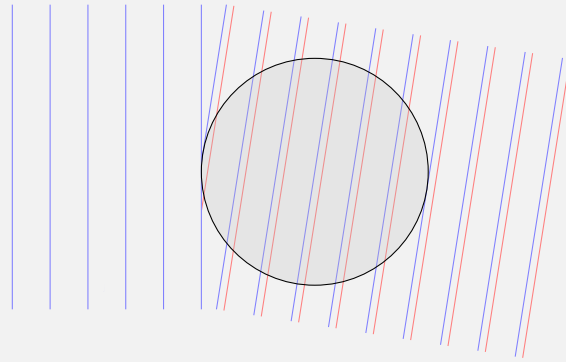


Abb. 29: Durch die Anwesenheit des Streupotentials kommt es zu einer Phasenverschiebung δ_l . Die blaue Welle repräsentiert den unbeeinflussten Zustand, während die rote Welle für den gestreuten Zustand steht.

7 Relativistische Quantenmechanik

Verbindung der speziellen Relativitätstheorie und der Quantentheorie

In diesem Kapitel beschäftigen wir uns mit der Verbindung zwischen der Quantentheorie und der speziellen Relativitätstheorie, wobei hier insbesondere den Fokus auf die Motivation der Diracgleichung gelegt wird. Wir werden zudem sehen, dass sich durch die relativistische Betrachtungsweise der Quantenmechanik Konzepte wie Spin und Antiteilchen auf natürliche Art und Weise abgeleitet werden können.

Ausgangspunkt der folgenden Behandlung der speziellen Relativitätstheorie und der Quantentheorie ist die relativistische Dispersionsrelation $E(p)$:

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4 \quad (7.1)$$

Wir sind vertraut mit dem nicht-relativistischen Limes von (7.1), für welchen wir anhand von $p \propto v \ll c$ die Gesamtenergie E entwickeln können (wir verwenden dabei $\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2}$):

$$E = (\pm)mc^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{m^2 c^2}} \approx mc^2 \left(1 + \frac{p^2}{2m^2 c^2}\right) = mc^2 + \frac{p^2}{2m} \quad (7.2)$$

Die Gesamtenergie setzt sich dabei aus der Ruheenergie $E_0 = mc^2$ und den klassischen Term der kinetischen Energie zusammen – das globale negative Vorzeichen wird vorerst ignoriert, soll aber im späteren Verlauf eine subtilere Rolle spielen. Im ultrarelativistischen Limes können wir beispielsweise für masselose Photonen $m = 0$ schreiben:

$$E = pc \quad (7.3)$$

Vertiefung: Viererformalismus

Für relativistische Formulierung ist es üblich, den *Viererformalismus* zu verwenden. Dieser inkludiert für jedes Bezugssystem neben dem (Dreier)-Raumvektor \mathbf{r} auch eine Zeitkomponente ct . Wir können mithilfe der Minkowski-Metrik $\eta_{\mu\nu}$ zwischen der kontra- und kovarianten Darstellung eines Vierervektors wechseln:

$$x^\mu = \begin{pmatrix} ct \\ \mathbf{r} \end{pmatrix} \text{ (kontravariant) } \quad \text{und} \quad x_\mu = \eta_{\mu\nu} x^\nu = \begin{pmatrix} ct & -\mathbf{r} \end{pmatrix} \text{ (kovariant) } \quad (7.4)$$

Der Metriktensor $\eta_{\mu\nu}$ ist folgendermaßen definiert (es sei zu beachten, dass in der Literatur auch andere Vorzeichen auftreten – das spielt insgesamt keine große Rolle, die Vorzeichenkonvention muss allerdings konsequent eingehalten werden):

$$\eta_{\mu\nu} = \text{diag}(1, -1, -1, -1) \quad (7.5)$$

Eine Kontraktion zwischen einem kontra- und kovarianten Vektor liefert mit dem Metriktensor die quadratische Form s^2 :

$$s^2 = x_\mu x^\mu = \eta_{\mu\nu} x^\nu x^\mu = c^2 t^2 - \mathbf{r}^2 \quad (7.6)$$

s^2 muss dabei als ein Lorentzskalar unter einer relativistischen Lorentztransformation L_ν^μ invariant bleiben. Diese Größe (quasi die Norm des Vierervektors x^μ) muss in jedem Inertialsystem neben der Lichtgeschwindigkeit c gleich sein. Es gilt allgemein für eine Lorentztransformation L_ν^μ :

$$x'^\mu = L_\nu^\mu x^\nu \quad (7.7)$$

Das $x_\mu x^\mu$ tatsächlich lorentzinvariant kann einfach gezeigt werden, wobei Lorentztransformationen generell die Beziehung $\eta_{\mu\nu} L^\nu_\rho L^\mu_\sigma = \eta_{\rho\sigma}$ mit $L^\nu_\rho = L^\dagger_\rho{}^\nu$ (in Matrixschreibweise $L^T \eta L = g$) erfüllen müssen:

$$x'_\mu x'^\mu = \eta_{\mu\nu} x'^\nu x'^\mu = \eta_{\mu\nu} L^\mu_\rho L^\nu_\sigma x^\rho x^\sigma = \eta_{\rho\sigma} x^\rho x^\sigma = x_\sigma x^\sigma = x_\mu x^\mu \quad (7.8)$$

Analog zum Vierer-Ortsvektor x^μ können wir auch den Impuls in Viererschreibweise p^μ anschreiben; nach (7.3) folgt für die nullte Komponente $p^0 = E/c$. Insgesamt gilt:

$$p^\mu = \begin{pmatrix} \frac{E}{c} \\ \mathbf{p} \end{pmatrix} \quad (7.9)$$

Wir können auch mit dem Viererimpuls einen lorentzinvarianten Skalar erzeugen. Tatsächlich erkennen wir das invariante Längenquadrat von p^μ relativistischen Dispersionsrelation aus (7.1) wieder:

$$p_\mu p^\mu = \frac{E^2}{c^2} - \mathbf{p}^2 = m^2 c^2 \quad (7.10)$$

Da Lorentzskalare invariant unter Lorentztransformationen sind, muss somit auch das Produkt $m^2 c^2$ als Ruheenergie lorentzinvariant sein!

