

EINLEITUNG

Quantenmechanik und Relativitätstheorie bilden zusammen die Grundlage der heutigen theoretischen Physik und haben zu einer weitgehenden Vereinigung der Teildisziplinen nicht nur der Physik im engeren Sinne, sondern auch der Naturwissenschaft insgesamt, also der Physik im weiteren Sinne, geführt. Der Name „Physik“ ist nämlich hergeleitet aus $\varphi\upsilon\sigma\iota\sigma$, dem griechischen Wort für „Natur“. Mit diesem Begriff wird die objektive Außenwelt bezeichnet, der der Mensch als erkennendes Subjekt gegenübersteht.

Eine solche Einstellung und damit der Beginn einer Naturwissenschaft überhaupt findet sich erstmals bei den griechischen Naturphilosophen, die im Gegensatz zu allen bisherigen Kulturen diese Außenwelt nicht als durch das willkürliche Handeln übernatürlicher Wesen (Götter, Geister, Dämonen) beherrscht ansahen, sondern davon ausgingen, daß die Vorgänge in der Natur nach allgemeinen Gesetzen ablaufen, die für die menschliche Vernunft erkennbar sind (Rationalismus statt Mystik).

Für das menschliche Subjekt ist die Außenwelt nur über die Sinne erfahrbar, wobei man Meßinstrumente als Erweiterungen der Sinnesorgane betrachten kann.

Im Rahmen eines radikalen Skeptizismus, etwa im Sinne von David Hume, kann man die Existenz einer vom Subjekt unabhängigen Außenwelt natürlich in logisch unwiderlegbarer Weise bestreiten („Wenn keiner hinschaut, ist der Mond nicht da“), mit dieser Haltung, die im Solipsismus gipfelt („Es gibt nur mich, alles andere sind Ausgeburten meiner Phantasie“), dann allerdings auch keine Naturwissenschaft betreiben. Meistens machen die Vertreter dieser Philosophie aber im täglichen Leben keinen Gebrauch von ihr, wie die folgende amüsante Geschichte von Bertrand Russell zeigt: „Einmal erhielt ich einen Brief von einer angesehenen Logikerin, Frau Christine Ladd Franklin, die von sich sagte, sie sei Solipsistin und überrascht, daß es nicht mehr davon gebe.“

Im Gegensatz zu Empfindungen sind die, in der Regel quantitativen, Ergebnisse von Messungen zwischen verschiedenen Subjekten kommunizierbar. Auch ein Blinder kann also von der Farbe reden, wenn er über die Ablesungen eines Spektrometers spricht. Die grundlegende Annahme der Naturwissenschaft ist nun, daß die Natur bei ihrer zeitlichen Veränderung objektiven Regelmäßigkeiten (Naturgesetze) folgt, die unabhängig vom menschlichen Subjekt existieren, wenn auch ihre Formulierung kulturabhängig ist, die also im Prinzip von hinreichend intelligenten Ameisen erkannt werden könnten.

Diese Auffassung steht in scharfem Gegensatz zu dem in Teilen der heutigen Geistes- und Sozialwissenschaften propagierten „postmodernen Relativismus“, der behauptet, daß alle Aussagen nur „Texte“ oder „Mythen“, daher gleich „wahr“ und letztlich nur vom sozialen Umfeld abhängig seien. Danach wäre die Ansicht der modernen Astronomie, daß Sonnenfinsternisse durch den Schattenwurf des Mondes auf die Erdoberfläche zustande kämen, genauso wahr, wie die einiger Naturvölker, daß dabei die Sonne von einem Tier verschlungen würde, wogegen lautes Trommeln helfe, oder die des mittelalterlichen Christentums, daß es sich um göttliche Strafandrohungen handle, auf die man mit Bußübungen und intensivem Gebet reagieren müsse. Auch die Zahl π ist danach ein gesellschaftliches Konstrukt, das in einer von alten, weißen Männern beherrschten Gesellschaft einen anderen Wert hat als bei jungen, farbigen Frauen. Diese besonders in der Soziologie und in der Linguistik verbreiteten Ansichten sind allerdings nicht so verwunderlich, wenn man bedenkt, daß als Folge unseres Bildungssystems die mathematisch-naturwissenschaftlichen Kenntnisse eines durchschnittlichen Soziologen die

eines frühmittelalterlichen Christen nicht wesentlich übersteigen. Die Selbstsicherheit dieser Kulturwissenschaftler wurde allerdings doch etwas erschüttert durch "Sokal's hoax". Der Physiker Alan Sokal veröffentlichte 1996 in "Social Text", einer amerikanischen Zeitschrift für Kulturwissenschaft, einen Artikel mit dem Titel "Transgressing the Boundaries: Towards a Transformative Hermeneutics of Quantum Gravity", der mit unsinnigen, aber bedauerlicherweise echten Zitaten von bedeutenden postmodernistischen Intellektuellen wie Lacan, Latour, Irigaray und Derrida gespickt war. Da die Diktion und Argumentationsweise völlig der in dieser Zeitschrift üblichen entsprach, wurde er nicht als Parodie erkannt. Unmittelbar darauf deckte Sokal seinen Scherz in den Konkurrenzzeitschriften "Dissent" und "Philosophy and Literature" auf und machte dadurch die Blamage der postmodernen Wissenschaftssoziologen öffentlich.

Im Gegensatz zu den meisten Geisteswissenschaften oder etwa der Theologie ist die Basis der Naturwissenschaften die Empirie. Alle naturwissenschaftlichen Erkenntnisse folgen letztlich aus der Erfahrung, sie können weder durch reines Denken (Philosophie) noch durch Erleuchtung (Theologie) gewonnen werden. Die Erkenntnismethode der Naturwissenschaft wurde besonders deutlich von Newton formuliert. Sie ist induktiv-deduktiv, es werden also auf Grund zufällig gemachter oder durch systematische Experimente gewonnener Erfahrungen induktiv Hypothesen formuliert, aus denen dann deduktiv die Ergebnisse weiterer, möglichst unterschiedlicher, Experimente vorhergesagt werden. Stimmt deren Ausfall mit der Vorhersage überein, so stützt das die Hypothese, andernfalls muß sie verworfen oder modifiziert werden.

Natürlich kann zu einer gegebenen Zeit immer nur ein Teil der Außenwelt, das „physikalische System“, untersucht werden, wobei es sich um ein einzelnes Elementarteilchen oder das Universum als Ganzes handeln kann. Der nicht betrachtete Teil heißt dann die „Umgebung“. Der momentane Zustand des Systems wird festgelegt durch seine Eigenschaften, die durch Messungen bestimmt werden. Nur diese bilden den Gegenstand der Physik, die man daher auch als „Meßkunst“ – wie früher die Chemie als „Scheidekunst“ – bezeichnen könnte. Da die physikalischen Experimente im allgemeinen zu quantitativen Ergebnissen (Zeigerablesungen) führen, sind die zu ihrer Erklärung aufgestellten Hypothesen notwendig mathematischer Natur. Die Außenwelt wird also in gewissem Sinne auf eine mathematische Modellwelt abgebildet, die „physikalische Theorie“, wobei „Theorie“ – anders als in der Umgangssprache – nicht „Hypothese“ oder „Spekulation“ bedeutet, sondern ein umfangreiches System kohärenter Aussagen, die im Experiment überprüft wurden.

Die Fähigkeit, das Verhalten der Natur in gewissem Umfang vorherzusagen liefert die für die menschliche Gesellschaft extrem wichtige Möglichkeit, diesen Ablauf durch gezielte Eingriffe (Technik) zu beeinflussen. Während dieser letztere Gesichtspunkt für Laien, insbesondere für Politiker, von überragender Bedeutung ist, bleibt der eigentliche Beweggrund für die Beschäftigung mit der Naturwissenschaft doch das Streben nach Erkenntnis, die eine Deutung der Welt ermöglicht. Eine solche Deutung muß aber immer in erheblichen Maße subjektiv bleiben. Sie ist daher nicht Gegenstand der Physik im engeren Sinne, sondern metaphysikalisch-philosophischer Natur. Die moderne Naturwissenschaft, speziell die Physik, beantwortet die Sinnfrage prinzipiell nicht. Sie ist „reduktionistisch“, im Gegensatz zu „holistischen“ Auffassungen, dafür aber auch, ebenfalls im Gegensatz zu diesen, auf ihrem eingeschränkten Gebiet außerordentlich erfolgreich. Besonders deutlich kommt diese Haltung in Newtons berühmtem Wort "Hypotheses non fingo" („Ich erfinde keine (metaphysikalischen) Hypothesen“) zum Ausdruck.

Obwohl die Physik eine solche Deutung nicht liefert, schränkt sie doch mögliche rationale Deutungen ein. So ist die magische Umwandlung von Stoffen, etwa von Wasser zu Wein

(Hochzeit zu Kana) oder Stroh zu Gold (Rumpelstilzchen) mit der Naturwissenschaft unvereinbar. Nun sind gerade die Erkenntnisse von Quantenmechanik und Relativitätstheorie für solche Deutungsversuche von besonderem Reiz und haben daher auch bei Laien großes Interesse gefunden und zu philosophisch-weltanschaulichen Spekulationen, zum Beispiel über Akausalität und Subjektivität des Naturgeschehens, geführt, die in der physikalischen Theorie kaum eine Basis finden. Natürlich wird wohl fast jeder Physiker für sich eine Deutung entwickeln – es wäre bedauerlich, wenn er es nicht täte –, doch wird diese notwendig durch seine weltanschauliche Einstellung subjektiv gefärbt sein. Es ist daher nötig – insbesondere im Gespräch mit Laien –, zwischen den objektiven Aussagen der Quantenmechanik und ihrer subjektiven Deutung zu unterscheiden.

In dieser Vorlesung wird nur der mathematische Apparat der Quantenmechanik dargestellt, über den unter Physikern weitgehende Übereinstimmung besteht. Das ist auch die Vorgehensweise in fast allen Lehrbüchern. Ihre Zahl ist Legion, und die Unterschiede zwischen ihnen beschränken sich im wesentlichen darauf, welche Teile aus der Fülle des Stoffs als die wichtigsten angesehen und deshalb aufgenommen werden. Dabei spielt natürlich das Arbeitsgebiet des Autors eine Rolle, hier wird die wesentliche Anwendung, wie auch in der historischen Entwicklung, auf dem Gebiet der Atomphysik liegen.

Historische Entwicklung

Vom Altertum bis zum Mittelalter waren Gegenstand der Physik zwei weitgehend voneinander getrennte Teilgebiete, nämlich einerseits die Bewegung von Körpern in Raum und Zeit (Kinematik) und ihre Ursachen (Dynamik), aus der sich die Mechanik, die Elektrodynamik und als ihre Zusammenfassung die Relativitätstheorie entwickelten, und andererseits die Struktur der Materie, die zur Quantentheorie und damit zum Gegenstand dieser Vorlesung führte. Über den Aufbau der Materie gab es im Altertum zwei wesentlich verschiedene Vorstellungen.

a) Aristoteles

Der gesamte Raum ist von Materie erfüllt, es gibt kein Vakuum. Die Materie stellt ein Kontinuum dar. Zerschneidet man zum Beispiel einen Würfel einer bestimmten Substanz, so sind die entstandenen Teile bis auf ihre Abmessungen vom ursprünglichen Körper ununterscheidbar. Die Materie ist, mit einem modernen Ausdruck, „selbstähnlich“ (wie die russischen „Puppen in der Puppe“). Die unbegrenzt fortgesetzte Unterteilung führt zu den bekannten begrifflichen Schwierigkeiten des Kontinuums.

b) Demokrit

Die Materie ist nicht beliebig teilbar. Bei fortgesetzter Unterteilung wird eine Stufe erreicht, bei der ihre körnige Struktur deutlich wird. Sie besteht aus (auf kontinuierliche Weise) nicht weiter teilbaren „Atomen“, deren Eigenschaften sich völlig von denen der makroskopischen Körper unterscheiden, so bestehen Eisenatome nicht aus Eisen. Die Atome bewegen sich ungeordnet und zufällig im unbegrenzten leeren Raum. Bei Zusammenstößen wechselwirken sie miteinander und bilden Muster – die makroskopischen Körper – mit bestimmten Eigenschaften.

„Scheinbar ist Farbe, scheinbar Süßigkeit, scheinbar Bitterkeit – wirklich nur Atome und Leeres.“

(Demokrit, Fragment 125)

Die Vorstellungen Demokrits stimmen in vielem mit der modernen Theorie überein. (Die Körnigkeit der Materie zeigt sich schon auf einer Skala von 10^{-9}m , der Ferromagnetismus beruht auf der Anordnung der Eisenatome im Kristallgitter und verschwindet beim Schmelzen, die Schalenstruktur der Elektronenverteilung um den Atomkern bestimmt die chemischen Eigenschaften.) Sie stellen aber keine Vorwegnahme der heutigen Kenntnisse dar, denn es handelte sich bei ihnen nur um kühne Spekulationen, die durch keinerlei Beobachtungen gestützt wurden.

Im Gegensatz zum Weltbild des Aristoteles ist das des Demokrit kausal, aber nicht final. Die Bewegung der Atome, ebenso wie die Bildung und Auflösung der Muster, sind rein zufällig. Das Geschehen in der Welt verläuft ziellos. Die Lehre des Demokrit galt daher auch schon bei den recht liberalen Griechen als ausgesprochen atheistisch und war im Mittelalter sowohl bei Christen wie bei Muslimen verpönt.

Erst mit dem Zerfall des Meinungsmonopols der Kirche zu Beginn des 17. Jahrhunderts erlangte sie wieder Bedeutung, als Evangelista Torricelli, ein Schüler Galileis, und Otto von Guericke die Existenz des Vakuums demonstrierten und so nach dem geozentrischen Welt-system einen weiteren wesentlichen Teil der aristotelischen Naturphilosophie widerlegten. Atomistische Vorstellungen bilden auch die Grundlage der Newtonschen Mechanik. Seine „Körper“ sind, wie die Atome Demokrits, Massenpunkte, die sich, allerdings unter dem ständigen Einfluß ihrer Wechselwirkungen, kausal-determiniert im leeren Raum bewegen, oder sie sind aus solchen Massenpunkten aufgebaut.

Hinweise auf die atomistische Struktur der Materie ergaben sich in der Folgezeit aus der Chemie (Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen) und der Kristallographie und führten zur kinetischen Gastheorie, doch gab es noch bis zum Ende des 19. Jahrhunderts bedeutende Physiker wie Mach und Oswald, die die reale Existenz der Atome bestritten.

Auf sie bezieht sich die bekannte Äußerung von Max Planck: „Eine neue wissenschaftliche Wahrheit triumphiert nicht dadurch, daß sie ihre Gegner überzeugt und sie das Licht sehen läßt, sondern vielmehr, weil die Gegner schließlich sterben und eine neue Generation schon an sie gewöhnt ist.“

Zu diesem Zeitpunkt hatte sich schon aus Experimenten, insbesondere bei Gasentladungen, ergeben, daß die Atome eine innere Struktur besitzen, die elektromagnetischer Natur ist. Es war gelungen, aus ihnen negative „Elektrizitätsatome“ (Elektronen) freizusetzen, wobei sie als positive Ionen zurückblieben. Im Atommodell von Thomson („plum pudding“, „Rosinenbrot“) erfüllt die positive Ladung den Raum des Atoms, in ihr schwimmen die Elektronen. Die bei deren Anregung (Auslenkung aus der Ruhelage) ausgesandte elektromagnetische Strahlung stimmte allerdings nur mit der Größenordnung, aber nicht mit der Verteilung der beobachteten Frequenzen überein. Schließlich zeigte Rutherford, daß die positive Ladung des Atoms im einem kleinen Kern konzentriert ist und die Elektronen diesen umgeben. Eine erste quantitative Erklärung lieferte das Bohrsche Atommodell, bei dem der klassischen Theorie Quantenbedingungen aufgepfropft werden, wie sie Planck bei der Berechnung des Spektrums der Hohlraumstrahlung aufgestellt hatte. Die endgültige Theorie, die Quantenmechanik, wurde in den Jahren von 1920 bis 1930 im wesentlichen von Dirac, Heisenberg und Schrödinger entwickelt.

KAPITEL 1: POSTULATE DER QUANTENMECHANIK

Ein quantenmechanisches System kann sich im allgemeinen in einer großen Anzahl verschiedener Zustände befinden. Jeder von ihnen wird durch einen vollständigen Satz voneinander unabhängiger und miteinander verträglicher durch Meßprozesse definierter Eigenschaften (Observablen) festgelegt. Seine zeitliche Entwicklung („Bewegung“) erfolgt kausal. In der physikalischen Theorie werden den Zuständen und den Observablen mathematische Objekte zugeordnet, wobei die experimentellen Erfahrungen wesentlich eingehen.

a) Zustände

Aus dem „Wellencharakter“ der Materie, also aus der Existenz von Interferenzerscheinungen, folgt (in Analogie zu den Eigenschwingungen eines Monochords) das Überlagerungsprinzip (Superpositionsprinzip):

Sind a und b zwei mögliche Zustände des Systems, so ist auch ihre Überlagerung c ein möglicher Zustand.

Wellenvorgänge werden beschrieben durch die Wellengleichung

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = 0 .$$

Es handelt sich um eine lineare partielle Differentialgleichung 2. Ordnung. Wenn $\Phi_a(x, t)$ und $\Phi_b(x, t)$ zwei Lösungen der Wellengleichung sind, gilt das auch für ihre Überlagerung

$$\Phi_c(x, t) = \alpha \Phi_a(x, t) + \beta \Phi_b(x, t) .$$

Systeme, die aus klassischen Teilchen bestehen, gehorchen dagegen der Hamilton-Jacobi-Gleichung. Speziell gilt für die Bewegung eines freien Teilchens in einer Dimension:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 = 0 .$$

Hier handelt es sich um eine nichtlineare Differentialgleichung 1. Ordnung. Wenn die Wirkungsfunktionen $S_a(x, t)$ und $S_b(x, t)$ diese Gleichung erfüllen, gilt das im allgemeinen nicht für ihre Überlagerung

$$S_c(x, t) = \alpha S_a(x, t) + \beta S_b(x, t) ,$$

diese beschreibt also keinen möglichen Zustand.

Wie später gezeigt werden wird, gilt in der Quantenmechanik für die Wellenfunktion eines freien Teilchens die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = 0 ,$$

also wieder eine lineare partielle Differentialgleichung 2. Ordnung, deren Lösungen sich superponieren lassen.

Für eine theoretische Beschreibung muß man den Zuständen und Observablen als Bilder mathematische Größen zuweisen und eine Vorschrift angeben, die diese in Beziehung zu den Ergebnissen von Messungen setzt. Wegen des Superpositionsprinzips lautet das

1. Postulat:

Den Zuständen eines quantenmechanischen Systems werden die Elemente eines abstrakten linearen Vektorraumes, des Zustandsraumes, zugeordnet.

Zustand $a \rightarrow |a\rangle$.

Der Überlagerung zweier Zustände entspricht dann die Linearkombination der Zustandsvektoren:

$$|c\rangle = \alpha |a\rangle + \beta |b\rangle .$$

Die Überlagerung eines Zustandes mit sich selbst ergibt wieder denselben Zustand, Vektoren gleicher Richtung („Strahl“, „ray“) stellen also den gleichen Zustand dar. Da die Überlagerung auch Phasenanteile enthalten kann (analog zum Monochord), sind die Koeffizienten α und β dieser Linearkombination im allgemeinen komplexe Zahlen.

Wenn ein Zustandsvektor sich als Linearkombination anderer Zustandsvektoren schreiben läßt, heißt er von ihnen linear abhängig. Entsprechend folgt der Begriff der linearen Unabhängigkeit einer Anzahl von Zustandsvektoren $|b_1\rangle, |b_2\rangle, \dots, |b_n\rangle$. Als eine Basis des Zustandsraumes bezeichnet man eine Gesamtheit von Zustandsvektoren, die linear unabhängig sind und aus denen sich jeder weitere Zustandsvektor durch Linearkombination zusammensetzen läßt. Wenn die Maximalzahl linear unabhängiger Zustandsvektoren endlich ist, nennt man sie die Dimension des Zustandsraumes, sie kann aber auch – und das ist sogar der Regelfall – abzählbar unendlich sein.

Die Auswahl einer Basis ist nicht eindeutig; bei einer bestimmten solchen, zum Beispiel durch $|b_1\rangle, |b_2\rangle, \dots$ spricht man von einer Darstellung („representation“) des Zustandsraumes. Wegen

$$|a\rangle = a_1 |b_1\rangle + a_2 |b_2\rangle + \dots .$$

wird dann ein Zustandsvektor durch seine Komponenten a_i dargestellt, und man kann ihn als Spaltenvektor („ket-Vektor“) schreiben:

$$|a\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} .$$

Zur Einführung einer Metrik („Längen“ und „Winkel“) muß man ein Skalarprodukt einführen, also eine invariante (von der Auswahl der Basis unabhängige) Bilinearform, die jedem Paar von Zustandsvektoren $|a\rangle, |b\rangle$ eine komplexe Zahl $\langle a|b\rangle$ zuordnet. Einen solchen linearen Vektorraum mit Metrik, der von höchstens abzählbar unendlich vielen Basisvektoren aufgespannt wird, nennt man einen Hilbert-Raum. Während man bei reellen Vektorräumen meist die Symmetrie des Skalarprodukts voraussetzt, wird hier seine Hermitezität gefordert:

$$\langle b|a\rangle = \langle a|b\rangle^* ,$$

es ist also nicht-kommutativ. Weiterhin muß es positiv-definit sein:

$$\langle a|a\rangle \geq 0 ,$$

wobei $\langle a|a\rangle = 0$ nur für den Nullvektor $|0\rangle$ gilt, dem kein möglicher Zustand entspricht. Das Skalarprodukt ist bezüglich beider Faktoren distributiv:

$$\begin{aligned} \langle a|b_1 + b_2\rangle &= \langle a|b_1\rangle + \langle a|b_2\rangle \\ \langle a_1 + a_2|b\rangle &= \langle a_1|b\rangle + \langle a_2|b\rangle , \end{aligned}$$

aber bezüglich des zweiten Faktors linear:

$$\langle a|\beta b\rangle = \beta \langle a|b\rangle ,$$

bezüglich des ersten antilinear:

$$\langle \alpha a | b \rangle = \alpha^* \langle a | b \rangle .$$

Wegen der Bilinearität genügt zur Berechnung des Skalarprodukts beliebiger Zustandsvektoren die Kenntnis der Skalarprodukte der Basisvektoren $\langle b_i | b_k \rangle$ in einer gegebenen Darstellung. Sie bilden dort eine hermitesche Matrix (metrischer Tensor).

Zwei Zustände a und b heißen orthogonal, wenn für ihre Zustandsvektoren

$$\langle a | b \rangle = 0$$

gilt. Die Norm (Länge) eines Zustandsvektors ist definiert durch

$$\|a\| = \sqrt{\langle a | a \rangle} .$$

Im folgenden werden zunächst alle Zustandsvektoren als normiert vorausgesetzt:

$$\langle a | a \rangle = 1 ,$$

später werden aber auch nichtnormierbare (uneigentliche) Zustandsvektoren betrachtet werden. Eine Basis von Zustandsvektoren kann durch das Schmidt-Verfahren orthonormiert werden:

$$\langle b_i | b_k \rangle = \delta_{ik} .$$

In einer orthonormierten Basis ist der metrische Tensor also eine Einheitsmatrix. Für die Komponenten eines Zustandsvektors gilt dann

$$|a\rangle = \sum_i a_i |b_i\rangle \quad \rightarrow \quad a_i = \langle b_i | a \rangle .$$

Im folgenden werden Basissysteme, sofern nichts anderes gesagt wird, stets als orthonormiert angenommen.

In einem linearen Vektorraum mit einer Metrik kann man für jeden Vektor $|a\rangle$ eine Monolinearform (lineares Funktional, 1-Form) definieren durch

$$f_a(|x\rangle) = \langle a | x \rangle ,$$

sie ordnet also jedem Zustandsvektor $|x\rangle$ eine komplexe Zahl zu, wobei gilt

$$f_a(\alpha|x\rangle + \beta|y\rangle) = \alpha f_a(|x\rangle) + \beta f_a(|y\rangle) .$$

Monolinearformen lassen sich addieren:

$$f_{a+b}(|x\rangle) = f_a(|x\rangle) + f_b(|x\rangle) = \langle a + b | x \rangle ,$$

und für ihr Vielfaches gilt

$$f_{\alpha a}(|x\rangle) = \langle \alpha a | x \rangle = \alpha^* f_a(|x\rangle) .$$

Sie bilden daher ebenfalls einen linearen Vektorraum, den zum Raum der $|a\rangle$ -Vektoren (ket-Vektoren) dualen oder adjungierten Raum der bra-Vektoren. Umgekehrt ist auch der Raum der ket-Vektoren dual zu dem der bra-Vektoren. Auf diese Weise werden jedem Zustand zwei Zustandsvektoren in Vektorräumen zugeordnet, die in gewissem Sinne spiegelbildlich zueinander sind:

$$|c\rangle = \alpha |a\rangle + \beta |b\rangle \quad \longleftrightarrow \quad \langle c| = \alpha^* \langle a| + \beta^* \langle b| .$$

Wenn der ket-Vektor $|a\rangle$ in der Basis der $|b_i\rangle$ dargestellt wird durch

$$|a\rangle = \sum_i a_i |b_i\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix},$$

gilt für den adjungierten bra-Vektor

$$\langle a| = \sum_j a_j^* \langle b_j| \hat{=} (a_1^* \ a_2^* \ \dots).$$

Zwei Matrizen, die auseinander durch Transposition und Bilden des Konjugiert-Komplexen hervorgehen, nennt man ebenfalls zueinander adjungiert. In diesem Sinne ist, bei endlicher Dimension n , der Zeilenvektor ($1 \times n$ -Matrix), der $\langle a|$ darstellt, das Adjungierte des Spaltenvektors, der $|a\rangle$ darstellt. Das Skalarprodukt von zwei Zustandsvektoren läßt sich dann deuten als Produkt aus einem bra- und einem ket-Vektor und wird durch das entsprechende Matrizenprodukt dargestellt:

$$\langle a|c\rangle \hat{=} (a_1^* \ a_2^* \ \dots) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = a_1^* c_1 + a_2^* c_2 + \dots$$

Seine Schreibweise als eckige Klammer (englisch "bracket") führte zu der Bezeichnungweise von "bra"- und "ket"-Vektoren (Dirac-Notation).

b) Observablen

Observablen werden definiert durch Meßprozesse. Im Gegensatz zur klassischen Physik kann in der Quantenphysik der Einfluß der Meßapparatur auf den untersuchten Zustand des Systems nicht mehr als beliebig klein angenommen werden, da auch diese aus Elementarteilchen besteht. Der Zustand wird also durch die Messung in der Regel verändert werden. Das hat zur Folge, daß die Reihenfolge verschiedener Messungen von Bedeutung ist. Die Veränderung eines Zustands, also der Übergang in einen anderen, kann als eine Abbildung betrachtet werden, die durch einen Operator bewirkt wird. Einer Observablen wird daher ein linearer Operator zugeordnet, der im Zustandsraum wirkt:

$$\text{Observable } A \quad \rightarrow \quad \hat{A}.$$

Die Abbildung eines Zustand b auf einen anderen c wird beschrieben durch

$$b \quad \rightarrow \quad c \quad \hat{=} \quad |c\rangle = \hat{A} |b\rangle.$$

Wegen des Superpositionsprinzips muß \hat{A} ein linearer Operator sein:

$$\hat{A} (\beta_1 |b_1\rangle + \beta_2 |b_2\rangle) = \beta_1 \hat{A} |b_1\rangle + \beta_2 \hat{A} |b_2\rangle.$$

Lineare Abbildungen eines linearen Vektorraums lassen sich als Drehstreckungen, hier allerdings mit komplexen Faktoren, deuten.

Der Abbildung durch \hat{A} im ket-Raum entspricht im bra-Raum eine solche durch den adjungierten Operator \hat{A}^\dagger :

$$|c\rangle = \hat{A} |b\rangle \quad \longleftrightarrow \quad \langle c| = \langle b| \hat{A}^\dagger.$$

Daß \hat{A}^\dagger im allgemeinen verschieden von \hat{A} sein wird, erkennt man an dem Beispiel einer reinen Streckung um den Faktor α im ket-Raum:

$$|c\rangle = \alpha |b\rangle \quad \rightarrow \quad \langle c| = \alpha^* \langle b| .$$

Der Streckungsfaktor im bra-Raum hat also zwar den gleichen Betrag, aber die entgegengesetzte Phase wie der im ket-Raum.

Man kann daneben auch eine direkte Wirkung von \hat{A} im bra-Raum definieren, indem man fordert, daß stets

$$\langle b|(\hat{A}|c\rangle) = (\langle b|\hat{A})|c\rangle = \langle b|\hat{A}|c\rangle$$

sein soll. Falls der Operator \hat{H} mit seinem Adjungierten übereinstimmt:

$$\hat{H}^\dagger = \hat{H} ,$$

nennt man ihn selbstadjungiert oder hermitesch. Wegen der Hermitezität des Skalarprodukts:

$$\langle a|c\rangle = \langle c|a\rangle^*$$

gilt für beliebige Operatoren

$$\langle a|\hat{A}|b\rangle = \langle b|\hat{A}^\dagger|a\rangle^* .$$

Für hermitesche Operatoren wird daraus

$$\langle a|\hat{H}|b\rangle = \langle b|\hat{H}|a\rangle^* .$$

In einer gegebenen Basis $|b_1\rangle, |b_2\rangle, \dots$ des ket-Raums wird ein Operator \hat{F} durch eine Matrix \tilde{F} dargestellt:

$$|c\rangle = \hat{F}|a\rangle \quad \rightarrow \quad \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & \cdots \\ F_{21} & F_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} ,$$

dabei werden die Matrixelemente definiert durch

$$F_{ik} = \langle b_i|\hat{F}|b_k\rangle .$$

In der dazu adjungierten Basis $\langle b_1|, \langle b_2|, \dots$ des bra-Raums gilt entsprechend

$$\langle c| = \langle a|\hat{F}^\dagger \quad \rightarrow \quad (c_1^* \ c_2^* \ \dots) = (a_1^* \ a_2^* \ \dots) \begin{pmatrix} F_{11}^* & F_{21}^* & \cdots \\ F_{12}^* & F_{22}^* & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} .$$

Dem adjungierten Operator \hat{F}^\dagger entspricht also die adjungierte Matrix \tilde{F}^\dagger . Wenn die Determinante von \tilde{F} und die ihr gleiche von \tilde{F}^\dagger von Null verschieden sind, läßt sich die Abbildung umkehren, und der Operator \hat{F} hat ein Inverses \hat{F}^{-1} , das durch \tilde{F}^{-1} dargestellt wird.

Das ist nicht immer der Fall. Bei festem $|a\rangle$ und $|b\rangle$ ist durch

$$|y\rangle = \langle b|x\rangle |a\rangle$$

eine lineare Abbildung definiert, die jedem $|x\rangle$ ein $|y\rangle$ zuordnet, das ein Vielfaches von $|a\rangle$ ist (Projektion auf die Richtung von $|a\rangle$). Schreibt man diese Beziehung analog zur Definition des dyadischen Produkts zweier gewöhnlicher Vektoren als

$$|y\rangle = |a\rangle \langle b|x\rangle = (|a\rangle \langle b|)|x\rangle ,$$

so stellt der Ausdruck in Klammern offenbar einen Operator dar:

$$|y\rangle = \hat{F} |x\rangle \quad , \quad \hat{F} = |a\rangle\langle b| .$$

In einer gegebenen Basis $|b_i\rangle$ wird dieses Produkt aus ket- und bra-Vektor dargestellt durch

$$|a\rangle\langle b| \hat{=} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \end{pmatrix} (b_1^* \ b_2^* \ \dots) = \begin{pmatrix} a_1 b_1^* & a_1 b_2^* & \dots \\ a_2 b_1^* & a_2 b_2^* & \dots \\ \vdots & \vdots & \end{pmatrix} ,$$

also, wie zu erwarten, durch eine Matrix. Außer im Fall eines eindimensionalen Zustandsraumes hat \hat{F} kein Inverses, und die Determinante dieser Matrix verschwindet. Speziell für $b = a$ bezeichnet man diesen Operator als Projektor:

$$\hat{P}_a = |a\rangle\langle a| ,$$

denn seine Anwendung auf einen beliebigen Zustandsvektor $|x\rangle$ führt zu

$$\hat{P}_a |x\rangle = \langle a|x\rangle |a\rangle .$$

Die Entwicklung eines ket-Vektors $|a\rangle$ in einer Basis $|b_i\rangle$ läßt sich in der folgenden Weise umschreiben:

$$\begin{aligned} |a\rangle &= \sum_i a_i |b_i\rangle = \sum_i \langle b_i|a\rangle |b_i\rangle = \sum_i |b_i\rangle \langle b_i|a\rangle \\ &= \left(\sum_i |b_i\rangle \langle b_i| \right) |a\rangle . \end{aligned}$$

Da diese Beziehung für beliebige $|a\rangle$ gilt, folgt

$$\sum_i |b_i\rangle \langle b_i| = \hat{1} .$$

Dabei ist $\hat{1}$ der Einheitsoperator, der jeden Zustandsvektor auf sich selbst abbildet. Er wird in jeder Basis durch die Einheitsmatrix $\hat{1}$ dargestellt. Die obige Beziehung wird als Vollständigkeitsrelation ("closure relation") für die Basis der $|b_i\rangle$ bezeichnet.

Durch eine nicht-singuläre Transformation \hat{U} kann man von der orthonormierten Basis $|b_i\rangle$ zu einer anderen $|a_i\rangle$ übergehen, also die Darstellung wechseln. Mit \hat{U} gegeben durch

$$\hat{U} = \sum_i |a_i\rangle \langle b_i|$$

erhält man die gewünschte Abbildung:

$$\hat{U} |b_k\rangle = \sum_i |a_i\rangle \langle b_i|b_k\rangle = \sum_i \delta_{ik} |a_i\rangle = |a_k\rangle .$$

Der Operator \hat{U} ist unitär:

$$\hat{U}^\dagger \hat{U} = \sum_{i,k} |b_k\rangle \langle a_k|a_i\rangle \langle b_i| = \sum_i |b_i\rangle \langle b_i| = \hat{1}$$

und wird in einer Basis durch eine unitäre Matrix \tilde{U} dargestellt:

$$\tilde{U}^\dagger \tilde{U} = \tilde{1} \quad \rightarrow \quad \tilde{U}^\dagger = \tilde{U}^{-1} .$$

Bei einer unitären Transformation bleibt das Skalarprodukt zweier beliebiger Zustandsvektoren $|c\rangle$ und $|d\rangle$ erhalten:

$$|\bar{c}\rangle = \hat{U} |c\rangle \quad , \quad |\bar{d}\rangle = \hat{U} |d\rangle \quad \rightarrow \quad \langle \bar{c} | \bar{d} \rangle = \langle c | \hat{U}^\dagger \hat{U} |d\rangle = \langle c | d \rangle .$$

Unitäre Transformationen stellen also Drehungen des Hilbert-Raumes dar. Dabei ändern sich die Komponenten von Vektoren und Matrizen. Aus der Darstellung des Zustandsvektors $|c\rangle$ in den beiden Basissystemen:

$$|c\rangle = \sum_i c_i^{(a)} |a_i\rangle = \sum_k c_k^{(b)} |b_k\rangle$$

ergibt sich nach der Ersetzung der $|b_i\rangle$ durch die $|a_i\rangle$ durch Vergleich

$$c_i^{(a)} = \sum_k U_{ik}^\dagger c_k^{(b)} ,$$

oder mit Hilfe der Spaltenvektoren $\tilde{c}^{(a)}$ und $\tilde{c}^{(b)}$ geschrieben

$$\tilde{c}^{(a)} = \tilde{U}^\dagger \tilde{c}^{(b)} .$$

Auf die gleiche Weise folgt für die Matrix des Operators \hat{F} die Ähnlichkeitstransformation (“similarity transformation”)

$$\tilde{F}^{(a)} = \tilde{U}^\dagger \tilde{F}^{(b)} \tilde{U}$$

und eine entsprechende Beziehung für die Zeilenvektoren als Darstellungen von $\langle c|$.