7.1 Konstruktion einer relativistischen Schrödingergleichung

Die Schrödingergleichung in der nicht-relativistischen Quantentheorie kann folgendermaßen angeschrieben werden:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle = \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right) |\psi(t)\rangle$$

Der Hamiltonoperator \hat{H} wird mit der Gesamtenergie des System E assoziiert, welche sich im klassischen Fall aus einem kinetischen und potentiellen Anteil zusammensetzt. In einer relativistischen Beschreibung finden wir jedoch einen allgemeineren Ausdruck für die Gesamtenergie E :

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4$$

Nur für geringe Impulse geht dieser Ausdruck die nicht-relativistische Relation über. Wir haben bereits in der Schrödingergleichung klassische Observablen aufgrund des Korrespondenzprinzips durch quantentheoretische Operatoren ersetzen können ($\mathbf{p} \rightarrow \hat{\mathbf{p}}$ oder $\mathbf{r} \rightarrow \hat{\mathbf{r}}$); gelingt uns dies auf für die relativistischen Energiebeziehung (7.1)? Wir schreiben die Schrödingergleichung im Ortsraum an, wobei wir für \hat{H} die Wurzel von E^2 mit korrespondierenden Operatoren verwenden:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = +\sqrt{-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + m^2 c^4} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (7.11)$$

Wir heben an dieser Stelle nur die positive Wurzel von E^2 berücksichtigt. Dennoch führt uns (7.11) auf eine Beziehung, in welcher Position und Zeit asymmetrisch behandelt und eine Entwicklung (7.2) von E auf eine Differentialgleichung beliebig hoher Ordnung führt. Dieser Ansatz eine relativistische Schrödingergleichung zu konstruieren wird nur schwerst lösbar sein – wir verwerfen diesen und wenden uns einer neuen Idee zu.

7.1.1 Klein-Gordon-Gleichung

Wir haben bereits gesehen, dass der Wurzelausdruck große Probleme bereitet, weswegen wir jetzt versuchen werden, diesen zu eliminieren. Das ermöglicht uns E^2 aus (7.1) direkt zu quantisieren, wobei sich für die ortsabhängige Schrödingergleichung jetzt ergibt:

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(\mathbf{r}, t) = \left(-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + m^2 c^4 \right) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (7.12)$$

Wir erkennen, dass nun der Orts- und Zeitanteil der Differentialgleichung beide in der 2. Ordnung vorliegen und somit symmetrisch sind. Wir formen (7.12) so um, dass sich sämtliche Differentialoperatoren auf einer Seite befinden:

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \psi(\mathbf{r}, t) = \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \psi(\mathbf{r}, t)$$

Die andere Seite enthält nur Konstante, welche wir als *Compton-Wellenzahl* $k_c = mc/\hbar$ identifizieren. Die Differentialoperatoren können durch den Quabla-(d'Alembert)-Operator $\square = \partial_\mu \partial^\mu$ ersetzt werden, was uns zur *Klein-Gordon-Gleichung* führt:

$$(\square + k_c^2) \psi(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (7.13)$$

Die Klein-Gordon-Gleichung erfüllt im Sinne der Relativitätstheorie die Symmetrie zwischen Raum und Zeit, allerdings sind erneut negativen Energielösungen vorhanden, ohne konkrete Interpretationen zuzulassen.

Weitaus problematischer ist jedoch, dass die Klein-Gordon-Gleichung negative Wahrscheinlichkeitsdichten $\rho(\mathbf{r}, t)$ zulässt (in der folgenden Beispielbox ist dies für das freie Teilchen verdeutlicht). Dieser Sachverhalt disqualifiziert die Klein-Gordon-Gleichung direkt als eine valide, relativistische Schrödingergleichung und wir müssen uns erneut einen neuen Ansatz überlegen.

Beispiel: Wahrscheinlichkeitsdichte eines freien Teilchen

Die Lösung der Klein-Gordon-Gleichung für ein freies Teilchen $V(\mathbf{r}) = 0$ führt zu einer ebenen Welle, wobei die Eigenenergien sowohl positiv als auch negativ sein dürfen:

$$\psi(\mathbf{r}, t) \equiv \psi \propto e^{-i(Et - \mathbf{p}\mathbf{r})/\hbar} \quad \text{mit} \quad E = \pm \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$$

Eine Erklärung, warum ein freies Teilchen negative Eigenenergien hat, kann die Klein-Gordon-Gleichung nicht liefern. Wie sieht nun aber die Wahrscheinlichkeits(strom)dichte unseres Systems aus? Wir berechnen:

$$\left. \begin{aligned} \psi^* \square \psi &= -k_c^2 \psi^* \psi \\ \psi \square \psi^* &= -k_c^2 \psi \psi^* \end{aligned} \right\} \Rightarrow \psi^* \square \psi - \psi \square \psi^* = 0$$

Der Ausdruck $\psi^* \psi = \psi \psi^*$ ist äquivalent und tritt in beiden Gleichungen auf, weswegen bei einer Subtraktion beider Gleichungen die rechte Seite verschwindet. Den nicht-verschwindenden Teil können wir folgendermaßen umformen:

$$\begin{aligned} 0 &= \psi^* \partial_\mu \partial^\mu \psi - \psi \partial_\mu \partial^\mu \psi^* = \\ &= \partial_\mu (\psi^* \partial^\mu \psi) - (\partial_\mu \psi^*) (\partial^\mu \psi) - \partial_\mu (\psi \partial^\mu \psi^*) + (\partial_\mu \psi) (\partial^\mu \psi^*) = \\ &= \partial_\mu (\psi^* \partial^\mu \psi - \psi \partial^\mu \psi^*) \end{aligned}$$

Eine Trennung der zeitlichen und räumlichen Differentialoperatoren führt uns auf eine Relation, welche wir mit der Kontinuitätsgleichung $\nabla \mathbf{j} + \dot{\rho} = 0$ assoziieren können:

$$0 = \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \left(\psi^* \frac{\partial}{\partial t} \psi - \psi \frac{\partial}{\partial t} \psi^* \right) - \nabla (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*)$$

Abgesehen vom Vorfaktor $\hbar/2mi$ stimmt der Divergenzterm mit der Wahrscheinlichkeitstromdichte $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ überein, dementsprechend sollte der zeitabhängige Anteil mit der Wahr-

scheinlichkeitsdichte $\rho(\mathbf{r}, t)$ entsprechen:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{i\hbar}{2mc^2} \left(\psi^* \frac{\partial}{\partial t} \psi - \psi \frac{\partial}{\partial t} \psi^* \right)$$

$\rho(\mathbf{r}, t)$ muss zwangsweise eine positiv-definite Größe sein. Bereits für das freie Teilchen ist dies bei der Klein-Gordon-Gleichung nicht mehr erfüllt! Wir können dies leicht überprüfen, indem wir für ψ die gegebene Wellenfunktion einsetzen:

$$\rho \propto \frac{i\hbar}{2mc^2} \left(-\frac{2iE}{\hbar} e^{-i(Et-\mathbf{p}\mathbf{r})/\hbar} e^{+i(Et-\mathbf{p}\mathbf{r})/\hbar} \right) = \frac{E}{mc^2}$$

Da für das freie Teilchen auch negative Eigenenergien gefunden werden können, sind negative Wahrscheinlichkeitsdichten möglich – das macht physikalisch allerdings überhaupt keinen Sinn.