Die linearen Operatoren bilden ihrerseits einen linearen Vektorraum, denn für Linearkombinationen gilt

$$(\alpha \hat{A} + \beta \hat{B}) |c\rangle = \alpha \hat{A} |c\rangle + \beta \hat{B} |c\rangle ,$$

und es existiert ein Nulloperator $\hat{0}$:

$$\hat{0} |c\rangle = |0\rangle ,$$

der in einer Basis durch die Nullmatrix $\tilde{0}$ dargestellt wird. Zusätzlich ist aber auch ein Produkt von Operatoren definiert:

$$(\hat{A}\hat{B}) |c\rangle = \hat{A}(\hat{B} |c\rangle) .$$

Es ist assoziativ:

$$\hat{A}(\hat{B}\hat{C}) = (\hat{A}\hat{B})\hat{C} ,$$

aber im allgemeinen nicht kommutativ:

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A} .$$

In einer Basis wird es dargestellt durch das ebenfalls assoziative, aber nicht-kommutative Matrizenprodukt. Bezüglich ihres Produkts bilden die linearen Operatoren keine Gruppe. Es gibt zwar ein neutrales Element, den Einheitsoperator $\hat{1}$, der in einer Basis durch die Einheitsmatrix $\tilde{1}$ dargestellt wird, aber zu singulären Operatoren, bei denen also die Determinante der Darstellungsmatrix verschwindet, kein Inverses. Dazu gehören insbesondere Die Projektoren \hat{P}_a . Für sie gilt

$$\hat{P}_a^2 = \hat{P}_a \hat{P}_a = |a\rangle \langle a| a \rangle \langle a| = |a\rangle \langle a| = \hat{P}_a$$

und durch Fortsetzung dieser Schlußweise

$$\hat{P}^n = \hat{P} \quad , \quad n \geq 1 .$$

Sie sind also idempotent. Weiter ist in einer orthonormierten Basis $|b_i\rangle$

$$\hat{P}_{b_i} \hat{P}_{b_k} = \delta_{ik} \hat{P}_{b_i} ,$$

ihr Produkt ist also kommutativ.

Für nicht-vertauschbare Operatoren gilt dagegen

$$\hat{A}\hat{B}|\psi\rangle \neq \hat{B}\hat{A}|\psi\rangle \quad \rightarrow \quad (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})|\psi\rangle \neq |0\rangle .$$

Der Kommutator von zwei Operatoren \hat{A} und \hat{B} ist definiert durch

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

und verschwindet für vertauschbare Operatoren. Auch bei nicht-kommutierenden Operatoren kann allerdings für spezielle Zustandsvektoren $|\psi\rangle_s$ gelten:

$$[\hat{A}, \hat{B}]|\psi\rangle_s = |0\rangle .$$

Der Kommutator ist bezüglich beider Argumente distributiv:

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \beta_1 \hat{B}_1 + \beta_2 \hat{B}_2] &= \beta_1 [\hat{A}, \hat{B}_1] + \beta_2 [\hat{A}, \hat{B}_2] \\ [\alpha_1 \hat{A}_1 + \alpha_2 \hat{A}_2, \hat{B}] &= \alpha_1 [\hat{A}_1, \hat{B}] + \alpha_2 [\hat{A}_2, \hat{B}] . \end{aligned}$$

Für Operatoren \hat{A}, \hat{B} , die miteinander verträglich Meßprozesse beschreiben, muß gelten

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{0}$$

Speziell kommutiert jeder Operator mit Potenzen von sich selbst:

$$[\hat{A}, \hat{A}^n] = \hat{0}$$

und ebenso mit jeder analytischen Funktion von sich selbst:

$$f(\hat{A}) = \sum_k \alpha_k \hat{A}^k \quad \rightarrow \quad [\hat{A}, f(\hat{A})] = \hat{0} .$$

Ein wichtiges Beispiel ist

$$e^{i\hat{A}} = \hat{1} + \frac{i}{1!} \hat{A}^1 - \frac{1}{2!} \hat{A}^2 - \frac{i}{3!} \hat{A}^3 + \dots .$$

Eigenwerte und Eigenvektoren

In der Regel wird der Zustand eines quantenmechanischen Systems durch einen Meßprozeß verändert. Ein dabei angezeigter Meßwert läßt sich dann nicht eindeutig einem bestimmten Zustand zuordnen, und eine erneute Messung wird im allgemeinen andere Meßwerte ergeben. Wenn aber der Zustandsvektor $|a\rangle$ ein Eigenvektor des Operators \hat{A} ist:

$$\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle ,$$

ist diese Zuordnung eindeutig, und wiederholte Messungen ergeben stets wieder den Meßwert a . In diesem Fall besitzt das System in diesem Zustand die Eigenschaft A .

Im allgemeinen Fall hat der Operator \hat{A} ein Spektrum von abzählbar-unendlich vielen Eigenwerten a_1, a_2, \dots . Zum Eigenwert a_i können mehrere linear unabhängige Eigenvektoren $|a_{i1}\rangle, |a_{i2}\rangle, \dots, |a_{ig_i}\rangle$ gehören, man nennt ihn dann g_i -fach entartet ("degenerate"). Da jede Linearkombination dieser Eigenvektoren ebenfalls ein Eigenvektor zum Eigenwert a_i ist:

$$\hat{A}(\alpha_1 |a_{i1}\rangle + \dots + \alpha_{g_i} |a_{ig_i}\rangle) = a_i(\alpha_1 |a_{i1}\rangle + \dots + \alpha_{g_i} |a_{ig_i}\rangle),$$

spannen sie einen g_i -dimensionalen Unterraum des Zustandsraums auf. Sie sind nicht notwendig zueinander orthogonal, aus ihnen kann aber mit Hilfe des Schmidt-Verfahrens eine orthonormierte Basis dieses Unterraums gebildet werden.

Für hermitesche Operatoren ($\hat{A}^+ = \hat{A}$) gilt allgemein

$$\langle a|\hat{A}|b\rangle = \langle b|\hat{A}|a\rangle^*,$$

daraus folgt für einen normierten Eigenvektor $|a\rangle$

$$\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle \quad \rightarrow \quad a = \langle a|\hat{A}|a\rangle = \langle a|\hat{A}|a\rangle^* = a^*,$$

die Eigenwerte eines hermiteschen Operators sind also reell. Da die Ergebnisse von Meßprozessen, die Meßwerte, reell sein müssen, lautet das

2. Postulat:

Den Observablen eines quantenmechanischen Systems werden lineare hermitesche Operatoren zugeordnet, die den Zustandsraum auf sich selbst abbilden.

Für Eigenvektoren hermitescher Operatoren, die zu verschiedenen Eigenwerten a_i und a_k gehören, gilt

$$\langle a_i|\hat{A}|a_k\rangle = a_k \langle a_i|a_k\rangle = a_i \langle a_i|a_k\rangle \quad \rightarrow \quad (a_i - a_k) \langle a_i|a_k\rangle = 0,$$

Sie sind also zueinander orthogonal. Die Gesamtheit der Eigenzustände einer Observablen A bildet daher eine Basis des Zustandsraums, die durch Anwendung des Schmidt-Verfahrens in den zu entarteten Eigenwerten gehörenden Unterräumen orthonormiert werden kann:

$$\langle a_{im}|a_{kn}\rangle = \delta_{ik}\delta_{mn} \quad , \quad \sum_{i,m} |a_{im}\rangle \langle a_{im}| = \hat{1}.$$

Mit ihrer Hilfe läßt sich der Operator \hat{A} , bei Verzicht auf die Angabe der Entartung ($m \hat{=} ik$), in expliziter Form schreiben. Da die Beziehung

$$\hat{A}|a_k\rangle = a_k|a_k\rangle = \left(\sum_i |a_i\rangle \langle a_i| a_i\right) |a_k\rangle$$

für alle Eigenvektoren $|a_k\rangle$ und damit für alle Zustandsvektoren gilt, folgt notwendig:

$$\hat{A} = \sum_i a_i |a_i\rangle \langle a_i| = \sum_i |a_i\rangle a_i \langle a_i|$$

(Spektraldarstellung des Operators \hat{A} aus seinen Eigenwerten und seinen Eigenvektoren). Mit den Eigenwerten und Eigenvektoren eines Operators \hat{A} sind auch zugleich die einer analytischen Funktion $f(\hat{A})$ gegeben:

$$\begin{aligned} f(\hat{A})|a_i\rangle &= \sum_k \alpha_k \hat{A}^k |a_i\rangle = \sum_k \alpha_k a_i^k |a_i\rangle = \left(\sum_k \alpha_k a_i^k\right) |a_i\rangle \\ &= f(a_i) |a_i\rangle. \end{aligned}$$

Ihre Eigenvektoren stimmen also mit denen von \hat{A} überein, ihre Eigenwerte sind die Funktionswerte der Eigenwerte von \hat{A} .

Für unitäre Transformationen und ihre Eigenvektoren folgt einerseits

$$\langle u | \hat{U}^\dagger \hat{U} | u \rangle = \langle u | \hat{1} | u \rangle = \langle u | u \rangle = 1 ,$$

andererseits durch Anwendung von \hat{U} nach rechts, von \hat{U}^\dagger nach links

$$\langle u | \hat{U}^\dagger \hat{U} | u \rangle = u u^* \langle u | u \rangle = |u|^2 .$$

Durch Vergleich ergibt sich für die Eigenwerte

$$|u|^2 = 1 \quad \rightarrow \quad u = e^{i\delta}$$

mit reellem δ . Sie sind also unimodulare Zahlen.

Zur Bestimmung der Eigenwerte a_i und Eigenvektoren $|a_i\rangle$ eines Operators \hat{A} geht man aus von der Darstellung der Definitionsgleichung

$$\hat{A} |a_i\rangle = a_i |a_i\rangle \quad \rightarrow \quad (\hat{A} - a_i \hat{1}) |a_i\rangle = |0\rangle$$

in einer gegebenen Basis $|b_i\rangle$:

$$\begin{pmatrix} (A_{11} - a_i) & A_{12} & \cdots \\ A_{21} & (A_{22} - a_i) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{i,1} \\ a_{i,2} \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} .$$

Es handelt sich um ein homogenes lineares Gleichungssystem zur Bestimmung der Komponenten $a_{i,k}$. Eine nicht-triviale Lösung ($|a_i\rangle \neq |0\rangle$) existiert nur, wenn seine Determinante verschwindet:

$$\begin{vmatrix} (A_{11} - a_i) & A_{12} & \cdots \\ A_{21} & (A_{22} - a_i) & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} = 0 .$$

Das ist eine Bestimmungsgleichung (Säkulargleichung, charakteristische Gleichung) für den Eigenwert a_i der Form

$$f(a_i) = 0 ,$$

dabei wird $f(a_i)$ als charakteristische Funktion bezeichnet. Falls die Dimension des Zustandsraums nicht endlich ist, handelt es sich bei der Säkulargleichung um eine transzendente Gleichung mit im allgemeinen unendlich vielen Lösungen. Bei endlicher Dimension n des Zustandsraums wird daraus ein Polynom n . Grades in a_i (charakteristisches Polynom). Nach dem Gaußschen Fundamentalsatz der Algebra gibt es n Wurzeln des Polynoms, die für hermitesche Operatoren \hat{A} zwar alle reell, aber nicht notwendig verschieden sind.

Für jeden Eigenwert a_i erhält man bei p_i -facher Entartung aus dem linearen Gleichungssystem p_i verschiedene Eigenvektoren $|a_{i1}\rangle, \dots, |a_{ip_i}\rangle$. Die Eigenvektoren $|a_{im}\rangle$ bilden dann ebenfalls eine Basis des Zustandsraums. In ihr ist die Matrix von \hat{A} diagonal; auf der Hauptdiagonale stehen die Eigenwerte a_i , und zwar jeder sooft, wie sein Entartungsgrad p_i angibt.

Ordnet man die Spaltenvektoren \tilde{a}_i , die $|a_i\rangle$ in der Basis der $|b_i\rangle$ darstellen, zu einer Matrix \tilde{U} an:

$$\tilde{U} = \begin{pmatrix} a_{1,1} & a_{2,1} & \cdots \\ a_{1,2} & a_{2,2} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} ,$$

so ist diese unitär und stellt in der Basis $|b_i\rangle$ die Abbildung

$$|a_i\rangle = \hat{U} |b_i\rangle$$

(Hauptachsentransformation) dar.

Für ein gegebenes System bildet die Gesamtheit der Eigenvektoren einer Observablen \hat{A} eine Basis des Zustandsraumes. Wenn keiner der Eigenwerte a_i entartet ist, werden die Zustände $|a_i\rangle$ durch eine einzige Eigenschaft beschrieben; das System hat also nur einen Freiheitsgrad ($s = 1$). Ist dagegen der Eigenwert a_i g_i -fach entartet, so müssen die zu ihm gehörigen verschiedenen Eigenvektoren $|a_{i1}\rangle, \dots, |a_{ig_i}\rangle$ sich in mindestens einer weiteren meßbaren Eigenschaft, zum Beispiel der mit \hat{A} gleichzeitig meßbaren Observablen \hat{B} , unterscheiden. Die Zahl der Freiheitsgrade muß also ($s \geq 2$) sein.

Allgemein gilt in der Basis aus Eigenvektoren von \hat{A}

$$\begin{aligned} \langle a_{im} | \hat{A} \hat{B} | a_{kn} \rangle &= a_i \langle a_{im} | \hat{B} | a_{kn} \rangle \\ \langle a_{im} | \hat{B} \hat{A} | a_{kn} \rangle &= a_k \langle a_{im} | \hat{B} | a_{kn} \rangle . \end{aligned}$$

Falls \hat{A} und \hat{B} kommutieren ($\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}$), folgt daraus

$$(a_i - a_k) \langle a_{im} | \hat{B} | a_{kn} \rangle = 0$$

und damit das wichtige Lemma (Hilfssatz):

Eine Observable \hat{B} , die mit einer Observablen \hat{A} kommutiert, hat von Null verschiedene Matrixelemente nur zwischen solchen Eigenzuständen von \hat{A} , die zum gleichen Eigenwert gehören.

In einer Basis, die von den Eigenvektoren $|a_{ik}\rangle$ vom \hat{A} gebildet wird, hat die Matrix, die \hat{B} darstellt, daher die Gestalt

$$\tilde{B} = \begin{pmatrix} \tilde{B}^{(1)} & \tilde{0} & \tilde{0} & \dots \\ \tilde{0} & \tilde{B}^{(2)} & \tilde{0} & \dots \\ \tilde{0} & \tilde{0} & \tilde{B}^{(3)} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} .$$

\hat{B} bildet also den zu a_i gehörenden Unterraum auf sich selbst ab:

$$\hat{B} |a_{im}\rangle = \sum_n \alpha_{in} |a_{in}\rangle$$

und wird darin durch die (hermitesche) Matrix $\tilde{B}^{(i)}$ dargestellt. Diese kann durch einen unitären Transformation der Basis $|a_{im}\rangle$ diagonalisiert werden; dabei erhält man die Eigenwerte b_k und eine neue Basis des Unterraumes, die aus gemeinsamen Eigenvektoren von \hat{A} und \hat{B} besteht:

$$|a_i b_k\rangle = \sum_m \beta_{im} |a_{im}\rangle ,$$

für deren Mitglieder also gilt

$$\hat{A} |a_i b_k\rangle = a_i |a_i b_k\rangle \quad , \quad \hat{B} |a_i b_k\rangle = b_k |a_i b_k\rangle .$$

Führt man dieses Verfahren für alle a_i durch, so ergibt sich eine Basis des gesamten Zustandsraumes aus gemeinsamen Eigenvektoren von \hat{A} und \hat{B} , die durch Paare von Eigenwerten (a_i, b_k) gekennzeichnet sind. Die ursprüngliche Entartung wird dadurch, zumindest

bei Systemen mit zwei Freiheitsgraden, aufgehoben. Für Systeme mit mehr als zwei Freiheitsgraden bleibt sie teilweise bestehen und erfordert auf die gleiche Weise die Einführung weiterer Observablen \hat{C}, \hat{D}, \dots

Im allgemeinen Fall eines Systems mit s Freiheitsgraden kommt man so zu einem Satz von mindestens s unabhängigen Observablen $\hat{Q}_1, \hat{Q}_2, \dots, \hat{Q}_s$ mit $[\hat{Q}_i, \hat{Q}_k] = \hat{0}$, deren gemeinsame Eigenvektoren $|q_{1,i} q_{2,j} \dots q_{s,m}\rangle$ eine Basis des Zustandsraums bilden, wobei zu jedem n -tupel $(q_{1,i} q_{2,j} \dots q_{s,m})$ nur ein Eigenzustand gehört. Er wird als vollständiger Satz kommutierender Observablen ("complete set of commuting observables", C.S.C.O.) bezeichnet. Die Auswahl eines bestimmten C.S.C.O. bedeutet zugleich die einer bestimmten Basis und damit die einer bestimmten Darstellung.

Der Medienphilosoph Paul Virilio, ein prominenter Vertreter der Postmoderne, hält die Definition des C.S.C.O. für eine wesentliche Aussage der Relativitätstheorie (!) und kommt zu erstaunlichen Erkenntnissen:

„Bezüglich der Logik der Partikel bemerkte ein Physiker: ‘Eine Darstellung ist bestimmt durch eine vollständige Einheit meßbarer, kommutierender Größen.’ [G.Cohen-Tannoudji und M.Spiro, *La matière-espace-temps*, Paris 1986.] Die makroskopische Logik der Techniken der ECHTZEIT dieser plötzlichen ‘teletopischen Kommunikation’, die das bisher durch und durch ‘topische’ Wesen der menschlichen Stadt ergänzt und vollendet, läßt sich nicht besser beschreiben.“ (P.Virilio, *La vitesse de libération*, Paris 1995.)

c) Meßprozesse

Wenn ein System in einem gegebenen Zustand $|c\rangle$ die Eigenschaft A besitzt, dieser also einer der Eigenzustände $|a_i\rangle$ des Operators \hat{A} ist, wird er durch einen Meßprozeß nicht verändert, und der Eigenwert a_i ist der Meßwert. Handelt es sich dagegen nicht um einen Eigenzustand, so sind in seiner Entwicklung nach den Eigenzuständen von \hat{A} :

$$|c\rangle = \sum_i c_i |a_i\rangle = \sum_i \langle a_i | c \rangle |a_i\rangle$$

mindestens zwei der c_i zu verschiedenen Eigenwerten a_i von Null verschieden. Das Resultat des Meßprozesses wird dann durch die folgenden drei Postulate beschrieben:

3. Postulat:

Die einzig möglichen Meßergebnisse einer Observablen A sind die Eigenwerte des zugehörigen Operators \hat{A} .

4. Postulat:

Bei der Messung von \hat{A} im Zustand $|c\rangle$ ist die Wahrscheinlichkeit, den Eigenwert a_i zu erhalten, $p_i = |\langle a_i | c \rangle|^2$.

5. Postulat:

Wenn die Messung von A den Wert a_i ergeben hat, ist der Zustand des Systems unmittelbar nach der Messung der Eigenzustand $|a_i\rangle$.

Durch den Meßprozeß wird also der Ausgangszustand c zerstört („Kollaps der Wellenfunktion“) und es entsteht einer darin enthaltenen Eigenzustände a_i („Filterung“). Dieser Endzustand ist aber durch den Ausgangszustand nicht determiniert, sondern nur die Wahrscheinlichkeit p_i seines Auftretens („statistische Kausalität“). Bei der Wiederholung

der Messung an einer Vielzahl von Systemen, die sich im gleichen Zustand c befinden (Ensemble), ist der Mittelwert

$$\begin{aligned}\langle A \rangle &= \sum_i p_i a_i = \sum_i a_i |\langle a_i | c \rangle|^2 = \sum_i a_i \langle c | a_i \rangle \langle a_i | c \rangle \\ &= \langle c | \left(\sum_i | a_i \rangle a_i \langle a_i | \right) | c \rangle = \langle c | \hat{A} | c \rangle\end{aligned}$$

und wird als Erwartungswert ("expectation value") bezeichnet. Falls c dagegen ein Eigenzustand a_i ist, ergibt sich erwartungsgemäß

$$\langle A \rangle = \langle a_i | \hat{A} | a_i \rangle = a_i .$$

Die Nichtdeterminiertheit des Meßergebnisses und der Einfluß der Beobachtung auf den Zustand des Systems unterscheiden die Quantenmechanik tiefgreifend von der klassischen Physik und haben zu teilweise gewagten metaphysikalisch-philosophischen Interpretationen („Schrödingers Katze“) geführt.

d) Schrödinger-Gleichung

Außerhalb von Meßprozessen kommt es, wie in der klassischen Physik, zu einer zeitlichen Entwicklung des Systemzustandes durch Wechselwirkungen im System selbst und mit seiner Umgebung. Nach dem Kausalitätsprinzip legt der Zustand des Systems zum Zeitpunkt t_0 den zum späteren Zeitpunkt t eindeutig fest, es gilt also:

$$|\Psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle .$$

Wegen des Superpositionsprinzips ist \hat{U} ein linearer Operator und außerdem unitär, da die Normierung des Zustands erhalten bleiben muß. Er wird als Entwicklungsoperator bezeichnet und hat die folgenden Eigenschaften:

$$\begin{aligned}\hat{U}(t_2, t_0) &= \hat{U}(t_2, t_1) \hat{U}(t_1, t_0) \\ \hat{U}(t_0, t_0) &= \hat{1} \\ \hat{U}(t_1, t_2) &= \hat{U}^{-1}(t_2, t_1) .\end{aligned}$$

Aus der obigen Gleichung folgt durch Ableitung nach t

$$\frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle = \frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0) |\Psi(t)\rangle$$

Das letzte Operatorprodukt ist aber unabhängig von t_0 :

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \hat{U}(t, t_0) \hat{U}^\dagger(t, t_0) &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\hat{U}(t + \Delta t, t_0) - \hat{U}(t, t_0)}{\Delta t} \hat{U}^\dagger(t, t_0) \\ &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\hat{U}(t + \Delta t, t) - \hat{U}(t, t)}{\Delta t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t) .\end{aligned}$$

Der Operator \hat{H} ist hermitesch, denn einerseits gilt

$$\hat{H} = i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U} \hat{U}^\dagger \quad \rightarrow \quad \hat{H}^\dagger = -i\hbar \hat{U} \frac{d}{dt} \hat{U}^\dagger ,$$

andererseits folgt aus $\hat{U} \hat{U}^\dagger = \hat{1}$:

$$\frac{d}{dt} \hat{U} \hat{U}^\dagger + \hat{U} \frac{d}{dt} \hat{U}^\dagger = \hat{0} .$$

Damit ergibt sich die für die zeitliche Entwicklung von $|\Psi(t)\rangle$ die (zeitabhängige) Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\Psi(t)\rangle$$

und daraus für den Zeitentwicklungsoperator

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t_0) .$$

Falls \hat{H} nicht explizit von der Zeit t abhängt, läßt sich die letzte Gleichung direkt integrieren:

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} (t-t_0)} .$$

Die physikalische Bedeutung der Observablen H ergibt sich durch Vergleich mit der klassischen Mechanik, in die die Quantenmechanik bei makroskopischen Systemen übergeht (Korrespondenzprinzip). Der Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}(t_2, t_1)$ bewirkt eine Translation um $t_2 - t_1$ in der Zeitskala, er überführt den Zustand zum Zeitpunkt t_1 in den Zustand zum Zeitpunkt t_2 . Das gleiche leistet in der klassischen Mechanik eine infinitesimale kanonische Transformation mit der Hamilton-Funktion H als Erzeugender. Falls H nicht explizit von der Zeit abhängt, stellt es die Gesamtenergie dar. In der Quantenmechanik gehört entsprechend der Operator \hat{H} zur Observablen Gesamtenergie.

Bei der zeitlichen Entwicklung des Systems ändern sich mit seinem Zustand Ψ auch die zugehörigen Erwartungswerte $\langle A \rangle$ einer Observablen A :

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{d}{dt} \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \left(\frac{d}{dt} \langle \Psi | \right) \hat{A} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{A} \left(\frac{d}{dt} | \Psi \rangle \right) .$$

Für die Änderung des Zustandes folgt aus der Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d}{dt} | \Psi \rangle = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} | \Psi \rangle \quad \rightarrow \quad \frac{d}{dt} \langle \Psi | = +\frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hat{H} .$$

Damit erhält man durch Einsetzen

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A \rangle &= \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hat{H} \hat{A} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \Psi \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hat{A} \hat{H} | \Psi \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | [\hat{H}, \hat{A}] | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \Psi \rangle . \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis entspricht völlig dem in der klassischen Mechanik, wenn man Erwartungs- und Meßwert identifiziert:

$$\frac{dA}{dt} = [H, A]_{PB} + \frac{\partial A}{\partial t} .$$

Zwischen Kommutatoren und Poisson-Klammern besteht dabei die Entsprechung

$$[\hat{A}, \hat{B}] \hat{=} i\hbar [A, B]_{PB} .$$

Sie gestattet es, viele Ergebnisse der klassischen Mechanik direkt in die Quantenmechanik zu übertragen.

Klassisch kann man ein System beschreiben durch einen Satz von generalisierten Koordinaten Q_1, \dots, Q_s mit

$$[Q_i, Q_k]_{PB} = 0 .$$

Quantenmechanisch entspricht ihm ein C.S.C.O. von $\hat{Q}_1, \dots, \hat{Q}_s$ mit

$$[\hat{Q}_i, \hat{Q}_k] = \hat{0} .$$

Die zu den Q_i kanonisch-konjugierten generalisierten Impulse P_i können ebenfalls zur Beschreibung des Systems verwendet werden, da die Rollen von Koordinaten- und Impulsvariablen vertauschbar sind. Entsprechend stellt in der Quantenmechanik der zugehörige Satz von Observablen $\hat{P}_1, \dots, \hat{P}_s$ ebenfalls einen C.S.C.O. mit

$$[\hat{P}_i, \hat{P}_k] = \hat{0} .$$

dar. Zwischen den kanonisch-konjugierten Variablensätzen bestehen die Beziehungen

$$[Q_i, P_k]_{PB} = \delta_{ik} ,$$

denen in der Quantenmechanik die Kommutator-Relation

$$[\hat{Q}_i, \hat{P}_k] = i\hbar \delta_{ik} \hat{1}$$

(Heisenbergsche Vertauschungsregel) entspricht. Zwei kanonisch-konjugierte Observable sind also nie gleichzeitig scharf meßbar (Vergleich: „Wetterhäuschen“). Definiert man für zwei beliebige Observable \hat{A} und \hat{B} den Operator \hat{C} durch

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C} ,$$

so ist \hat{C} hermitesch und nimmt für kanonisch-konjugierte \hat{A}, \hat{B} den Wert $\hbar \hat{1}$ an.

Auch wenn der Zustand Ψ für die Observablen A und B kein Eigenzustand ist, sind ihre Erwartungswerte als Mittelwerte über ein Ensemble wohldefiniert:

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle \quad , \quad \langle B \rangle = \langle \Psi | \hat{B} | \Psi \rangle$$

und ebenso die Schwankungen ΔA und ΔB :

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2 &= \langle \Psi | (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 | \Psi \rangle = \langle (\delta A)^2 \rangle \\ (\Delta B)^2 &= \langle \Psi | (\hat{B} - \langle B \rangle)^2 | \Psi \rangle = \langle (\delta B)^2 \rangle , \end{aligned}$$

dabei sind die Operatoren $\delta \hat{A}$ und $\delta \hat{B}$ definiert durch

$$\delta \hat{A} = \hat{A} - \langle A \rangle \quad , \quad \delta \hat{B} = \hat{B} - \langle B \rangle .$$

Für Observablen A und B sind \hat{A} und \hat{B} hermitesch und somit $\langle A \rangle$ und $\langle B \rangle$ reell. Daher sind $\delta \hat{A}$ und $\delta \hat{B}$ gleichfalls hermitesch:

$$\delta \hat{A}^\dagger = \delta \hat{A} \quad , \quad \delta \hat{B}^\dagger = \delta \hat{B} ,$$

und für ihren Kommutator ergibt sich

$$[\delta \hat{A}, \delta \hat{B}] = [\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C} .$$

Für zwei beliebige (nicht-normierte) Elemente $|f\rangle$ und $|g\rangle$ des Zustandsraumes gilt die Schwarzsche Ungleichung

$$\langle f | f \rangle \langle g | g \rangle \geq |\langle f | g \rangle|^2$$

Diese Ungleichung gilt in jedem linearen Vektorraum mit positiv-definiter Metrik. Zerlegt man $|f\rangle$ in einen zu $|g\rangle$ parallelen und orthogonalen Anteil:

$$|f\rangle = \alpha |g\rangle + \beta |h\rangle \quad , \quad \langle g|h\rangle = 0 \quad , \quad \langle h|h\rangle = 1 \quad ,$$

so folgt daraus für die Koeffizienten α und β

$$\alpha = \frac{\langle g|f\rangle}{\langle g|g\rangle} \quad , \quad \beta = \langle h|f\rangle$$

und damit als Normquadrat von $|f\rangle$

$$\langle f|f\rangle = \frac{\langle g|f\rangle\langle f|g\rangle}{\langle g|g\rangle} + \langle h|f\rangle\langle f|h\rangle \quad .$$

Wegen $\langle h|f\rangle\langle f|h\rangle = |\langle h|f\rangle|^2 \geq 0$ ergibt sich daraus die Behauptung.

Die Anwendung auf $|f\rangle = \delta\hat{A}|\Psi\rangle$ und $|g\rangle = \delta\hat{B}|\Psi\rangle$ führt zu

$$\langle\Psi|\delta\hat{A}^\dagger\delta\hat{A}|\Psi\rangle\langle\Psi|\delta\hat{B}^\dagger\delta\hat{B}|\Psi\rangle \geq |\langle\Psi|\delta\hat{A}^\dagger\delta\hat{B}|\Psi\rangle|^2 \quad \rightarrow \quad (\Delta A)^2(\Delta B)^2 \geq |\langle\delta A\delta B\rangle|^2 \quad .$$

Mit Hilfe der Zerlegung (\hat{F} und \hat{C} sind hermitesch)

$$\delta\hat{A}\delta\hat{B} = \frac{1}{2}(\delta\hat{A}\delta\hat{B} + \delta\hat{B}\delta\hat{A}) + \frac{1}{2}(\delta\hat{A}\delta\hat{B} - \delta\hat{B}\delta\hat{A}) = \frac{1}{2}\hat{F} + \frac{i}{2}\hat{C}$$

folgt daraus die Abschätzung

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2(\Delta B)^2 &\geq \frac{1}{4}\langle\hat{F}\rangle^2 + \frac{1}{4}\langle\hat{C}\rangle^2 \geq \frac{1}{4}\langle\hat{C}\rangle^2 \\ \rightarrow \quad \Delta A\Delta B &\geq \frac{1}{2}|\langle\hat{C}\rangle| \quad . \end{aligned}$$

Falls die Observablen A und B kanonisch-konjugiert sind ($A \hat{=} Q, B \hat{=} P$), ergibt sich daraus die Heisenbergsche Unschärferelation

$$\Delta Q\Delta P \geq \frac{\hbar}{2} \quad .$$

Wegen der Kleinheit von \hbar ist diese Unschärfe für makroskopische Systeme verschwindend klein.

KAPITEL 2: ORTSDARSTELLUNG UND WELLENFUNKTIONEN

Die konkrete Gestalt der Observablen läßt sich nur für ein bekanntes System angeben, ebenso wie in der klassischen Mechanik die Lagrange-Funktion. Für quantenmechanische Systeme kann man dabei häufig, wie bei der Schrödinger-Gleichung und den Kommutatoren, die Analogie zu einem makroskopischen System benutzen, doch gibt es auch Observablen, zum Beispiel den Spin eines Teilchens, die kein Gegenstück in der klassischen Mechanik haben und daher ein anderes Vorgehen erfordern.

Makroskopische Systeme lassen sich aus Massenpunkten aufbauen, deshalb wird hier zunächst ein System betrachtet, das das quantenmechanische Analogon eines Massenpunktes ist, der sich in einem Potentialfeld bewegt. Es hat drei Freiheitsgrade ($s = 3$), und eine fundamentale Observable ist der Ortsvektor \mathbf{r} . Wegen der Isotropie des Raumes beschränken wir uns zunächst auf den Sonderfall einer eindimensionalen Bewegung ($s = 1$), die Erweiterung auf drei Dimensionen bereitet keine besonderen Schwierigkeiten.

a) Zustände

Der x -Koordinate eines Massenpunktes sei der Operator \hat{X} mit den Eigenwerten x_0 und den Eigenvektoren $|x_0\rangle$ zugeordnet. Sie sind definiert durch

$$\hat{X} |x_0\rangle = x_0 |x_0\rangle .$$

Wegen der Homogenität des Raumes sind alle Meßwerte $-\infty \leq x_0 \leq +\infty$ gleichwertig. Das Eigenwertspektrum ist also nicht mehr abzählbar, sondern bildet ein Kontinuum. Das gleiche gilt dann auch für die Eigenvektoren, diese bilden also nicht mehr die Basis eines Hilbert-Raumes. In Wirklichkeit ist aber die Genauigkeit physikalischer Messungen grundsätzlich beschränkt. Es existiert also eine untere Grenze für den Meßfehler, und in dieser Hinsicht ist ein Kontinuum von Meßwerten von einem sehr engen Raster ununterscheidbar. Wir gehen daher zunächst von einer abzählbar-unendlichen Menge von Eigenwerten x_k von \hat{X} aus, die wieder wegen Homogenität des Raumes äquidistant sein müssen:

$$x_k = k \Delta \quad , \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad ,$$

und vollziehen dann den Grenzübergang $\Delta \rightarrow 0$.

Für das diskrete Eigenwertspektrum von \hat{X} , das wegen $s = 1$ notwendig nicht-entartet ist, bilden die zugehörigen Eigenvektoren $|x_k\rangle$ eine orthonormierte Basis:

$$\langle x_i | x_k \rangle = \delta_{ik} \quad ,$$

in der sich beliebige Zustände $|a\rangle$ durch ihre Komponenten a_k darstellen lassen:

$$|a\rangle = \sum_k a_k |x_k\rangle = \sum_k \langle x_k | a \rangle |x_k\rangle$$

(Ortsdarstellung). Speziell gilt für einen Orts-Eigenzustand $|x_i\rangle$ selbst

$$|x_i\rangle = \sum_k \delta_{ik} |x_k\rangle .$$

Bei einer Verfeinerung des Rasters um einen Faktor N auf $\bar{x}_n = n\bar{\Delta}$ mit $\bar{\Delta} = \Delta/N$ wird

$$a_k |x_k\rangle \approx \sum_{n=Nk}^{N(k+1)} \bar{a}_n |\bar{x}_n\rangle .$$

Daraus folgt $a_k/\Delta \approx \bar{a}_n/\bar{\Delta}$, dieses Verhältnis ist also unabhängig von N . Spaltet man daher von a_k einen Faktor Δ ab:

$$a_k = \Psi_a(x_k) \Delta ,$$

so gilt das auch für $\Psi_a(x_k)$. Man kann dann schreiben

$$|a\rangle = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \Psi_a(x_k) |x_k\rangle \Delta$$

und den Grenzübergang $\Delta \rightarrow 0$ zum Kontinuum vollziehen:

$$|a\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_a(x) |x\rangle dx .$$

Statt der Komponenten $a_k = \langle x_k|a\rangle$ erhält man auf diese Weise eine Komponentendichte $\Psi_a(x) = \langle x|a\rangle$, die Wellenfunktion, die statt vom Index k beziehungsweise von x_k von der kontinuierlichen Variablen x abhängt.