7.1.2 Diracgleichung

Bisher haben wir versucht, die relativistische Gesamtenergie E direkt über ihren Wurzel Ausdruck oder quadratisch als Klein-Gordon-Gleichung zu verwenden, wobei keiner dieser Ansätze auf ein sinnvolles Ergebnis führt. Nun wollen wir die Dispersionsrelation E „linearisieren“:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = (c\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}} + \hat{\beta}mc^2 + \hat{V}) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (7.14)$$

Die Schrödingergleichung ist wieder im Ortsraum dargestellt (man beachte, dass hier $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ ist). Wir führen den Vektor $\hat{\alpha}$ bezüglich der Raumkoordinaten und den Skalar $\hat{\beta}$ ein, welche so gewählt werden müssen, dass ein Dirac-Hamilton-Operator \hat{H}_D insgesamt hermitesch bleibt:

$$\hat{H}_D = c\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}} + \hat{\beta}mc^2 + \hat{V} \quad (7.15)$$

Dadurch dass $\hat{H}_D = \hat{H}_D^\dagger$ gilt, müssen auch $\hat{\alpha}$ und $\hat{\beta}$ hermitesch sein. Wir postulieren zusätzlich, dass $\hat{\alpha}$ und $\hat{\mathbf{p}}$ vertauschbar sein müssen ($[\hat{\alpha}, \hat{\mathbf{p}}] = 0$). Da zudem die Dispersionsrelation $(E - V)^2 = p^2c^2 + m^2c^4$ erfüllt sein muss, finden wir für $\hat{\alpha}$ und $\hat{\beta}$:

$$(c\hat{\alpha}\hat{\mathbf{p}} + \hat{\beta}mc^2)^2 = c^2\hat{\alpha}_i\hat{\alpha}_j\hat{p}_i\hat{p}_j + mc^3\hat{p}_i(\hat{\alpha}_i\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha}_i) + \hat{\beta}^2m^2c^4 \stackrel{!}{=} p^2c^2 + m^2c^4$$

Durch Koeffizientenvergleich erkennt man sofort, dass für $\hat{\beta}^2 = \mathbb{1}$ gelten muss. Außerdem muss der Antikommutator $\{\hat{\alpha}_i, \hat{\beta}\} = 0$ verschwinden, weshalb der gesamte Ausdruck mit mc^3 verschwindet. Da das Produkt $\hat{p}_i\hat{p}_j$ symmetrisch ist, muss auch $\hat{\alpha}_i\hat{\alpha}_j$ symmetrisch sein, um bei einem Indexaustausch das Vorzeichen nicht zu verändern. Weiters folgt für $\hat{\alpha}_i\hat{\alpha}_j = \delta_{ij}$, was mit der Symmetriebedingung auf $\hat{\alpha}_i\hat{\alpha}_j + \hat{\alpha}_j\hat{\alpha}_i = 2\delta_{ij}$ führt. Zusammenfassend gelten die Bedingungen, welche wir als *Clifford-Algebra* bezeichnen:

$$(\hat{\alpha}, \hat{\beta}) \Rightarrow \begin{cases} \hat{\beta}^2 = \mathbb{1} \\ \hat{\alpha}_i\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha}_i = 0 \\ \hat{\alpha}_i\hat{\alpha}_j + \hat{\alpha}_j\hat{\alpha}_i = 2\delta_{ij} \end{cases} \quad (7.16)$$

Die kleinste Anzahl von Dimensionen, für welche die Diracgleichung mit den oben bestimmten Bedingungen für $\hat{\alpha}$ und $\hat{\beta}$ erfüllt werden kann, ist 4. Der Lösungsvektor $\psi(\mathbf{r}, t)$ ist also ebenso vierdimensional, allerdings ist er kein Vierervektor sondern wird als *Vierer-Spinor* bezeichnet:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \psi_2(\mathbf{r}, t) \\ \psi_3(\mathbf{r}, t) \\ \psi_4(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \quad (7.17)$$

Die Komponenten $\hat{\alpha}_i$ und $\hat{\alpha}_j$ des Vektors $\hat{\alpha}$ können mit den Pauli-Matrizen gleichgesetzt werden – das ist allerdings nur eine mögliche Lösung, welche wir *Pauli-Darstellung* nennen (ein Darstellungswechsel erfolgt durch Anwendung unitärer Transformationen)! In der relativistischen Schrödingergleichung kommt es somit zu einer natürlichen Inklusion des Spins, welcher auch im nicht-relativistischen Limes nicht verschwindet. Für $\hat{\alpha}$ und $\hat{\beta}$ ist die einfachste Darstellung somit:

$$\hat{\alpha}_i = \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma}_i \\ \hat{\sigma}_i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \hat{\beta} = \begin{pmatrix} \mathbb{1} & 0 \\ 0 & -\mathbb{1} \end{pmatrix} \quad (7.18)$$

Auch in der Diracgleichung sind immer noch negative Eigenenergien möglich, wobei jetzt aber eine physikalische Interpretation dieser möglich (wie wir später zeigen werden). Erneut stellt sich uns die Frage, ob negative Wahrscheinlichkeitsdichten aus der Diracgleichung folgen. Da Normerhaltung gilt, folgt:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi | \psi \rangle &= \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi | \right) | \psi \rangle + \langle \psi | \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \psi \rangle \right) = \\ &= \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \psi \rangle \right)^\dagger | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}_D | \psi \rangle = \\ &= -\langle \psi | \hat{H}_D^\dagger | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}_D | \psi \rangle = 0 \end{aligned}$$

Der letzte Schritt ist möglich, da $\hat{H}_D = \hat{H}_D^\dagger$ hermitesch ist. Die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\mathbf{r}, t)$ kann angeschrieben werden über die Summe der einzelnen Spinorkomponenten:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \psi^\dagger(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^4 \psi_i^*(\mathbf{r}, t) \psi_i(\mathbf{r}, t)$$

Es sei zu beachten, dass bei der Betragsbildung die Bra-Wellenfunktion aufgrund des Spinorcharakters sowohl transponiert als auch komplex-konjugiert werden muss. In der Summe treten für die einzelnen Komponenten nur die jeweiligen Beträge auf, welche jeweils positiv sind. Für einen Wahrscheinlichkeitsstrom gilt somit:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\psi^\dagger \psi) &= \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^\dagger \right) \psi + \psi^\dagger \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi \right) = \\ &= -(\mathbf{H}_D \psi)^\dagger \psi + \psi^\dagger \mathbf{H}_D \psi = \\ &= -\left[\left(c\hat{\alpha}_i \frac{\hbar}{i} \nabla + \hat{\beta} mc^2 + \hat{V} \right) \psi \right]^\dagger \psi + \psi^\dagger \left(c\hat{\alpha}_i \frac{\hbar}{i} \nabla + \hat{\beta} mc^2 + \hat{V} \right) \psi = \\ &= \frac{\hbar}{i} (\nabla \psi^\dagger) c\hat{\alpha} \psi + \frac{\hbar}{i} \psi^\dagger c\hat{\alpha} (\nabla \psi) = \\ &= \frac{\hbar}{i} \nabla (\psi^\dagger c\hat{\alpha} \psi) \\ &= \frac{\hbar}{i} \nabla \mathbf{j} \end{aligned}$$

Der Unterschied zur oberen Gleichung bezüglich der Normerhaltung ist, dass bei der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion keine Integration durchgeführt wird, während die Norm die Integration über den gesamten verfügbaren Raum der Dichte ist. Es wurde wieder die Hermitizität von $\hat{\alpha}$, $\hat{\beta}$ und \hat{V} ausgenutzt: Durch die komplexe Zahl im Impulsoperator in Ortsdarstellung wird dieser Term als einziger nicht sofort gekürzt. Man erhält eine neue Größe, den Wahrscheinlichkeitsstrom $\mathbf{j} = \psi^\dagger c\hat{\alpha} \psi$. Es kann somit die Kontinuitätsgleichung angeschrieben werden:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) + \text{div} \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (7.19)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist hier nicht negativ und erfüllt die Kontinuitätsgleichung, wodurch wir das Problem der Klein-Gordon-Gleichung umgehen können.

Die Diracgleichung (7.14) kann kompakter angeschrieben werden, indem man von links mit $\hat{\beta}$ multipliziert und simultan durch c dividiert:

$$i\hbar\hat{\beta}\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t) = \left(\hat{\beta}\hat{\boldsymbol{\alpha}}\hat{\mathbf{p}} + \hat{\beta}^2 mc + \hat{\beta}\hat{V}\right)\psi(\mathbf{r},t) \quad (7.20)$$

Bringen wir den Impulsterm auf die andere Seite der Gleichung, folgt daraus:

$$i\hbar\hat{\beta}\left(\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} + \hat{\boldsymbol{\alpha}}\nabla\right)\psi(\mathbf{r},t) = \left(mc + \frac{\hat{\beta}}{c}\hat{V}\right)\psi(\mathbf{r},t) \quad (7.21)$$

Die Differentialoperatoren können mit dem verallgemeinerten Gradienten assoziiert werden:

$$\partial_\mu = \left(\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}, \nabla\right) \quad (7.22)$$

Lorentzinvariante Darstellung der Diracgleichung Wir definieren nun eine neue Größen, welche in der relativistischen Quantentheorie eine tragende Rolle spielt: die γ -Matrix. Jene können wir darstellen als:

$$\gamma^\mu = \begin{pmatrix} \gamma^0 & \boldsymbol{\gamma} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{\beta} & -\hat{\beta}\hat{\boldsymbol{\alpha}} \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \gamma^k = -\gamma^0\hat{\alpha}^k \quad (7.23)$$

Das negative Vorzeichen tritt auf, da bei wir die relevante Metrik beachten müssen. Ersetzen wir die Differentialoperatoren mit $\gamma^\mu\delta_\mu$ und kontrahieren so γ^μ mit ∂_μ , erhalten wir den gleichen Ausdruck wie in (7.21). Mit der Feynman-Notation $\gamma^\mu\partial_\mu = \not{\partial}$ ergibt sich für den kontrahierenden Ausdruck ein bereits drastisch verkürzter Ausdruck:

$$i\hbar\not{\partial}\psi(\mathbf{r},t) = \frac{1}{c}\left(mc^2 + \gamma^0\hat{V}\right)\psi(\mathbf{r},t) \quad (7.24)$$

Wechseln wir zudem in natürliche Einheiten ($\hbar = c = 1$) und betrachten ein freies Teilchen, für welches der Potentialterm verschwindet, folgt:

$$(i\not{\partial} - m)\psi(\mathbf{r},t) = 0 \quad (7.25)$$

Die Diracgleichung ist lorentzinvariant. Jede Lösung der Diracgleichung ist zudem automatisch eine Lösung der Klein-Gordon-Gleichung, auch wenn dieser Zusammenhang nicht in die andere Richtung gilt!

Wir müssen beachten, dass der Hamiltonoperator der Diracgleichung \hat{H}_D *antihermitesch* ist! Das lässt sich anhand des Operatorproduktes $\hat{\beta}\hat{\alpha}_i\hat{p}_i$ zeigen:

$$(\hat{\beta}\hat{\alpha}_i\hat{p}_i)^\dagger = \hat{p}_i^\dagger\hat{\alpha}_i^\dagger\hat{\beta}^\dagger = \hat{p}_i\hat{\alpha}_i\hat{\beta} = \hat{\alpha}_i\hat{\beta}\hat{p}_i = -\hat{\beta}\hat{\alpha}_i\hat{p}_i$$

Im letzten Schritt wurde eine Relation der Clifford-Algebra verwendet beziehungsweise die Kommutatoren $[\hat{p}_i, \hat{\beta}] = [\hat{p}_i, \hat{\alpha}_i] = 0$; es folgt, dass Operator $\hat{\beta}\hat{\alpha}_i\hat{p}_i$ antihermitesch ist.