Speziell für einen Basisvektor $|x_0\rangle$ gilt deshalb einerseits

$$|x_0\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_{x_0}(x) |x\rangle dx ,$$

andererseits ist aber wegen der Definition der δ -Funktion (siehe unten)

$$|x_0\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) |x\rangle dx .$$

Durch Vergleich folgt

$$\Psi_{x_0}(x) = \delta(x - x_0) .$$

Die Diracsche δ -Funktion ist keine Funktion im üblichen Sinne, sondern eine Distribution. Letztlich stellt sie eine Kurzschreibweise für einen Grenzwertprozeß dar, bei dem eine Integration und ein Grenzübergang vertauscht werden. Sie läßt sich formal darstellen als „Ableitung“ der Heaviside-Funktion (Einheitssprung) $\Theta(x)$:

$$\delta(x) = \frac{d\Theta(x)}{dx} , \quad \Theta(x) = \begin{cases} 1 : & x \geq 0 \\ 0 : & x < 0 \end{cases}$$

Daraus folgt unmittelbar durch partielle Integration

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0) .$$

Sie hat die folgenden einfachen Eigenschaften:

- 1) $\delta(-x) = \delta(x)$ (gerade Funktion)
- 2) $\delta(ax) = \delta(x)/|a|$
- 3) $x \delta(x) = 0$
- 4) $f(x) \delta(x - x_0) = f(x_0) \delta(x - x_0)$

und läßt sich auf mannigfache Weise als Grenzwert einer Funktionenfolge darstellen, zum Beispiel durch

$$\delta(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{\sin(x/\epsilon)}{x} .$$

Häufig benutzt wird auch die Beziehung

$$\delta(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} dx .$$

In der Ortsdarstellung folgt aus

$$|a\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle x|a\rangle |x\rangle dx = \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle \langle x| dx \right\} |a\rangle$$

die Vollständigkeitsrelation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle \langle x| dx = \hat{1} .$$

Wegen $\langle x|a\rangle = \langle a|x\rangle^*$ ergibt sich für die Darstellung eines bra-Vektors

$$\langle a| = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_a^*(x) \langle x| dx$$

und deshalb für das Skalarprodukt zweier beliebiger Zustandsvektoren

$$\begin{aligned} \langle a|b\rangle &= \langle a| \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_b(x) |x\rangle dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_b(x) \langle a|x\rangle dx \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_a^*(x) \Psi_b(x) dx \end{aligned}$$

Insbesondere gilt für zwei Basisvektoren $|x\rangle$ und $|\bar{x}\rangle$

$$\langle x|\bar{x}\rangle = \delta(x - \bar{x})$$

und für das Normquadrat eines Zustandsvektors

$$\langle a|a\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi_a(x)|^2 dx = 1 .$$

Daraus läßt sich die physikalische Bedeutung der Wellenfunktion $\Psi_a(x)$ entnehmen: Die Wahrscheinlichkeit, bei einer Ortsmessung das Teilchen im Intervall zwischen x und $x + dx$ anzutreffen (Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei x) ist $|\Psi_a(x)|^2 dx$. Diese Deutung ist allerdings nur möglich, wenn das Normquadrat endlich ist, was für Orts-Eigenvektoren gerade nicht gilt.

b) Observablen

In der diskreten Basis der $|x_k\rangle$ wird ein Operator \hat{F} durch eine Matrix \tilde{F} mit den Elementen

$$F_{ik} = \langle x_i | \hat{F} | x_k \rangle$$

dargestellt. Für die Abbildung

$$|b\rangle = \hat{F} |a\rangle$$

gilt in dieser Basis

$$\begin{aligned} b_i &= \langle x_i | b \rangle = \langle x_i | \hat{F} | a \rangle = \langle x_i | \hat{F} \left\{ \sum_k |x_k\rangle \langle x_k| \right\} | a \rangle \\ &= \sum_k \langle x_i | \hat{F} | x_k \rangle \langle x_k | a \rangle = \sum_k F_{ik} a_k . \end{aligned}$$

Beim Übergang zur kontinuierlichen Basis $|x\rangle$ wird aus dem Matrixelement mit zwei diskreten Indizes i und k eine Funktion von zwei kontinuierlichen Variablen x und \bar{x} :

$$\langle x_i | \hat{F} | x_k \rangle = F_{ik} \quad \rightarrow \quad \langle x | \hat{F} | \bar{x} \rangle = F(x, \bar{x}) ,$$

und die Abbildungsgleichung geht über in

$$\Psi_b(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x, \bar{x}) \Psi_a(\bar{x}) d\bar{x} .$$

Die rechte Seite stellt die Wirkung eines linearen Integraloperators mit dem Kern $F(x, \bar{x})$ auf die Wellenfunktion $\Psi_a(x)$ dar und kann durch die Wirkung eines linearen Operators \hat{f} ersetzt werden:

$$\Psi_b(x) = \hat{f} \Psi_a(x) .$$

Für normierbare Zustände $|a\rangle, |b\rangle$ sind die entsprechenden Wellenfunktionen $\Psi_a(x), \Psi_b(x)$ Elemente des Hilbertraumes L^2 der quadratintegrablen Funktionen, und in diesem wirkt \hat{f} als Bild von \hat{F} . Allgemein gilt

$$\begin{aligned} \hat{C} = \alpha \hat{A} + \beta \hat{B} &\quad \rightarrow \quad \hat{c} = \alpha \hat{a} + \beta \hat{b} \\ \hat{C} = \hat{A} \hat{B} &\quad \rightarrow \quad \hat{c} = \hat{a} \hat{b} . \end{aligned}$$

Die Metrik von L^2 wird gegeben durch das Skalarprodukt

$$(\Psi_a(x), \Psi_b(x)) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_a^*(x) \Psi_b(x) dx .$$

Damit ergibt sich für das Matrixelement eines Operators \hat{F} , ausgedrückt durch sein Bild \hat{f} in L^2

$$\langle a | \hat{F} | b \rangle = \langle a | (\hat{F} | b) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_a^*(x) [\hat{f} \Psi_b(x)] dx .$$

Der hermitesch-adjungierte Operator \hat{f}^\dagger als Bild von \hat{F}^\dagger ist definiert durch

$$\langle a | \hat{F} | b \rangle = \langle b | \hat{F}^\dagger | a \rangle^* = \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_b^*(x) [\hat{f}^\dagger \Psi_a(x)] dx \right\}^* = \int_{-\infty}^{+\infty} [\hat{f}^\dagger \Psi_a(x)]^* \Psi_b(x) dx .$$

Der adjungierte Operator \hat{f}^\dagger wird also definiert über eine Integralbeziehung, die für beliebige (quadratintegrale) Funktionen $\Psi_a(x)$ und $\Psi_b(x)$ gilt. Für die Hermitizität eines Operators \hat{f} folgt damit die Bedingung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_a^*(x) [\hat{f} \Psi_b(x)] dx = \int_{-\infty}^{+\infty} [\hat{f} \Psi_a(x)]^* \Psi_b(x) dx .$$

Ein Vorteil des Rechnens mit dem Operator \hat{f} im Raum der Wellenfunktionen liegt darin, daß die kontinuierliche Basis $|x\rangle$ nicht mehr explizit auftritt und daher keine Konvergenzprobleme entstehen.

Aus der Eigenwertgleichung des Ortsoperators \hat{X}

$$\hat{X} |x_0\rangle = x_0 |x_0\rangle$$

wird mit seinem Bild \hat{x} im Wellenfunktionsraum

$$\hat{x} \delta(x - x_0) = x_0 \delta(x - x_0) ,$$

oder mit der Eigenschaft 4 der δ -Funktion

$$\hat{x} \delta(x - x_0) = x \delta(x - x_0) .$$

Die Wirkung von \hat{x} auf eine Orts-Eigenfunktion besteht also in einer Multiplikation mit x (Multiplizieroperator). Für einen beliebigen Zustand

$$|a\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_a(\bar{x}) |\bar{x}\rangle d\bar{x} .$$

folgt daraus

$$|b\rangle = \hat{X} |a\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_a(\bar{x}) \hat{x} |\bar{x}\rangle d\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{x} \Psi_a(\bar{x}) |\bar{x}\rangle d\bar{x} .$$

Daraus wird durch Erweiterung mit $\langle x|$ von links

$$\langle x|b\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{x} \Psi_a(\bar{x}) \langle x|\bar{x}\rangle d\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{x} \Psi_a(\bar{x}) \delta(x - \bar{x}) d\bar{x}$$

und mit der Einführung der Wellenfunktion $\Psi_b(x) = \langle x|b\rangle$

$$\Psi_b(x) = \hat{x} \Psi_a(x) = x \Psi_a(x) .$$

Der potentiellen Energie $V(x)$ in der klassischen Mechanik entspricht in der Quantenmechanik der Operator $V(\hat{X})$ mit seinem Bild $V(\hat{x})$ im Wellenfunktionsraum. Dieser hat die gleichen Eigenfunktionen $\delta(x - x_0)$ wie \hat{x} , seine Eigenwerte sind $V(x_0)$:

$$V(\hat{x}) \delta(x - x_0) = V(x_0) \delta(x - x_0) = V(x) \delta(x - x_0) .$$

Es handelt sich also ebenfalls um einen Multiplizieroperator, für beliebige Wellenfunktionen $\Psi(x)$ folgt auf die gleiche Weise wie oben

$$V(\hat{x}) \Psi(x) = V(x) \Psi(x) .$$

Für das betrachtete System mit $s = 1$ stellt \hat{x} einen C.S.C.O. dar. Der zu \hat{x} kanonisch-konjugierte Operator \hat{p} genügt der Heisenbergsche Vertauschungsregel

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \hat{1} .$$

Durch diese Beziehung ist er aber – wie in der klassischen Mechanik – nicht eindeutig bestimmt, denn es gilt

$$[\hat{x}, \hat{p}] = [\hat{x}, \hat{p} + f(\hat{x})] = [\hat{x}, \hat{p}] ,$$

umgekehrt unterscheiden sich zwei solche Operatoren \hat{p} und \hat{p} nur um eine Funktion $f(\hat{x})$. Da der Operator

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

die Vertauschungsregel erfüllt, gilt also

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx} + f(\hat{x}) .$$

\hat{p} ist ein hermitescher Operator, denn

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_a^*(x) \hat{p} \Psi_b(x) dx &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_a^*(x) (-i\hbar) \frac{d}{dx} \Psi_b(x) dx \\ &= -i\hbar \left[\Psi_a(x)^* \Psi_b(x) \right]_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_b(x) (-i\hbar) \frac{d}{dx} \Psi_a^*(x) dx . \end{aligned}$$

Für normierbare $\Psi_a(x)$, $\Psi_b(x)$ verschwindet der erste Summand, der zweite läßt sich schreiben als

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [i\hbar \frac{d}{dx} \Psi_a^*(x)] \Psi_b(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} [(-i\hbar) \frac{d}{dx} \Psi_a(x)]^* \Psi_b(x) dx ,$$

wodurch die obige Bedingung erfüllt ist. Damit ist auch $\hat{p} = \hat{p} + f(\hat{x})$ hermitesch:

$$\hat{p}^\dagger = [\hat{p} + f(\hat{x})]^\dagger = \hat{p}^\dagger + f(\hat{x})^\dagger = \hat{p} + f(\hat{x}) = \hat{p} .$$

Beide Operatoren entsprechen also Observablen, und ihre Eigenzustände bilden jeweils eine Basis des Zustandsraumes. Man kann aber zeigen, daß die Basisvektoren dieser beiden Basissysteme sich nur um Phasenfaktoren unterscheiden, was auf Erwartungs- und Meßwerte ohne Einfluß ist. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann man deshalb setzen

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx} .$$

Im Raum der Wellenfunktionen ist der Impulsoperator also ein Differentialoperator. Seine Eigenwertgleichung

$$-i\hbar \frac{d}{dx} \Psi_{p_0}(x) = p_0 \Psi_{p_0}(x)$$

ist daher eine lineare gewöhnliche Differentialgleichung 1. Ordnung in x . Ihr allgemeines Integral lautet

$$\Psi_{p_0}(x) = A e^{\frac{i}{\hbar} p_0 x}$$

mit der Integrationskonstanten A . Offensichtlich ist jede reelle Zahl $-\infty < p_0 < +\infty$ ein Eigenwert von \hat{p} , diese bilden also, wie die von \hat{x} , ein Kontinuum. Die zugehörigen Eigenzustände sind ebenfalls nicht-normierbar:

$$\langle p_0 | p_0 \rangle = |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx \rightarrow \infty \quad (\text{für } A \neq 0) .$$

Man kann sie aber, analog zu denen von \hat{x} , festlegen durch die Forderung

$$\langle p | p_0 \rangle = \delta(p - p_0) .$$

Der Wellenvektor k ist definiert durch $p = \hbar k$. Wegen der Eigenschaft der δ -Funktion (siehe oben)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} dx = 2\pi \delta(k)$$

ergibt sich dann als Normierungskonstante

$$A = (2\pi\hbar)^{-1/2} .$$

Die Impuls-Eigenfunktionen haben also die Gestalt

$$\Psi_p(x) = \langle x | p \rangle = (2\pi\hbar)^{-1/2} e^{\frac{i}{\hbar} p x}$$

und bilden ein Kontinuum von Basisvektoren. In der zugehörigen Impulsdarstellung wird ein Zustand $|a\rangle$ dargestellt durch

$$\begin{aligned} \Phi_a(p) &= \langle p | a \rangle = \langle p | \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle \langle x| dx \right\} | a \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle p | x \rangle \langle x | a \rangle dx \\ &= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{i}{\hbar} xp} \Psi_a(x) dx . \end{aligned}$$

Einen solchen Zusammenhang zwischen zwei Funktionen $\Psi_a(x)$ und $\Phi_a(p)$ nennt man eine Integraltransformation, hier speziell eine Fourier-Transformation. Sie läßt sich auch umkehren:

$$\begin{aligned} \Psi_a(x) &= \langle x | a \rangle = \langle x | \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} |p\rangle \langle p| dp \right\} | a \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle x | p \rangle \langle p | a \rangle dp \\ &= (2\pi\hbar)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{i}{\hbar} px} \Phi_a(p) dp . \end{aligned}$$

$\Psi_a(x)$ und $\Phi_a(p)$ bilden ein Fourier-Paar.

In der klassischen Mechanik läßt sich jede dynamische Größe F durch die dynamischen Variablen x und p als $f(x, p)$ ausdrücken. Für ihr quantenmechanisches Gegenstück, die Observable \hat{F} , wird dann im Raum der Wellenfunktionen dargestellt durch $f(\hat{x}, \hat{p})$, wobei allerdings wegen der Vertauschungsregel die Hermitizität dieses Ausdrucks nicht gewährleistet ist. Im allgemeinen Fall muß man daher zuordnen

$$f(x, p) \rightarrow \frac{1}{2} [f(\hat{x}, \hat{p}) + f(\hat{x}, \hat{p})^\dagger] .$$

Auf diese Weise ergibt sich für den Operator der kinetischen Energie

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \hat{P}^2 .$$

Er hat also die gleichen Eigenvektoren $|p_0\rangle$ wie \hat{P} selbst, aber die Eigenwerte $p_0^2/2m$. In der Ortsdarstellung ist sein Bild im Wellenfunktionsraum

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} ,$$

also ein Differentialoperator 2. Ordnung. Seine Eigenfunktionen ergeben sich daher aus der Differentialgleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} = \frac{1}{2m} p_0^2 \Psi$$

mit dem allgemeinen Integral

$$\Psi(x) = A e^{+\frac{i}{\hbar} p_0 x} + B e^{-\frac{i}{\hbar} p_0 x} .$$

Seine Eigenwerte $p_0^2/2m = \hbar^2 k_0^2/2m$ bilden wieder ein Kontinuum, sind aber im Gegensatz zu denen von \hat{p} entartet, da die Zustandsvektoren $|+p_0\rangle$ und $|-p_0\rangle$ zum gleichen Eigenwert gehören.

Mit dem Operator $V(\hat{x})$ der potentiellen Energie wird der der Gesamtenergie entsprechende Hamiltonoperator \hat{H} im Wellenfunktionsraum dargestellt durch

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(\hat{x}) .$$

Falls die potentielle Energie nicht konstant ist, gilt

$$[\hat{T}, \hat{V}] \neq \hat{0} \quad \rightarrow \quad [\hat{H}, \hat{T}] \neq \hat{0} , \quad [\hat{H}, \hat{V}] \neq \hat{0} .$$

Zustände mit wohldefinierter Gesamtenergie haben in diesem Fall also weder eine kinetische noch eine potentielle Energie!

In der Impulsdarstellung ist \hat{p} ein Multiplizieroperator, für \hat{x} gilt

$$\hat{x} = +i\hbar \frac{d}{dp} .$$

Damit nimmt der Hamiltonoperator die Gestalt

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} p^2 + V(i\hbar \frac{d}{dp})$$

an. Die beiden Darstellungen von \hat{H} sind unsymmetrisch, da \hat{T} stets eine quadratische Funktion von \hat{p} ist, während \hat{V} eine beliebige Funktion von \hat{x} sein kann. In der Impulsdarstellung ist die Eigenwertgleichung von \hat{H} daher im allgemeinen (Ausnahmefall: harmonischer Oszillator) keine Differentialgleichung 2. Ordnung mehr. Das schränkt ihre Anwendbarkeit stark ein, sie wird deshalb hier nicht weiter benutzt.

Die Eigenwerte von \hat{H} hängen wesentlich von der potentiellen Energie $V(x)$ ab. Im Gegensatz zu \hat{X} und \hat{P} hat \hat{H} in vielen Fällen diskrete Eigenwerte E_n . Seine Eigenzustände $|E_n\rangle$ sind dann normierbar und bilden die Basis eines Hilbert-Raumes.

c) Schrödinger-Gleichung

Im Raum der Wellenfunktionen wird ein Zustand durch seine Wellenfunktion Ψ dargestellt. Da er sich in der Regel mit der Zeit ändert, hängt Ψ sowohl von x als auch von t ab. Die Schrödinger-Gleichung nimmt die Form

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

an, dabei ist \hat{H} das Bild des Hamiltonoperators in diesem Raum. Es handelt sich also um eine lineare partielle Differentialgleichung. Als Folge des Kausalitätsprinzips ist sie von 1. Ordnung in t . Aus $\Psi(x, t_0)$ folgt daher $\Psi(x, t)$ für beliebige t mit Hilfe des Zeitentwicklungsoperators:

$$\Psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t-t_0)} \Psi(x, t_0) .$$

Gleichzeitig ist die Schrödinger-Gleichung von 2. Ordnung in x . Wenn die potentielle Energie explizit von der Zeit abhängt, gilt das gleiche auch für den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t)$$

Wie in der klassischen Mechanik gibt es dann kein allgemeines Lösungsverfahren. Falls dagegen V nur eine Funktion von x ist, kann man den Separationsansatz

$$\Psi(x, t) = f(t) \psi(x)$$

machen, und die Schrödinger-Gleichung nimmt die Gestalt

$$i\hbar \frac{df}{dt} \psi = f \hat{H} \psi$$

an. Durch Division mit Ψ entsteht die Gleichung

$$i\hbar \frac{1}{f} \frac{df}{dt} = \frac{1}{\psi} \hat{H} \psi .$$

Hier hängt die linke Seite nur von t , die rechte nur von x ab, beide müssen also derselben Konstanten E gleich sein. Daraus folgt einerseits der zeitabhängige Faktor

$$f(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} ,$$

andererseits die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} \psi(x) = E \psi(x) .$$

Eine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung wird daher gegeben durch

$$\Psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \psi(x) .$$

Sie erfüllt gleichzeitig die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} \Psi(x, t) = E \Psi(x, t) ,$$

stellt also einen Zustand mit wohldefinierter Energie dar. Da ihre Zeitabhängigkeit nur durch einen unimodularen Phasenfaktor gegeben wird, ist der zugehörige Zustand außerdem stationär, denn für den Erwartungswert eines beliebigen Operators \hat{f} , der nicht explizit von der Zeit abhängt, gilt

$$\langle f \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) \hat{f} \Psi(x, t) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \hat{f} \psi(x) dx ,$$

er ändert sich also nicht mit der Zeit:

$$\frac{d}{dt} \langle f \rangle = 0 .$$

Für nicht-stationäre Zustände und explizit von der Zeit abhängige Operatoren \hat{f} ist dagegen

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \Psi(x, t) | \hat{f}(t) | \Psi(x, t) \rangle &= \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) \hat{f} \Psi(x, t) dx \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{f} \Psi dx + \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \frac{\partial \hat{f}}{\partial t} \Psi dx + \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{f} \frac{\partial \Psi}{\partial t} dx . \end{aligned}$$

Die Änderung von Ψ mit der Zeit wird durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung gegeben:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi \quad \rightarrow \quad \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = +\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi^* .$$

Durch Einsetzen folgt die „Bewegungsgleichung“ des Erwartungswerts:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle f \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{f}] \Psi dx + \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \frac{\partial \hat{f}}{\partial t} \Psi dx \\ &= \langle -\frac{i}{\hbar} [\hat{f}, \hat{H}] \rangle + \langle \frac{\partial \hat{f}}{\partial t} \rangle . \end{aligned}$$

Sie entspricht völlig der Gleichung für die Änderung einer dynamischen Größe f in der klassischen Mechanik:

$$\frac{df}{dt} = [f, H]_{PB} + \frac{\partial f}{\partial t} ,$$

wenn man die Entsprechung von Poisson-Klammern und Kommutatoren berücksichtigt. Im Sonderfall

$$[f, H]_{PB} = \frac{\partial f}{\partial t} = 0$$

ändert sich f nicht mit der Zeit:

$$\frac{df}{dt} = 0$$

und wird als Erhaltungsgröße (“conserved quantity”) bezeichnet. Entsprechend bleibt in der Quantenmechanik für

$$[\hat{f}, \hat{H}]_{PB} = \frac{\partial \hat{f}}{\partial t} = \hat{0}$$

der Erwartungswert von f erhalten.