Beispiel: Lösung der Dirac-Gleichung für ein ruhendes und freies Elektrons

Gehen wir von der Diracgleichung aus (7.20) aus können wir für ein ruhendes und freies Elektron ($\hat{\mathbf{p}} = 0$ und $\hat{V} = 0$) folgende Differentialgleichung anschreiben:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r},t) \\ \psi_2(\mathbf{r},t) \\ \psi_3(\mathbf{r},t) \\ \psi_4(\mathbf{r},t) \end{pmatrix} = mc^2\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r},t) \\ \psi_2(\mathbf{r},t) \\ \psi_3(\mathbf{r},t) \\ \psi_4(\mathbf{r},t) \end{pmatrix} \quad (7.26)$$

Eine Kopplung der einzelnen Spinorkomponenten würde durch $\hat{\alpha}$ verursacht werden, welcher allerdings durch das Null-setzen des Impuls vermieden wird. Der Hamiltonoperator

der Diracgleichung \hat{H}_D ist in diesem Fall diagonal und weißt zwei Eigenwerte auf:

$$E_{1,2} = +mc^2 \quad \text{und} \quad E_{3,4} = -mc^2 \quad (7.27)$$

Wir erinnern uns an die beiden Energielösungen für die relativistische Dispersionsrelation (7.2), nun finden wir tatsächlich Zustände mit positiver und negativer Eigenenergie. Zu beiden Energieeigenwerten finden wir jeweils zwei linear-unabhängige Eigenfunktionen, welche mit dem jeweils einem Spin-Zustand assoziiert werden können. Komponentenweise lautet die Diracgleichung nun:

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi_i(\mathbf{r}, t) = c_i \frac{imc^2}{\hbar} \psi_i(\mathbf{r}, t) \implies \frac{d\psi_i(\mathbf{r}, t)}{\psi_i(\mathbf{r}, t)} = c_i \frac{imc^2}{\hbar} dt$$

Die Vorfaktoren sind $c_{1,2} = -1$ sowie $c_{2,3} = +1$. Simple Integration auf beiden Seiten liefert nun die Eigenfunktionen des Elektrons mit positiver Eigenenergie:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_{1,0} e^{-imc^2 t/\hbar} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \psi(\mathbf{r}, t) = \psi_{2,0} e^{-imc^2 t/\hbar} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (7.28)$$

Wir erkennen, dass für das Elektron zwei distinkte Spin-Zustände auftreten; das macht auch Sinn, ist ja das Elektron selbst ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen. Für Teilchen mit größerem Spin kann die Pauli-Darstellung zu höheren Dimensionen verallgemeinert werden. Zu den negativen Energieeigenwerten finden wir respektive die folgenden beiden Eigenzustände:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \psi_{1,0} e^{+imc^2 t/\hbar} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \psi(\mathbf{r}, t) = \psi_{2,0} e^{+imc^2 t/\hbar} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (7.29)$$

Die Dirac-Gleichung involviert drei unterschiedliche Räume, nämlich die Raumzeit $(t, \mathbf{r}) \in \mathbb{R}^4$, den Spinorraum $\psi \in \mathbb{C}^4$ sowie (für gebundene Zustände) die Hilberträume für die jeweiligen Spinorkomponenten $\psi_i \in L^2$.

Interpretation der Diracgleichung und Antiteilchen Auch wenn wir nun mit der Diracgleichung eine mit der Wahrscheinlichkeitserhaltung kompatible Formulierung der relativistischen Quantentheorie gefunden haben, gibt es immer noch die Möglichkeit, dass negative Energieeigenwerte auftreten. Das ist bereits für ein ruhendes und freies Elektron ersichtlich, für welches wir nach (7.27) die Eigenwerte $E_{1,2} = +mc^2$ und $E_{3,4} = -mc^2$ erhalten.

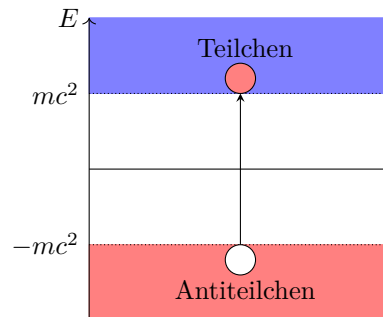


Abb. 30: Schematische Darstellung des Dirac-Fermi-Sees; führen wir dem Vakuum die Energie $2mc^2$ zu, kann ein Antiteilchen erzeugt werden.

Doch wie ist das physikalisch möglich? Wir nehmen an, dass das Vakuum vollständig besetzt ist mit Zuständen negativer Energie. Zwischen den freien, ruhenden Zuständen aus (7.28) und (7.29) erhält man also eine sogenannte „Energilücke“ mit der Breite $\Delta E = 2mc^2$. Wird eben diese Energie ΔE dem System zugeführt, kommt es zu einem Übergang eines Teilchens aus dem Vakuum und eine unbesetzte Stelle im zuvor vollständig besetzten Vakuum entsteht. Dieses „Loch“ nennen wir *Antiteilchen*, welches die gleiche Masse m des ursprünglichen Teilchens hat, allerdings eine gegenteilige Ladung q und Ruheenergie mc^2 sowie einen gegenteiligen Spin s und Impuls \mathbf{p} . Letzteres wurde von Feynman so interpretiert, dass sich Antiteilchen in der Zeit rückwärts bewegen.

Warum kommt es aber zu keinen Übergängen von den Zuständen mit $E^{(+)}$ zu $E^{(-)}$? Da sämtliche Zustände mit negativer Energie bereits vollständig besetzt sind können wir kein neues Teilchen hinzufügen, was unter anderem auch darauf schließen lässt, dass es sich bei der Diracgleichung um eine Beschreibung von Fermionen handelt. Für Bosonen gilt die Dirac'sche Hypothese für Zustände mit negativer Energie nicht.

7.2 Pauli-Gleichung

Wir wollen an dieser Stelle die Diracgleichung im nicht-relativistischen Limes ($v \ll c$) beschreiben, wobei ein Elektron des Wasserstoffatoms in einem externen elektromagnetischen Feld vorliegt. Die elektromagnetische Wechselwirkung erfolgt durch Kopplung mit A^μ ; wir führen die *minimale Substitution* durch:

$$\hat{p}^\mu \rightarrow \hat{p}^\mu - \frac{e}{c} \hat{A}^\mu \quad \text{mit} \quad \frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow \frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{e}{c} \hat{\phi} \quad \text{und} \quad \hat{\mathbf{p}} \rightarrow \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}} \quad (7.30)$$

Es sei zu beachten, dass \hat{A}^μ sowie das skalare Potential $\hat{\phi}$ und das Vektorpotential $\hat{\mathbf{A}}$ insofern Operatoren sind, als das sie von $\hat{\mathbf{r}}$ abhängen. Setzen wir die minimale Substitution (7.30) in (7.24) für $\hat{V} = 0$ ein folgt:

$$i\hbar \gamma^\mu \left(\partial_\mu - \frac{e}{c} \hat{A}_\mu \right) \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \gamma^\mu D_\mu \psi(\mathbf{r}, t) = mc \psi(\mathbf{r}, t)$$

Kontrahieren wir $\gamma^\mu D_\mu$ und setzen für $\hat{\phi}$ das Coulomb-Potential $\phi(r) = -Ze/r$ ein, finden wir die Darstellung der Diracgleichung, welche wir im Folgenden lösen werden:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[c \hat{\boldsymbol{\alpha}} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}} \right) + \hat{\beta} mc^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi(\mathbf{r}, t) = E \psi(\mathbf{r}, t) \quad (7.31)$$

E ist an dieser Stelle die Gesamtenergie jeder einzelnen Spinorkomponente $\psi_i(\mathbf{r}, t)$. Da wir (7.31) nur im nicht-relativistischen Limes betrachten, können wir Näherungen durchführen: Die erwartbare potentielle Energie ist mit der Feinstrukturkonstante α proportional zu $\langle Ze^2 r^{-1} \rangle \propto (Z\alpha)^2$, wobei aus dem Virialsatz ebenso $\langle Ze^2 r^{-1} \rangle \sim \langle p \rangle$ (der Impuls ist proportional der Geschwindigkeit) folgt. Wir suchen nun Lösungen, deren Energie $E \approx mc^2$ möglichst nahe an der Ruheenergie des Elektrons mc^2 liegen:

$$|\varepsilon| = |E - mc^2| \sim (Z\alpha)^2 \ll mc^2 \quad (7.32)$$

Wir werden sämtliche Terme nur bis einschließlich zur ersten Ordnung $\mathcal{O}(Z\alpha)$ berechnen, um relativistische Korrekturen möglichst gering zu halten. Weiters wählen wir den Ansatz, dass unser Vierer-Spinor ψ in zwei Zweier-Spinoren $\boldsymbol{\eta}$ und $\boldsymbol{\chi}$ zerfällt:

$$\psi' = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\eta} \\ \boldsymbol{\chi} \end{pmatrix}$$

Eingesetzt in die Diracgleichung erhalten wir den folgenden Ausdruck für den Vierer-Spinor:

$$\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) \begin{pmatrix} \eta \\ \chi \end{pmatrix} = \left[c \begin{pmatrix} 0 & \hat{\sigma} \\ \hat{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}} \right) + mc^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \eta \\ \chi \end{pmatrix}$$

Die Diracgleichung ist gekoppelt im Hinblick auf η und χ ; wir finden somit folgenden Gleichungssystem:

$$\left(E - mc^2 + \frac{Ze^2}{r}\right) \eta = c \hat{\sigma} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}} \right) \chi \quad (7.33)$$

$$\left(E + mc^2 + \frac{Ze^2}{r}\right) \chi = c \hat{\sigma} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}} \right) \eta \quad (7.34)$$

Betrachten wir (7.33) und (7.34) in Ordnungen von $(Z\alpha)$ (wobei kanonischer Impuls $\hat{\mathbf{p}}$ in erster Ordnung und der Term der potentiellen Energie in zweiter Ordnung auftritt). In nullter Ordnung finden wir:

$$(E - mc^2) \eta \approx 0 \quad \text{und} \quad (E + mc^2) \chi \approx 0 \quad (7.35)$$

Der Ruheenergie entsprechen erkennen wir somit, dass η das Elektron und χ das Anti-Elektron (beziehungsweise das *Positron*) beschreibt. Entwickeln wir (7.34) bis zur ersten Ordnung von $(Z\alpha)$, vernachlässigen somit den Potentialterm $-Ze^2/r \propto (Z\alpha)^2$ und setzen nach (7.32) für $E \approx 2mc^2$, erhalten wir:

$$(E + mc^2) \chi \approx c \hat{\sigma} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}} \right) \eta \implies \chi \approx \frac{c}{2mc^2} \hat{\sigma} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}} \right) \eta \quad (7.36)$$

Wir können Ausdruck (7.36) für χ nun in die (7.33) einsetzen, wobei mit $\varepsilon = E - mc^2$ eine geschlossene Relation für η generieren:

$$\left(\varepsilon + \frac{Ze^2}{r}\right) \eta \approx \frac{1}{2m} \hat{\sigma} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}} \right) \hat{\sigma} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}} \right) \eta = \frac{1}{2m} \underbrace{\left[\hat{\sigma} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}} \right) \right]^2}_{\hat{\sigma} \hat{\mathbf{P}}} \eta \quad (7.37)$$

Um die rechte Seite zu vereinfachen, verwenden wir die folgende Relation der Pauli-Matrizen:

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} + i\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{a} \times \mathbf{b})$$

Zudem legen wir für das Vektorpotential eine (symmetrische) Eichung der Form $\hat{\mathbf{A}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{B}} \times \hat{\mathbf{r}})$ fest. Für die rechte Seite der Diracgleichung des Elektrons (7.37) erhält man somit:

$$\begin{aligned} (\hat{\sigma} \hat{\mathbf{P}})^2 &= \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}} \right)^2 + i\hat{\sigma} \left(\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} [\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{A}}] + \frac{e^2}{c^2} \hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{A}} \right) = \\ &= \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{e^2}{c^2} \hat{\mathbf{A}}^2 - \frac{e}{c} (\hat{\mathbf{p}} \hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{A}} \hat{\mathbf{p}}) - \frac{ie}{c} \hat{\sigma} [\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{p}}] = \\ &= \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{e^2}{c^2} \hat{\mathbf{A}}^2 - \frac{e}{2c} [\hat{\mathbf{p}} (\hat{\mathbf{B}} \times \hat{\mathbf{r}}) + (\hat{\mathbf{B}} \times \hat{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{p}}] - \frac{ie}{2c} \hat{\sigma} [\hat{\mathbf{p}} \times (\hat{\mathbf{B}} \times \hat{\mathbf{r}}) + (\hat{\mathbf{B}} \times \hat{\mathbf{r}}) \times \hat{\mathbf{p}}] = \\ &= \hat{\mathbf{p}}^2 + \frac{e^2}{c^2} \hat{\mathbf{A}}^2 + \underbrace{\frac{ie\hbar}{2c} [\nabla \cdot (\hat{\mathbf{B}} \times \hat{\mathbf{r}}) + (\hat{\mathbf{B}} \times \hat{\mathbf{r}}) \cdot \nabla]}_{\xi} - \underbrace{\frac{e}{c} \hat{\mathbf{S}} [\nabla \times (\hat{\mathbf{B}} \times \hat{\mathbf{r}}) + (\hat{\mathbf{B}} \times \hat{\mathbf{r}}) \times \nabla]}_{\zeta} \end{aligned}$$