Die Operatoren \hat{P} und \hat{X} hängen nicht explizit von der Zeit ab. Es gilt daher

$$\frac{d}{dt} \hat{P} = \langle -\frac{i}{\hbar} [\hat{P}, \hat{H}] \rangle .$$

Daraus wird in der Ortsdarstellung wegen

$$[\hat{p}, \hat{H}] = \left[-\frac{i}{\hbar} \frac{d}{dx}, -\frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] = -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x}$$

die Bewegungsgleichung für den Erwartungswert des Impulses

$$\frac{d}{dt} \langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) \left(-\frac{\partial V}{\partial x} \right) \Psi(x, t) dx = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle .$$

Entsprechend ergibt sich wegen

$$[\hat{x}, \hat{H}] = +\frac{\hbar^2}{m} \frac{d}{dx}$$

als Bewegungsgleichung für den Erwartungswert der Koordinate

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x, t) \left(-\frac{i\hbar}{m} \frac{d}{dx} \right) \Psi(x, t) dx = \left\langle \frac{1}{m} p \right\rangle .$$

Im Raum der Wellenfunktionen hat der Hamiltonoperator die Darstellung

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + V(\hat{x}) \quad \rightarrow \quad \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{x}} = \frac{\partial V}{\partial \hat{x}} \quad , \quad \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}} = \frac{1}{m} \hat{p} .$$

Das Einsetzen dieser Beziehungen in die Bewegungsgleichungen für $\langle p \rangle$ und $\langle x \rangle$ liefert die Ehrenfestschen Theoreme

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle p \rangle &= \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle = \left\langle -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{x}} \right\rangle \\ \frac{d}{dt} \langle x \rangle &= \left\langle \frac{1}{m} p \right\rangle = \left\langle +\frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}} \right\rangle , \end{aligned}$$

die den kanonischen Gleichungen in der klassischen Mechanik entsprechen. Das Einsetzen der zweiten in die erste Gleichung mit der Definition der Kraft $F = -\partial V/\partial x$ liefert die Bewegungsgleichung

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

Sie ähnelt der Newtonschen Bewegungsgleichung, stimmt aber nicht mit ihr überein, denn damit $\langle x \rangle$ eine klassische Bahn beschreibt, wäre erforderlich, daß für beliebige $F(x)$ gelten würde

$$\langle F(x) \rangle = F(\langle x \rangle) .$$

Diese Beziehung ist aber nur für lineare Funktionen $F(x)$ erfüllt, also wenn $V(x)$ ein Polynom von höchstens 2. Grade in x ist. Das ist der Fall für ein freies Teilchen, ein Teilchen in einem homogenen Kraftfeld und den harmonischen Oszillator, aber zum Beispiel nicht für ein Elektron im Coulombfeld einer Punktladung (Wasserstoffatom). Beim Übergang zu makroskopischen Systemen verschwindet allerdings die Schwankung Δx , der Erwartungswert geht in den Meßwert über, und es ergibt sich

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F(x) ,$$

also die Newtonsche Bewegungsgleichung.

Die Ehrenfestschen Theoreme eignen sich besonders gut zur Behandlung der semiklassischen Näherung für hochangeregte Zustände und hinreichend lokalisierte Teilchen.

d) Massenpunkt im Raum

In der klassischen Mechanik stellt ein Massenpunkt, der sich frei im Raum bewegen kann, ein System mit drei Freiheitsgraden ($s = 3$) dar, dessen Konfiguration durch drei generalisierte Koordinaten beschrieben wird. Als diese eignen sich wegen der Isotropie des Raumes besonders die drei kartesischen Koordinaten x, y, z , oft zusammengefaßt zum Ortsvektor \mathbf{r} . Für ihre Poisson-Klammern gilt

$$[x, y]_{PB} = [y, z]_{PB} = [z, x]_{PB} = 0 .$$

In der Quantenmechanik entsprechen ihnen die Operatoren $\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}$, die sich zum Vektoroperator $\hat{\mathbf{R}}$ zusammenfassen lassen. Sie bilden einen C.S.C.O.:

$$[\hat{X}, \hat{Y}] = [\hat{Y}, \hat{Z}] = [\hat{Z}, \hat{X}] = \hat{0}$$

und ihre gemeinsamen Eigenvektoren $|xyz\rangle$ mit

$$\begin{aligned}\hat{X}|x_0 y_0 z_0\rangle &= x_0 |x_0 y_0 z_0\rangle \\ \hat{Y}|x_0 y_0 z_0\rangle &= y_0 |x_0 y_0 z_0\rangle \\ \hat{Z}|x_0 y_0 z_0\rangle &= z_0 |x_0 y_0 z_0\rangle ,\end{aligned}$$

oder zu einer Vektorgleichung zusammengefaßt

$$\hat{\mathbf{R}}|\mathbf{r}_0\rangle = \mathbf{r}_0|\mathbf{r}_0\rangle ,$$

eine Basis des Zustandsraumes und damit eine Darstellung, die Ortsdarstellung. Das Eigenwertspektrum x_0, y_0, z_0 ist wieder kontinuierlich: $-\infty \leq x_0, y_0, z_0 \leq +\infty$. Ein beliebiger Zustandsvektor $|a\rangle$ wird dargestellt durch eine räumliche Komponentendichte, die Wellenfunktion $\Psi_a(\mathbf{r})$:

$$|a\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_a(x, y, z) |xyz\rangle dx dy dz = \int \Psi_a(\mathbf{r}) d^3 r ,$$

während für einen der Basisvektoren gilt

$$\Psi_{x_0 y_0 z_0}(x, y, z) = \Psi_{\mathbf{r}_0}(\mathbf{r}) = \delta(x - x_0) \delta(y - y_0) \delta(z - z_0) = \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) .$$

Der Beweis erfolgt analog zum eindimensionalen Fall. Das Skalarprodukt von zwei Zuständen $|a\rangle$ und $|b\rangle$ wird dargestellt durch

$$\langle a|b\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_a^*(x, y, z) \Psi_b(x, y, z) dx dy dz = \int \Psi_a^*(\mathbf{r}) \Psi_b(\mathbf{r}) d^3 r .$$

Gebundene Zustände werden normiert durch die Bedingung

$$\langle a|a\rangle = \int |\Psi_a(\mathbf{r})|^2 d^3 r = 1 ,$$

für die orthonormalisierten Basisvektoren gilt

$$\langle \mathbf{r}_a | \mathbf{r}_b \rangle = \delta^3(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) ,$$

wieder in Analogie zum eindimensionalen Fall. Weiter gilt für das Matrixelement eines Operators \hat{F} zwischen zwei Zuständen a und b

$$\langle a|\hat{F}|b\rangle = \int \Psi_a^*(\mathbf{r}) \hat{f} \Psi_b(\mathbf{r}) d^3 r$$

und damit für den Erwartungswert im Zustand a

$$\langle F \rangle = \langle a | \hat{F} | a \rangle = \int \Psi_a^*(\mathbf{r}) \hat{F} \Psi_a(\mathbf{r}) d^3 r .$$

In der klassischen Mechanik sind zu den generalisierten Koordinaten $q_1 = x$, $q_2 = y$, $q_3 = z$ konjugiert die generalisierten Impulse $p_1 = p_x$, $p_2 = p_y$, $p_3 = p_z$ mit

$$[q_i, p_k]_{PB} = \delta_{ik} .$$

Ihnen entsprechen in der Quantenmechanik in der Ortsdarstellung die Operatoren

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z},$$

oder zusammengesetzt als Vektoroperator

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla .$$

Seine Eigenwerte $\mathbf{p}_0 = (p_{x0}, p_{y0}, p_{z0})$ bilden wieder ein Kontinuum, ebenso seine Eigenfunktionen

$$\Psi_{\mathbf{p}_0}(\mathbf{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r}\right) .$$

Damit ist der Operator der kinetischen Energie

$$T = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 ,$$

also bis auf den Faktor $-\hbar^2/2m$ der Laplace-Operator. Seine Eigenfunktionen stimmen überein mit denen von $\hat{\mathbf{p}}$, seine Eigenwerte sind

$$\frac{p_0^2}{2m} = \frac{1}{2m} (p_{x0}^2 + p_{y0}^2 + p_{z0}^2) .$$

Sie sind entartet, da sie nur vom Betrag, aber nicht von der Richtung von \mathbf{p}_0 abhängen. Der Operator der potentiellen Energie $V(\hat{\mathbf{r}})$ ist wieder ein Multiplizieroperator $V(\mathbf{r})$. Seine Eigenwerte sind $V(\mathbf{r}_0)$, seine Eigenfunktionen die Orts-Eigenfunktionen $\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$. Damit ergibt sich für den Operator der Gesamtenergie, den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) .$$

Während alle bisher betrachteten Observablen einfache Erweiterungen ihrer eindimensionalen Gegenstücke waren, gilt das nicht für den Drehimpuls. Sein Operator ist definiert durch

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}} ,$$

für seine x -Komponente gilt also

$$\hat{L}_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

mit zyklischer Vertauschung für die übrigen Komponenten. Hier ist es meist zweckmäßiger, statt der kartesischen die Kugelkoordinaten r, ϑ, φ zu verwenden, dann ergibt sich

$$\begin{aligned} \hat{L}_x &= +i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \cot \vartheta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cot \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} . \end{aligned}$$

$\hat{\mathbf{L}}$ ist wie $\hat{\mathbf{r}}$ und $\hat{\mathbf{p}}$ ein Vektoroperator, im Gegensatz zu ihnen sind aber seine Komponenten nicht miteinander vertauschbar. In Analogie zur Poisson-Klammer in der klassischen Mechanik erhält man nämlich für den Kommutator der Drehimpulskomponenten \hat{L}_x und \hat{L}_y

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z ,$$

sowie die beiden anderen durch zyklische Vertauschung. Mit Hilfe des Levi-Civita-Symbols e_{ijk} („total antisymmetrischer Tensor“, Gegenstück zum Kronecker-Symbol) kann man dafür auch schreiben

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar e_{ijk} \hat{L}_k ,$$

oder koordinateninvariant mit Hilfe der Vektornotation

$$\hat{\mathbf{L}} \times \hat{\mathbf{L}} = i\hbar \hat{\mathbf{L}} .$$

Für das Quadrat des Drehimpulses ergibt sich

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] .$$

\hat{L}^2 ist ein Skalar und vertauscht mit jeder der drei Komponenten:

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = \hat{0} \quad , \quad i = 1, 2, 3 ,$$

das Betragsquadrat und eine der Komponenten sind also gleichzeitig meßbar. Ähnliche Vertauschungsbeziehungen bestehen, wie in der klassischen Mechanik, auch mit den Koordinaten und den Impulsen:

$$[\hat{L}_i, \hat{x}_j] = i\hbar e_{ijk} \hat{x}_k \quad , \quad [\hat{L}_i, \hat{p}_j] = i\hbar e_{ijk} \hat{p}_k .$$

Mit dem oben angegebenen Hamiltonoperator lautet die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) .$$

Falls die potentielle Energie nicht explizit von der Zeit abhängt, läßt sie sich durch den Ansatz

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar} E t} \psi_E(\mathbf{r})$$

separieren. Dabei entsteht die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} \psi_E(\mathbf{r}) = E \psi_E(\mathbf{r}) ,$$

die zugleich die Eigenwertgleichung des Hamiltonoperators darstellt:

$$\hat{H} \Psi_E(\mathbf{r}, t) = E \Psi_E(\mathbf{r}, t) .$$

Ihre Lösungen sind die Wellenfunktionen der stationären Zustände des Systems. Für ihren ortsabhängigen Anteil gilt

$$\nabla^2 \psi_E(\mathbf{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(\mathbf{r})] \psi_E(\mathbf{r}) = 0 .$$

Das ist eine lineare partielle Differentialgleichung 2. Ordnung in den Variablen x, y, z . Die Linearkombination von zwei Lösungen zum gleichen Energiewert E liefert wieder eine Lösung, diese bilden also einen Unterraum des Raumes der Wellenfunktionen, dessen

Dimension gleich dem Entartungsgrad des Eigenwerts E ist. Die Linearkombination von zwei Wellenfunktionen Ψ_1 und Ψ_2 zu verschiedenen Energiewerten E_1 und E_2 der Form

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = c_1 \Psi_1(\mathbf{r}, t) + \Psi_2(\mathbf{r}, t) = c_1 e^{\frac{i}{\hbar} E_1 t} \psi_{E_1}(\mathbf{r}) + c_2 e^{\frac{i}{\hbar} E_2 t} \psi_{E_2}(\mathbf{r})$$

läßt sich dagegen nicht als Produkt aus einem zeit- und einem ortsabhängigen Faktor schreiben und stellt daher keinen stationären Zustand dar.

Die Bedeutung der Wellenfunktion im dreidimensionalen Fall entspricht der im eindimensionalen. Die Wahrscheinlichkeit, bei einer Messung das Teilchen im räumlichen Intervall d^3r um \mathbf{r} herum zu beobachten, ist

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = \rho(\mathbf{r}, t) d^3r .$$

Bei stationären Zuständen ist diese räumliche Wahrscheinlichkeitsdicht zeitlich konstant, für nicht-stationäre gilt

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} [\Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t)] = \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} .$$

Die Ableitung der Wellenfunktion nach der Zeit folgt aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Einsetzen ergibt

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i\hbar}{m} [\Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^*] .$$

Daraus folgt wegen $\nabla \cdot (\alpha \mathbf{a}) = \nabla \alpha \cdot \mathbf{a} + \alpha \nabla^2 \mathbf{a}$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i\hbar}{m} \nabla \cdot [\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*] = \nabla \cdot \left\{ \frac{i\hbar}{m} [\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*] \right\} = -\nabla \cdot \mathbf{j} .$$

Zusammen mit dem Stromdichtevektor

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{m} [\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*]$$

erfüllt die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\mathbf{r}, t)$ also die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 .$$

Für den Sonderfall einer ebenen Welle (Eigenfunktion von \hat{p}) ergibt sich

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}, t) &= (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp\left(\frac{i}{\hbar} [\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{r} - \frac{p_0^2}{2m} t]\right) \\ \rightarrow \mathbf{j} &= (2\pi\hbar)^{-3/2} \frac{1}{m} \mathbf{p}_0 = \rho \mathbf{v}_0 , \end{aligned}$$

also eine stationäre Stromdichte.

KAPITEL 3: SYSTEME MIT EINEM FREIHEITSGRAD

Für Systeme mit s Freiheitsgraden ist die Schrödinger-Gleichung in der Ortsdarstellung eine partielle Differentialgleichung in den $s + 1$ Variablen q_1, \dots, q_s, t . Ihre explizite Lösung ist in der Regel nur möglich, wenn sie sich durch Separation auf $s + 1$ Teilgleichungen mit jeweils einer Variable zurückführen läßt.

Für $s = 1$ läßt sich stets ein C.S.C.O. angeben, der aus nur einer Variablen besteht. Dafür kommt in vielen Fällen aber der Hamiltonoperator nicht in Frage, da seine Eigenwerte entartet sein können (Beispiel: freie Bewegung).

Betrachtet wird ein System mit $s = 1$, dessen Zustandsraum dreidimensional ist. Die Matrizen des Hamiltonoperators \hat{H} und einer weiteren Observablen \hat{B} sind gegeben durch

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \hat{B} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Die Eigenwerte von \hat{H} sind $(+1, -1, -1)$, die von \hat{B} $(+1, +1, -1)$. Da beide Operatoren einen entarteten Eigenwert haben, stellt keiner von ihnen einen C.S.C.O. dar. Andererseits verschwindet aber ihr Kommutator $[\hat{H}, \hat{B}]$, es gibt also eine Basis des Zustandsraumes aus gemeinsamen Eigenvektoren, die durch die zugehörigen Eigenwerte gekennzeichnet werden:

$$|+1, +1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |-1, +1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |-1, -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix},$$

zusammen bilden \hat{H} und \hat{B} also einen C.S.C.O.. Der Operator \hat{F} mit der Matrix

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

hat die drei nicht-entarteten Eigenwerte $(+1, 0, -1)$ mit den zugehörigen Basisvektoren

$$|+1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |-1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix},$$

er stellt also einen C.S.C.O. dar. Da er mit dem Hamiltonoperator kommutiert, gibt es eine Basis aus gemeinsamen Eigenvektoren, nämlich die eben genannte, in der die Matrizen beider Operatoren diagonal sind. Die Observable F beschreibt einen Zustand vollständig, die Eigenwerte von \hat{H} und damit seine Matrix müssen sich also durch die von \hat{F} ausdrücken lassen. Es gilt

$$\hat{H} = \hat{F} + \hat{F}^2 - \hat{1},$$

wie man leicht durch Einsetzen der Matrizen nachweist. Andererseits kommutiert \hat{F} nicht mit \hat{B} , es gibt also keine Basis, in der diese beiden Operatoren gleichzeitig durch diagonale Matrizen dargestellt werden.

Für die eindimensionale Bewegung eines Massenpunktes in einem zeitunabhängigen Potentialfeld gilt in der Ortsdarstellung die Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi = 0.$$

Diese lineare gewöhnliche Differentialgleichung 2. Ordnung hat für jeden Wert des Parameters E zwei linear unabhängige Fundamentallösungen $\psi_1(x)$ und $\psi_2(x)$, aus denen alle anderen $\psi(x)$ durch Linearkombination gewonnen werden können:

$$\psi(x) = c_1 \psi_1(x) + c_2 \psi_2(x).$$

Sie bilden daher eine Basis eines zweidimensionalen linearen Vektorraumes von Lösungsfunktionen, und jeder Eigenwert E ist zweifach entartet.

Wellenfunktionen, die Zustände darstellen, müssen aber wegen ihrer physikalischen Bedeutung als Wahrscheinlichkeitsdichte außer der Schrödinger-Gleichung noch weiteren Bedingungen genügen:

- 1) Sie müssen für alle Argumente x eindeutig, endlich und stetig sein.
- 2) Sie müssen beliebig oft differenzierbar sein, mit Ausnahme von Sprungstellen von $V(x)$. Dort muß ihre Ableitung für endliche Sprünge stetig sein.
- 3) Sie müssen quadratintegrierbar (normierbar) sein.

Diese Forderungen lassen sich im allgemeinen nicht für beliebige Werte von E erfüllen, durch sie wird daher ein Spektrum von zulässigen diskreten Energiewerten ausgezeichnet. Diese Quantelung wird also durch die Randbedingungen erzeugt.

In der klassischen Mechanik ist die dieser Schrödinger-Gleichung eine nicht-lineare Differentialgleichung 1. Ordnung:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \frac{2}{m}[E - V(x)] = 0.$$

Ihr Integral läßt sich durch Trennung der Variablen auf eine Quadratur zurückführen:

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{\sqrt{\frac{2}{m}[E - V(x)]}} = t.$$

Obwohl die Schrödingergleichung linear ist, bereitet ihre Integration größere Probleme, da es kein allgemeines Lösungsverfahren für lineare Differentialgleichungen 2. Ordnung gibt, wenn die Koeffizienten nicht konstant sind.

a) Potentialtopf

Wenn die Bewegung eines Massenpunktes auf das Intervall $[-a, +a]$ beschränkt ist, kann man sie durch ein Potential der Form

$$V(x) = \begin{cases} \infty & : \quad x < -a \\ 0 & : \quad -a \leq x \leq a \\ \infty & : \quad x > a \end{cases}$$

Außerhalb dieses Intervalls ist $\psi(x) = 0$, im Innern gilt die Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = 0.$$

Mit der Abkürzung $k^2 = 2mE/\hbar^2$ ist das allgemeine Integral

$$\psi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx).$$

Die Forderung nach Stetigkeit von ψ bei $x = \pm a$ führt zu

$$\begin{aligned} x = +a & : \quad A \cos(ka) + B \sin(ka) = 0 \\ x = -a & : \quad A \cos(ka) - B \sin(ka) = 0. \end{aligned}$$

Das ist ein homogenes lineares Gleichungssystem für A und B , eine nicht-triviale Lösung existiert nur für

$$2 \sin(k_n a) \cos(k_n a) = \sin(2k_n a) = 0.$$

Dadurch werden als mögliche Werte der Wellenzahl k beziehungsweise der Energie E ausgesondert

$$k_n = n \frac{\pi}{2a} \quad \rightarrow \quad E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$$

für alle natürlichen Zahlen n . Im Ortsraum ist die Wirkung des Paritätsoperators $\hat{\Pi}$ definiert durch

$$\hat{\Pi} \psi(x) = \psi(-x)$$

Wegen der Spiegelungssymmetrie des Potentials ($V(-x) = V(x)$) kommutiert er mit dem Hamiltonoperator:

$$[\hat{H}, \hat{\Pi}] = \hat{0} .$$

Da außerdem die Randbedingungen symmetrisch sind, sind die Wellenfunktionen $\psi_n(x)$ der stationären Zustände auch Eigenfunktionen von $\hat{\Pi}$:

$$\hat{\Pi} \psi_n(x) = \pi_n \psi_n(x) .$$

Die beiden Eigenwerte von $\hat{\Pi}$ sind $\pi_n = +1$ (gerade Parität, "even") und $\pi_n = -1$ (ungerade Parität, "odd"), daher zerfallen die Eigenfunktionen in zwei Gruppen:

Fall 1: $B = 0 \rightarrow A \neq 0 \quad \cos(k_n a) = 0, \quad n = 1, 3, 5, \dots$

Die normierten Wellenfunktionen

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{n\pi}{2a}x\right)$$

sind von gerader Parität.

Fall 2: $A = 0 \rightarrow B \neq 0 \quad \sin(k_n a) = 0, \quad n = 2, 4, 6, \dots$

Die normierten Wellenfunktionen

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{2a}x\right)$$

sind von ungerader Parität.

Die Wellenfunktion des Grundzustandes $n = 1$ hat keine Nullstellen (Knoten) im Intervall $(-a, +a)$ und ist von gerader Parität. Mit wachsendem n kommt es zum Wechsel der Parität und dem Auftreten einer zusätzlichen Nullstelle. Es gilt also $\pi_n = (-1)^{n+1}$. Die Eigenfunktionen

$$\Psi_n(x, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} E_n t\right) \psi_n(x)$$

bilden eine nicht-entartete Basis des Raumes der Wellenfunktionen, daher stellt \hat{H} selbst einen C.S.C.O. dar. Der Paritätsoperator $\hat{\Pi}$ ist nicht unabhängig von \hat{H} , denn für seine Eigenwerte gilt

$$\pi_n = \exp\left(i\pi\left[\frac{2a}{\hbar\pi}\sqrt{2m E_n} + 1\right]\right) .$$

Da der Ortsoperator \hat{x} nicht mit dem Hamiltonoperator kommutiert:

$$[\hat{H}, \hat{x}] = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, x\right] = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dx} ,$$

sind die $\psi_n(x)$ keine Eigenfunktionen von \hat{x} . Das Teilchen ist in diesen Zuständen also nicht lokalisiert. Der Erwartungswert seines Ortes ist

$$\langle x \rangle = \int_{-a}^{+a} \psi_n^*(x) x \psi_n(x) dx = 0 ,$$

für die Schwankung $(\Delta x)^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle$ gilt

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-a}^{+a} \psi_n^*(x) x^2 \psi_n(x) dx = a^2 \left[\frac{1}{3} - \frac{2}{n^2 \pi^2} \right] .$$

Speziell für den Grundzustand $n = 1$ ist $\Delta x \approx 0.36 a$.

Der Impulsoperator \hat{p} kommutiert zwar mit dem Hamiltonoperator:

$$[\hat{H}, \hat{p}] = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}, -i\hbar \frac{d}{dx} \right] = \hat{0} ,$$

trotzdem sind wegen der Randbedingungen die $\psi_n(x)$ keine Eigenfunktionen von \hat{p} . Der Erwartungswert des Impulses ist

$$\langle p \rangle = \int_{-a}^{+a} \psi_n^*(x) \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \psi_n(x) dx = 0 ,$$

für die Schwankung $(\Delta p)^2 = \langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle = \langle p^2 \rangle$ gilt

$$\langle p^2 \rangle = 2m \langle T \rangle = 2m \langle H \rangle = 2m E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{4a^2} .$$

Im Grundzustand ist daher

$$\Delta p = \frac{\pi \hbar}{2a} \quad \rightarrow \quad \Delta x \Delta p = \frac{\hbar \pi}{2} \sqrt{\frac{1}{3} - \frac{2}{\pi}} \approx 0.57 \hbar ,$$

in Übereinstimmung mit der Heisenbergschen Unschärferelation.

Der Projektionsoperator $\hat{P}_n = |\psi_n\rangle\langle\psi_n|$ wird in der Ortsdarstellung gegeben durch den Integraloperator

$$\hat{P}_n \psi(x) = \int_{-a}^{+a} \psi_n(x) \psi_n(\bar{x}) \psi(\bar{x}) dx = 0 ,$$

und die Vollständigkeitsrelation lautet

$$\sum_n \psi_n(x) \psi_n^*(\bar{x}) = \delta(x - \bar{x}) .$$

Eine potentielle Energie stellt eine näherungsweise Beschreibung der Wechselwirkung des betrachteten Teilchens mit anderen dar. Sie muß daher für große Abstände konstant werden, und es ist physikalisch unrealistisch, wenn sie, wie im bisher betrachteten Fall für $|x| \rightarrow \infty$ über alle Grenzen steigt. Wirklichkeitsnäher ist eine potentielle Energie, die für $x = 0$ ein Minimum – das man zu Null setzen kann – hat, für wachsende $|x|$ zunimmt und schließlich einem Grenzwert V_+ für $x \rightarrow +\infty$ und V_- für $x \rightarrow -\infty$ zustrebt. Dann sind, unter der Annahme $V_- < V_+$, für verschiedene Werte der Energie vier Fälle zu unterscheiden.

Fall 1: $E < 0$

Von den beiden Fundamentallösungen der Schrödinger-Gleichung wächst die eine für $x \rightarrow +\infty$, die andere für $x \rightarrow -\infty$ exponentiell an. Die Wellenfunktion ist in keiner Weise normierbar, es existieren keine Zustände.

Fall 2: $0 < E < V_-$

Die Gleichung $V(x) = E$ hat zwei reelle Wurzeln $x_1 \leq x_2$. Für $x < x_1$ muß die mit x exponentiell abklingende, für $x > x_2$ die mit x exponentiell ansteigende der beiden Fundamentallösungen ausgeschlossen werden. Das liefert zwei Randbedingungen, die von den Lösungen der Schrödinger-Gleichung nur für eine Reihe diskreter Eigenwerte E_n erfüllt werden können. Ihre Anzahl kann Null, aber auch abzählbar-unendlich sein.

Fall 3: $V_- < E < V_+$

Die Gleichung $V(x) = E$ hat eine reelle Wurzel x_0 . Für $x > x_0$ muß die mit x exponentiell ansteigende der beiden Fundamentallösungen ausgeschlossen werden. Die verbleibende klingt exponentiell ab, für $x < x_0$ ist sie oszillatorisch. Das liefert eine Randbedingung, die von den Lösungen der Schrödinger-Gleichung für jedes E in diesem Intervall erfüllt werden kann. Das Spektrum der Eigenwerte ist ein nicht-entartetes Kontinuum.

Fall 4: $V_+ < E$

Die Schrödinger-Gleichung hat keine exponentiell ansteigenden oder abfallenden Lösungen. Für jedes E gibt es zwei linear unabhängige Lösungen von oszillatorischem Charakter. Die Eigenwerte bilden ein zweifach entartetes Kontinuum.

Ein wichtiges Beispiel ist ein Potentialtopf mit endlich hohen Wänden, da er als stark vereinfachtes Modell für ein gebundenes System dienen kann. die potentielle Energie wird hier gegeben durch

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & : |x| > a \\ 0 & : |x| \leq a \end{cases}$$

Für $x < -a$ und $x > +a$ gilt die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} \psi = 0 ,$$

für das Innere des Potentialtopfes ($-a \leq x \leq +a$) dagegen

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi = 0 .$$

Mit den Abkürzungen $k^2 = 2mE/\hbar^2$ und $\kappa^2 = 2m(E - V_0)/\hbar^2$ ergeben sich für $E < V_0$ die folgenden Lösungen für die drei Bereiche:

$$\psi(x) = \begin{cases} A_1 e^{+\kappa x} + A_2 e^{-\kappa x} & , x < -a \\ A_3 e^{+ikx} + A_4 e^{-ikx} & , |x| < a \\ A_5 e^{+\kappa x} + A_6 e^{-\kappa x} & , x > +a \end{cases}$$

Aus der Forderung der Normierbarkeit der Wellenfunktion folgt

$$A_2 = 0 \quad , \quad A_5 = 0 ,$$

aus der der Stetigkeit von ψ und $d\psi/dx$ bei $x = -a$

$$\begin{aligned} A_1 e^{-\kappa a} &= A_3 e^{-ika} + A_4 e^{+ika} \\ + \kappa A_1 e^{-\kappa a} &= ik (A_3 e^{-ika} - A_4 e^{+ika}) \end{aligned}$$

und aus der entsprechenden bei $x = +a$

$$\begin{aligned} A_6 e^{-\kappa a} &= A_3 e^{+ika} + A_4 e^{-ika} \\ - \kappa A_6 e^{-\kappa a} &= ik (A_3 e^{-ika} - A_4 e^{+ika}) . \end{aligned}$$

Diese sechs Gleichungen bilden ein homogenes lineares Gleichungssystem zur Bestimmung von A_1, \dots, A_6 , das nur dann eine nicht-triviale Lösung hat, wenn seine Determinante verschwindet:

$$e^{-2\kappa a} [(\kappa^2 - k^2) \sin(2ka) + 2\kappa k \cos(2ka)] = 0 .$$

Hier muß der Inhalt der eckigen Klammer verschwinden, es ergeben sich zwei Lösungen:

- 1) $\kappa = +k \tan(ka)$
- 2) $\kappa = -k \tan(ka)$,

dazu wegen der Definitionen von κ und k die weitere Bedingung

$$\kappa^2 + k^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2} .$$

Mit ihrer Hilfe kann man κ eliminieren und erhält so zwei transzendente Gleichungen für k und damit auch für E :

- 1) $\frac{\hbar}{a\sqrt{2mV_0}} ka = \cos(ka)$
- 2) $\frac{\hbar}{a\sqrt{2mV_0}} ka = \sin(ka)$.

Trägt man die beiden Seiten der ersten Gleichung gegenüber ka auf, so ergibt sich für die linke eine Gerade mit der Steigung $\hbar/a\sqrt{2mV_0}$, für die rechte eine Kosinuskurve. Die Lösungen werden durch die Schnittpunkte dieser beiden Kurven geliefert. Entsprechendes gilt für die zweite Gleichung. Für sehr kleines V_0 und damit große Steigung der Geraden gibt es immer einen Schnittpunkt der ersten Art. Mit wachsendem V_0 und damit abnehmender Steigung tritt als nächstes ein Schnittpunkt der zweiten Art auf, dann abwechselnd solche der ersten und zweiten Art. Für endliches V_0 ist die Anzahl der diskreten Eigenwerte endlich. Im Grenzfall $V_0 \rightarrow \infty$ erhält man wieder einen Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden. Die Steigung der Geraden verschwindet dann, und die Schnittpunkte liegen bei

$$k_n = n \frac{\pi}{2a}$$

in Übereinstimmung mit dem früheren Ergebnis. Da auch bei endlichem V_0 das Potential symmetrisch ist, sind die Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ von wohldefinierter Parität $(-1)^{n+1}$, also die der ersten Art "even", die der zweiten "odd".

Die potentielle Energie ist definitionsgemäß nur bis auf eine Konstante bestimmt. Eine Verschiebung des Bezugspunktes um V_d mit

$$V(x) = \bar{V}(x) + V_d$$

ändert die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung in

$$\frac{d^2 \bar{\psi}}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [\bar{E} - \bar{V}(x)] \bar{\psi} = 0 .$$

Ihre Eigenwerte sind gegeben durch

$$\bar{E}_n = E_n - V_d ,$$

ihre Eigenfunktionen weichen von den ursprünglichen nur um einen irrelevanten Phasenfaktor ab:

$$\bar{\Psi}_n(x, t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} V_d t\right) \Psi_n(x, t) .$$

Statt des Potentialtopfes mit endlich hohen Wänden kann man also auch einen solchen der endlichen Tiefe V_0 betrachten.

In diesem sind die Energie-Eigenwerte für die gebundenen Zustände negativ. Für $E > 0$ ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung in allendrei Bereichen oszillatorisch und daher nur auf die δ -Funktion normierbar. Damit entfallen die einschränkenden Bedingungen $A_2 = 0$ und $A_5 = 0$. Die Eigenwerte E bilden ein Kontinuum, wobei jeder von ihnen zweifach entartet ist. Wenn man durch die zusätzlichen Randbedingungen

$$V(x) = \infty \quad , \quad |x| > b \gg a$$

die Bewegung des Teilchens auf das Intervall $[-b, +b]$ begrenzt, bleiben die diskreten Eigenwerte E_n und Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ für die gebundenen Zustände fast unverändert. Das Kontinuum von Eigenwerten $E > 0$ löst sich dagegen in ein feines Raster diskreter Eigenwerte auf, das mit wachsendem b immer enger wird (Details bei Hittmair). Der Grenzfall $b \rightarrow \infty$ (ungebundene Zustände) wird später betrachtet.

b) Harmonischer Oszillator

In der klassischen Mechanik bezeichnet man als harmonischen Oszillator ein System, bei dem ein Teilchen an ein Zentrum durch eine rücktreibende Kraft gebunden ist, die proportional zum Abstand zunimmt. Die zugehörige potentielle Energie hat die Form

$$V(x) = \frac{m\omega^2}{2} x^2 .$$

Näherungsweise wird durch einen solchen Ausdruck auch in vielen Fällen die Bewegung für kleine Auslenkungen aus einer Gleichgewichtslage $x = 0$ beschrieben, bei der die potentielle Energie sich in eine Taylor-Reihe entwickeln läßt:

$$V(x) = V(0) + \frac{1}{1!} V'(0) x + \frac{1}{2!} V''(0) x^2 \dots ,$$

wobei ohne Beschränkung der Allgemeinheit $V(0) = 0$ gesetzt werden kann, wegen der Gleichgewichtslage für $x = 0$ ein Minimum von $V(x)$ vorliegt ($V'(0) = 0$) und wegen der Stabilität $V''(0) > 0$ gilt.

Ein quantenmechanisches Analogon dazu ist die Schwingung der Atomkerne eines zweiatomigen Moleküls um ihren Gleichgewichtsabstand. Für solche Systeme lautet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - \frac{m\omega^2}{2} x^2] \psi = 0 .$$

Als Randbedingung kommt hinzu die Forderung nach Normierbarkeit und damit hinreichend schnellem Abfall von $\psi(x)$ für $x \rightarrow \pm\infty$. Da $V(x)$ in diesem Fall über alle Grenzen wächst, was natürlich eine Idealisierung ist, hat das System nur gebundene Zustände.