Wir haben in der oberen Rechnung die Beziehungen $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ und $\hat{\mathbf{S}} = \hbar\hat{\sigma}/2$ verwendet. Die Terme ξ und ζ soll komponentenweise in der Indexschreibweise ausgeführt werden. Zur Erinnerung, es gilt die Relation $\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{imn} = \delta_{jm}\delta_{kn} - \delta_{jn}\delta_{km}$, wobei zusätzlich beachtet werden

muss, dass die Ableitung sowohl auf den angeschriebenen Teil ($\partial_i \hat{r}_j = \delta_{ij}$), aber auch auf die dahinterliegende Wellenfunktion wirkt. Beginnen wir mit ξ :

$$\begin{aligned}\xi &= \frac{ie\hbar}{2c} (\partial_i \varepsilon_{ijk} B_j r_k + \varepsilon_{ijk} B_j r_k \partial_i) = \\ &= \frac{ie\hbar}{2c} (\varepsilon_{ijk} B_j \partial_i r_k + \varepsilon_{ijk} B_j r_k \partial_i + \varepsilon_{ijk} B_j r_k \partial_i) = \\ &= \frac{ie\hbar}{2c} (\varepsilon_{ijk} \delta_{ik} B_j + 2\varepsilon_{ijk} B_j r_k \partial_i) = \\ &= \frac{ie\hbar}{c} B_j \varepsilon_{jki} r_k \partial_i = \\ &= \frac{e}{c} B_j L_j\end{aligned}$$

Wir haben an dieser Stelle die bekannten Identitäten $\varepsilon_{jik} \delta_{ik} = \varepsilon_{jki} \delta_{ki} = -\varepsilon_{jik} \delta_{ik} = 0$ und $\hat{L}_i = \varepsilon_{ijk} \hat{r}_j \hat{p}_k$ verwendet. Dieser Term entspricht nun der Kopplung des Bahndrehimpulses \mathbf{L} an ein Magnetfeld \mathbf{B} . Fahren wir mit ζ fort:

$$\begin{aligned}\zeta &= \frac{e}{c} \hat{S}_i [\varepsilon_{ijk} \partial_j \varepsilon_{klm} B_l r_m + \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{jlm} B_l r_m \partial_k] = \quad | \quad \varepsilon_{ijk} = -\varepsilon_{jik} \\ &= \frac{e}{c} \hat{S}_i [\varepsilon_{ijk} \partial_j \varepsilon_{klm} B_l r_m - \varepsilon_{jik} \varepsilon_{jlm} B_l r_m \partial_k] = \\ &= \frac{e}{c} \hat{S}_i [(\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) (\partial_j B_l r_m) - (\delta_{il} \delta_{km} - \delta_{im} \delta_{kl}) (B_l r_m \partial_k)] = \\ &= \frac{e}{c} \hat{S}_i [(\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) (B_l \delta_{jm} + B_l r_m \partial_j) - (\delta_{il} \delta_{km} - \delta_{im} \delta_{kl}) (B_l r_m \partial_k)] = \\ &= \frac{e}{c} \hat{S}_i [B_i \delta_{ii} + \color{red}{B_i r_j \partial_j} - B_j \delta_{ji} - \color{red}{B_j r_i \partial_j} - \color{red}{B_i r_k \partial_k} + \color{red}{B_k r_i \partial_k}] = \\ &= \frac{e}{c} \hat{S}_i [3B_i - B_i] = \\ &= \frac{2e}{c} \hat{S}_i B_i\end{aligned}$$

Das Resultat verdeutlicht die Kopplung des Spins \mathbf{S} an ein Magnetfeld \mathbf{B} ; man beachte den zusätzlichen Faktor 2 in Relation zum Term ξ und der Bahndrehimpuls-Magnetfeld-Kopplung. Wir nennen diesen auch *Landé-Faktor* g_s (unter Einbezug der Quantenelektrodynamik können Korrekturen höherer Ordnung dieses Faktors berechnet werden, daher soll hier $g_s \approx 1$). Der Landé-Faktor wurde experimentell vor der relativistischen Quantentheorie nachgewiesen, kann allerdings nicht *ad hoc* aus der Schrödingergleichung gewonnen werden. Jetzt wird uns auch die Mächtigkeit der Diracgleichung bewusst; ohne weitere Annahmen zu treffen haben wir sowohl den Spin, als auch den (approximativ) richtigen Landé-Faktor im nicht-relativistischen Limes erhalten!

Fassen wir alle Zwischenergebnisse zusammen und setzen diese wieder in die (7.37) ein, dann finden wir die *Pauli-Gleichung*:

$$\left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} + \frac{e}{c} (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \cdot \hat{\mathbf{B}} + \frac{e^2}{2mc^2} \hat{\mathbf{A}}^2 \right] \boldsymbol{\eta} = \varepsilon \boldsymbol{\eta} \quad (7.38)$$

Wir erinnern uns zurück an die Berechnung der Feinstruktur des Spektrums des Wasserstoffatoms; wir haben an dieser Stelle behauptet, dass die relativistische Korrektur (4.12), die Spin-Bahn-Kopplung (4.14) und der Darwin-Term (4.13) allesamt aus der Diracgleichung entspringen – warum tritt nun keiner dieser Terme in der Pauli-Gleichung (7.38) auf? Das liegt daran, weil wir die Diracgleichung nur bis zur Ordnung $\mathcal{O}(Z^2 \alpha^2)$ bestimmt haben, würde man die Entwicklung weiter bis zur Ordnung $(Z\alpha)^4$ führen, würde sämtliche Feinstruktur-Korrekturterme auf natürliche Weise auftreten.

Eigenenergien der Diracgleichung ohne externes Magnetfeld Ignorieren wir ein externes Magnetfeld $\mathbf{B} = 0$ können wir die Eigenenergien E_{nj} der *exakten* Diracgleichung folgendermaßen wiedergeben:

$$E_{nj} = mc^2 \left[1 + \frac{(Z\alpha)^2}{(\sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 + (Z\alpha)^2} + n - (j + \frac{1}{2}))^2} \right]^{-1/2} \quad (7.39)$$

Dabei soll angemerkt werden, dass die Lösung identisch mit der der Pauli-Gleichung ist, zumindest bis zur Ordnung $(Z\alpha)^2$, und die selben Entartungen vorliegen. Im Vergleich zur Schrödingergleichung ist die Entartung bezüglich l zumindest teilweise aufgehoben (beispielsweise sind $j = l + \frac{1}{2}$ und $j = (l + 1) - \frac{1}{2}$ weiterhin entartet). Wir müssen jedoch beachten, dass (7.39) für $Z\alpha > 1$ imaginäre Eigenenergien liefert, was physikalisch unsinnig ist. Das liegt daran, dass wir die endliche Ausdehnung des Atomkerns nicht berücksichtigt haben – würde diese miteinbezogen werden, entfallen die imaginären E_{nl} .

8 Nützliche Beziehungen

In der folgenden Tabelle ist eine Auswahl an nützlichen Eigenwertbeziehung von Operatoren aus diesem Skriptum angeführt; zu finden sind neben der verwendeten Notation des Operators auch der Eigenzustand sowie die eigentliche Eigenwertgleichung:

\hat{A}	Operator	$ a\rangle$	Eigenzustand	Wirkung
Übliche Operatoren				
$\hat{\mathbf{x}}$	Ort	$ \mathbf{x}\rangle$	Ort	$\hat{\mathbf{x}} \mathbf{x}\rangle = \mathbf{x} \mathbf{x}\rangle$
$\hat{\mathbf{p}}$	Impuls	$ \mathbf{p}\rangle$	Impuls	$\hat{\mathbf{p}} \mathbf{p}\rangle = \mathbf{p} \mathbf{p}\rangle$
\hat{H}	Hamilton	$ \psi_n\rangle$	Energie	$\hat{H} \psi_n\rangle = E_n \psi_n\rangle$
$\hat{\Pi}$	Parität	$ \varphi_\pi\rangle$	Parität	$\hat{\Pi} \varphi_\pi\rangle = p_\pi \varphi_\pi\rangle$
H. Oszillator				
\hat{N}	Besetzungszahl	$ n\rangle$	H. Oszillator	$\hat{N} n\rangle = n n\rangle$
\hat{a}^\dagger	Aufsteiger	$ n\rangle$	H. Oszillator	$\hat{a}^\dagger n\rangle = \sqrt{n+1} n+1\rangle$
\hat{a}	Absteiger	$ n\rangle$	H. Oszillator	$\hat{a} n\rangle = \sqrt{n} n-1\rangle$
	Zustand	$ \alpha\rangle$	Glauber	$\hat{a} \alpha\rangle = \alpha \alpha\rangle$
Drehimpuls ($\hat{\mathbf{J}}, \hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{S}}$ mit $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$)				
$\hat{\mathbf{J}}$	Betrag	$ j, m_j\rangle$	Drehimpuls	$\hat{\mathbf{J}} j, m_j\rangle = \hbar^2 j(j+1) j, m_j\rangle$
\hat{J}_z	z-Komponente	$ j, m_j\rangle$	Drehimpuls	$\hat{J}_z j, m_j\rangle = \hbar m_j j, m_j\rangle$
\hat{J}_+	Aufsteiger	$ j, m_j\rangle$	Drehimpuls	$\hat{J}_+ j, m_j\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m+1)} j, m_j+1\rangle$
\hat{J}_-	Absteiger	$ j, m_j\rangle$	Drehimpuls	$\hat{J}_- j, m_j\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1)-m(m-1)} j, m_j-1\rangle$
Spin- $\frac{1}{2}$ ($\hat{\sigma} = \frac{2}{\hbar}\hat{\mathbf{S}}$)				
$\hat{\sigma}$	Betrag	$ s, m_s\rangle$	Spin- $\frac{1}{2}$	$\hat{\sigma} s, m_s\rangle = 3 s, m_s\rangle$
$\hat{\sigma}_z$	z-Komponente	$ s, m_s\rangle$	Spin- $\frac{1}{2}$	$\hat{\sigma}_z s, m_s\rangle = \pm s, m_s\rangle$
$\hat{\sigma}_+$	Aufsteiger	$ s, m_s\rangle$	Spin- $\frac{1}{2}$	$\hat{\sigma}_+ s, -\rangle = s, +\rangle$
$\hat{\sigma}_-$	Absteiger	$ s, m_s\rangle$	Spin- $\frac{1}{2}$	$\hat{\sigma}_- s, +\rangle = s, -\rangle$

In der folgenden Tabelle sind nützliche Kommutatorrelationen angegeben: Es sei zu beachten, dass der Kommutator *immer* auf eine dahinterliegende Wellenfunktion wirken muss.

\hat{A}	Operator	\hat{B}	Operator	Kommutator
Übliche Operatoren				
\hat{x}_i	Ort	\hat{p}_j	Impuls	$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}$
Harmonischer Oszillator				
\hat{a}	Absteiger	\hat{a}^\dagger	Aufsteiger	$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$
\hat{N}	Besetzungszahl	\hat{a}	Absteiger	$[\hat{N}, \hat{a}] = -\hat{a}$
\hat{N}	Besetzungszahl	\hat{a}^\dagger	Aufsteiger	$[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger$
Drehimpuls				
\hat{L}_i	Drehimpuls	\hat{V}_j	Vektor	$[\hat{L}_i, \hat{V}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}V_k$
\hat{L}_i	Drehimpuls	\hat{S}	Skalar	$[\hat{L}_i, \hat{S}] = 0$
\hat{L}_\pm	Auf-/Absteiger	\hat{L}_\mp	Ab-/Aufsteiger	$[\hat{L}_\pm, \hat{L}_\mp] = \pm 2\hbar\hat{L}_z$
\hat{L}_z	z-Drehimpuls	\hat{L}_\pm	Auf-/Absteiger	$[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = \pm\hbar\hat{L}_\pm$
$\hat{\mathbf{L}}^2$	Drehimpulsbetrag	\hat{L}_\pm	Auf-/Absteiger	$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_\pm] = 0$