Zur Abkürzung werden zunächst dimensionslose Variablen eingeführt:

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad , \quad \lambda = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} ,$$

damit nimmt die Schrödinger-Gleichung die Form

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + [(2\lambda + 1) - \xi^2] \psi = 0$$

an. Für sehr große Werte von ξ verhält sich ψ wie $e^{-\xi^2/2}$, man macht daher den Ansatz

$$\psi(\xi) = e^{-\xi^2/2} v(\xi)$$

und erhält die transformierte Gleichung

$$\frac{d^2 v}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dv}{d\xi} + 2\lambda v = 0 .$$

Die Integrale dieser Differentialgleichung lassen sich nicht durch elementare Funktionen ausdrücken. Die Substitution $u = \xi^2$ führt zu

$$u \frac{d^2 v}{du^2} + \left(\frac{1}{2} - u\right) \frac{dv}{du} + \frac{\lambda}{2} v = 0 ,$$

das ist ein Sonderfall ($b = 1/2, a = -\lambda/2$) der Kummerschen Differentialgleichung

$$u \frac{d^2 v}{du^2} + (b - u) \frac{dv}{du} - a v = 0$$

mit den beiden Fundamentallösungen

$$\begin{aligned} v_e(u) &= {}_1F_1\left(-\frac{\lambda}{2}; \frac{1}{2}; u\right) \\ v_o(u) &= \sqrt{u} {}_1F_1\left(\frac{1-\lambda}{2}; \frac{3}{2}; u\right) . \end{aligned}$$

Hier ist ${}_1F_1(a; b; z)$ die konfluente hypergeometrische Funktion von Gauß mit der Potenzreihenentwicklung

$${}_1F_1(a; b; z) = 1 + \frac{a}{b} \frac{z^1}{1!} + \frac{a(a+1)}{b(b+1)} \frac{z^2}{2!} + \frac{a(a+1)(a+2)}{b(b+1)(b+2)} \frac{z^3}{3!} + \dots$$

Rücktransformation auf die Variable ξ führt zu

$$\begin{aligned} v_e(\xi) &= {}_1F_1\left(-\frac{\lambda}{2}; \frac{1}{2}; \xi^2\right) \\ v_o(\xi) &= \xi {}_1F_1\left(\frac{1-\lambda}{2}; \frac{3}{2}; \xi^2\right) , \end{aligned}$$

v_e ist also eine gerade, v_o eine ungerade Funktion von ξ . Aus der Reihenentwicklung von ${}_1F_1$ oder aus dem direkten Potenzreihenansatz

$$v(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k$$

ergibt sich durch Einsetzen in die Differentialgleichung eine Rekursionsformel 2. Stufe für a_k :

$$a_{k+2} = \frac{2(k-\lambda)}{(k+1)(k+2)} a_k .$$

Die Potenzreihe zerfällt daher in zwei unabhängige Teilreihen, von denen die mit a_0 beginnende alle geraden, die mit a_1 beginnende alle ungeraden Potenzen von ξ enthält. Daher gilt

$$v_e(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_{2k} \xi^{2k} \quad , \quad v_o(\xi) = \sum_{k=0}^{\infty} a_{2k+1} \xi^{2k+1} .$$

Im allgemeinen ist aber für gegebenes E keine dieser beiden Fundamentallösungen normierbar, denn für große k gilt für den Quotienten zweier aufeinander folgender Summanden in der Reihe

$$\frac{a_{k+2} \xi^{k+2}}{a_k \xi^k} \rightarrow \frac{2}{k} \xi$$

wie bei der Funktion e^{ξ^2} . Sowohl $v_e(\xi)$ als auch $v_o(\xi)$ wachsen daher für große $|\xi|$ in dieser Weise an, die Wellenfunktion $\psi(x)$ somit wie $e^{\xi^2/2}$. Wenn aber die Potenzreihe für $v_e(\xi)$ oder $v_o(\xi)$ für einen bestimmten Wert der Energie und damit von λ abbricht, reduziert sie sich auf ein Polynom, und der Faktor $e^{-\xi^2/2}$ garantiert die Normierbarkeit. Das ist ersichtlich der Fall für

$$\lambda = n \quad , \quad n = 0, 1, 2, \dots .$$

Für gerade n ist also $v_e(\xi)$ normierbar, während $v_o(\xi)$ unbeschränkt anwächst, für ungerade n ist es umgekehrt. Es gilt also mit einem Normierungsfaktor A

$$\psi_n(\xi) = A e^{-\xi^2/2} \begin{cases} v_{e,n}(\xi) , & n = 0, 2, 4, \dots \\ v_{o,n}(\xi) , & n = 1, 3, 5, \dots \end{cases}$$

Aus $\lambda = n$ ergibt sich als Eigenwert der Energie

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega .$$

Die zugehörigen Eigenfunktionen folgen aus

$$v_n(\xi) = H_n(\xi) ,$$

dabei ist H_n das Hermite-Polynom n . Ordnung. Es läßt sich durch die konfluente hypergeometrische Funktion ausdrücken:

$$H_{2m}(x) = (-1)^m \frac{(2m)!}{m!} {}_1F_1(-m; \frac{1}{2}; x^2)$$

$$H_{2m+1}(x) = (-1)^m \frac{(2m+1)!}{m!} {}_1F_1(-m; \frac{3}{2}; x^2) .$$

Die ersten drei dieser Polynome sind

$$H_0(\xi) = 1 \quad , \quad H_1(\xi) = 2\xi \quad , \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2 .$$

Sie lassen sich berechnen aus der allgemeinen Formel

$$H_n(\xi) = \sum_{k=0}^{[n/2]} \frac{(-1)^k n!}{k!(n-k)!} (2\xi)^n n - 2k$$

oder mit Hilfe der erzeugenden Funktion $e^{-\xi^2}$:

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

und erfüllen die Orthonormalitätsrelation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_m(\xi) H_n(\xi) d\xi = \delta_{mn} 2^n n! \sqrt{\pi} .$$

Daraus folgt für die normierte Wellenfunktion

$$\psi_n(x) = \left[\frac{1}{2^n n!} \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar\pi}} \right]^{1/2} \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right) .$$

Für den Grundzustand ($n = 0$ ergibt sich zum Beispiel (Gaußsche Glockenkurve)

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2} .$$

Sie ist von gerader Parität und hat im Endlichen keine Nullstelle. Im allgemeinen Fall hat $\psi_n(x)$ bei n Nullstellen die Parität

$$\pi_n = (-1)^n = e^{i\pi n} = \exp\left[i\pi\left(\frac{E_n}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right)\right].$$

Da diese gebundenen Zustände nicht-entartet sind, werden sie durch eine einzige Observable beschrieben, und der Hamiltonoperator \hat{H} ist für sich allein ein C.S.C.O.. Der Paritätsoperator $\hat{\Pi}$ kommutiert mit ihm, ist aber nicht unabhängig von ihm:

$$\hat{\Pi} = \exp\left[i\pi\left(\frac{\hat{H}}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right)\right].$$

Seine beiden Eigenwerte sind abzählbar-unendlich-fach entartet, zu $\pi_n = +1$ gehören alle Zustände mit geradem n , zu $\pi_n = -1$ alle mit ungeradem n .

In der Impulsdarstellung erhält man, wiederum nach Abspaltung eines zeitabhängigen Faktors, die Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d^2\varphi}{dp^2} - \frac{2}{\hbar^2 m\omega^2} [E - \frac{1}{2m} p^2] \varphi = 0.$$

Sie stimmt in ihrer Form völlig überein mit der in der Ortsdarstellung, und ihre Lösungen $\varphi(p)$ sind daher von der gleichen analytischen Gestalt wie die $\psi(x)$.

Im Falle des harmonischen Oszillators ist es möglich, auf eine Darstellung zu verzichten und rein algebraisch vorzugehen. Dazu führt man zunächst dimensionslose Variablen ein:

$$\hat{\mathcal{X}} = (m\omega/\hbar)^{1/2} \hat{X} \quad , \quad \hat{\mathcal{P}} = (m\hbar\omega)^{1/2} \hat{P} \quad , \quad \hat{\mathcal{H}} = (\hbar\omega)^{-1} \hat{H}.$$

Damit nehmen der Hamiltonoperator und die Kommutatorbeziehung für Koordinate und Impuls die Gestalt an:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} (\hat{\mathcal{X}}^2 + \hat{\mathcal{P}}^2) \quad , \quad [\hat{\mathcal{X}}, \hat{\mathcal{P}}] = i \hat{1}.$$

Die beiden Operatoren

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\mathcal{X}} + i \hat{\mathcal{P}}) \quad , \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{\mathcal{X}} - i \hat{\mathcal{P}})$$

sind nicht hermitesch und stellen daher keine Observablen dar. Für ihren Kommutator gilt

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = -i [\hat{\mathcal{X}}, \hat{\mathcal{P}}] = \hat{1}.$$

Mit der Definition des Teilchenzahloperators durch

$$\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a} \quad \rightarrow \quad \hat{a} \hat{a}^\dagger = \hat{N} + 1$$

läßt sich der Hamiltonoperator dann in der folgenden Weise umschreiben:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{1}{2} (\hat{a} \hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger \hat{a}) = \hat{N} + \frac{1}{2} \hat{1}.$$

Die Operatoren $\hat{\mathcal{H}}$ und \hat{N} sind hermitesch, es existiert daher eine Basis aus Eigenzuständen von \hat{N} mit

$$\hat{N} |n\rangle = n |n\rangle ,$$

dabei wird hier noch nicht vorausgesetzt, daß die Eigenwerte n ganzzahlig sind. Die $|n\rangle$ sind gleichzeitig Eigenvektoren von $\hat{\mathcal{H}}$:

$$\hat{\mathcal{H}}|n\rangle = (n + \frac{1}{2})|n\rangle .$$

Weil das Normquadrat jedes Zustandsvektors, also auch das von $\hat{a}|n\rangle$, positiv oder Null (nur für den Nullvektor) ist, folgt

$$n = \langle n|\hat{N}|n\rangle = \langle n|\hat{a}^\dagger \hat{a}|n\rangle \geq 0 .$$

Falls $n = 0$ ein Eigenwert ist, gilt daher

$$\hat{a}|n=0\rangle = |0\rangle .$$

(Hier ist der Unterschied zwischen dem Nullvektor $|0\rangle$, der keinen Zustand darstellt, und dem Grundzustand $|n=0\rangle$ zu beachten!) In entsprechender Weise erhält man

$$\langle n|\hat{N} + 1|n\rangle = \langle n|\hat{a} \hat{a}^\dagger|n\rangle = n + 1 > 0 .$$

Das Produkt der beiden Operatoren \hat{N} und \hat{a} läßt sich in der folgenden Weise umformen:

$$\hat{N} \hat{a} = (\hat{a}^\dagger \hat{a}) \hat{a} = (\hat{a} \hat{a}^\dagger - 1) \hat{a} = \hat{a} (\hat{a}^\dagger \hat{a}) - \hat{a} = \hat{a} (\hat{N} - 1) .$$

Durch Anwendung auf $|n\rangle$ folgt daraus

$$\hat{N} \hat{a}|n\rangle = \hat{a} (\hat{N} - 1)|n\rangle = \hat{a} (n - 1)|n\rangle = (n - 1) \hat{a}|n\rangle ,$$

$\hat{a}|n\rangle$ ist also ein Eigenvektor von \hat{N} zum Eigenwert $n - 1$. Die Eigenwerte von \hat{H} und damit auch von \hat{N} gebundener Eigenzustände eines eindimensionalen Problems ($s = 1$) sind aber nicht entartet, daher muß sein:

$$\hat{a}|n\rangle = \alpha|n - 1\rangle ,$$

wobei α eine Konstante ist. Auf die gleiche Weise ergibt sich

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \beta|n + 1\rangle .$$

Der Wert der Konstanten α und β ergibt sich aus dem Normquadrat von $\hat{a}|n\rangle$. Wegen

$$\langle n|\hat{a}^\dagger \hat{a}|n\rangle = |\alpha|^2 \langle n - 1|n - 1\rangle = |\alpha|^2 = n$$

folgt bei Festlegung der willkürlichen Phase von α zu Null

$$\alpha = \sqrt{n}$$

und auf entsprechende Weise

$$\beta = \sqrt{n + 1} .$$

Die charakteristische Eigenschaft der Operatoren \hat{a} und \hat{a}^\dagger ist es also, den Eigenwert der Teilchenzahloperators um 1 zu erniedrigen bzw. zu erhöhen:

$$\begin{aligned} \hat{a}|n\rangle &= \sqrt{n}|n - 1\rangle \\ \hat{a}^\dagger|n\rangle &= \sqrt{n + 1}|n + 1\rangle . \end{aligned}$$

Man nennt sie daher Leiteroperatoren (“ladder operators”), und zwar \hat{a} einen Vernichtungsoperator (“destruction operator”, “step down operator”) und \hat{a}^\dagger einen Erzeugungsoperator (“creation operator”, “step up operator”). Die mehrfache Anwendung von \hat{a} ergibt

$$\hat{a}^m |n\rangle = \gamma |n-m\rangle .$$

Da aber nach der obigen Überlegung alle Eigenwerte, und daher auch $n-m$, positiv oder Null sein müssen, kann dieses Verfahren nicht unbegrenzt fortgesetzt werden, sondern muß bei $m=n$ enden. Die Eigenwerte von \hat{N} sind also die ganzen Zahlen $n=0, 1, 2, \dots$. Daraus folgen die Eigenwerte der Energie:

$$\hat{H} = \hbar\omega (\hat{N} + \frac{1}{2}\hat{1}) \quad \rightarrow \quad E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

in Übereinstimmung mit der Ortsdarstellung.

Wenn man die Eigenvektoren $|n\rangle$ als Basis des Zustandsraumes benutzt, kommt man zur Energiedarstellung (Teilchenzahldarstellung). In ihr sind die Matrixelemente von \hat{a} und \hat{a}^\dagger gegeben durch

$$\langle n|\hat{a}|m\rangle = \sqrt{m} \delta_{n,m-1} \quad , \quad \langle n|\hat{a}^\dagger|m\rangle = \sqrt{m+1} \delta_{n,m+1} .$$

Die Matrizen haben also die folgende Gestalt:

$$\hat{a} \hat{=} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{a}^\dagger \hat{=} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} .$$

Durch Matrizenmultiplikation ergibt sich daraus die Matrix von $\hat{N} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$ und aus ihr die von $\hat{\mathcal{H}} = \hat{N} + 1/2$:

$$\hat{N} \hat{=} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 2 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{\mathcal{H}} \hat{=} \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 3/2 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 5/2 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} .$$

Diese beiden Matrizen sind hermitesch, ebenso wie die von $\hat{\mathcal{X}}$ und $\hat{\mathcal{P}}$:

$$\hat{\mathcal{X}} \hat{=} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{\mathcal{P}} \hat{=} -\frac{i}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ -\sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} .$$

Durch Rücktransformation ergeben sich aus ihnen die Matrizen von \hat{X} und \hat{P} :

$$\hat{X} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}^\dagger + \hat{a}) \quad , \quad \hat{P} = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (\hat{a}^\dagger - \hat{a}) .$$

Mit ihrer Hilfe kann die Erwartungswerte von Koordinate und Impuls berechnen:

$$\langle x \rangle = \langle n|\hat{X}|n\rangle = \langle p \rangle = \langle n|\hat{P}|n\rangle = 0 .$$

damit ergibt sich für die Schwankungsquadrate

$$(\Delta x)^2 = \langle \hat{X}^2 \rangle \quad , \quad (\Delta p)^2 = \langle \hat{P}^2 \rangle .$$

Hier läßt sich \hat{X}^2 durch die Leiteroperatoren \hat{a} und \hat{a}^\dagger ausdrücken:

$$\hat{X}^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} (\hat{a}^2 + \hat{a} \hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a}^{\dagger 2}) .$$

Wegen der Orthogonalität von Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten gilt aber

$$\begin{aligned} \hat{a}^2 |n\rangle &= \sqrt{n(n-1)} |n-2\rangle \quad \rightarrow \quad \langle n | \hat{a}^2 |n\rangle = 0 \\ \hat{a}^{\dagger 2} |n\rangle &= \sqrt{n(n+1)} |n+2\rangle \quad \rightarrow \quad \langle n | \hat{a}^{\dagger 2} |n\rangle = 0 . \end{aligned}$$

Damit ergibt sich wegen $\hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^\dagger = 2\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1 = 2\hat{N} + 1$

$$\begin{aligned} (\Delta x)^2 &= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle n | 2\hat{N} + 1 |n\rangle = \frac{\hbar}{m\omega} (n + \frac{1}{2}) \\ (\Delta p)^2 &= \frac{m\hbar\omega}{2} \langle n | 2\hat{N} + 1 |n\rangle = m\hbar\omega (n + \frac{1}{2}) . \end{aligned}$$

Für das Produkt der beiden Schwankungen folgt daraus

$$\Delta x \Delta p = \hbar (n + \frac{1}{2}) \geq \frac{\hbar}{2}$$

in Übereinstimmung mit der Heisenbergschen Unschärferelation, wobei die Unschärfe des Grundzustandes minimal ist.

Die äquidistanten Energiestufen des harmonischen Oszillators bestätigen die Richtigkeit der Planckschen Hypothese, daß seine Energie ein Vielfaches von $\hbar\omega$ sei, bis auf das Auftreten einer Nullpunktsenergie $\hbar\omega/2$. Diese spielt hier keine Rolle, da nur Energiedifferenzen beobachtet werden. Das elektromagnetische Feld im Vakuum hat bei Beschränkung auf ein endliches Volumen abzählbar-unendlich viele Freiheitsgrade. Seine Energiedichte ist

$$u = \frac{1}{2c^2} (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) .$$

Wie in der Quantenelektrodynamik gezeigt wird, läßt es sich durch einen Satz von abzählbar-unendlich vielen ungekoppelten harmonischen Oszillatoren darstellen, wobei die Rolle von x durch die elektrische Feldstärke \mathbf{E} und die von p durch die magnetische Induktion \mathbf{B} wahrgenommen wird. Da es sich nicht um materielle Teilchen handelt, ist keine Orts- oder Impulsdarstellung möglich, wohl aber eine mit Hilfe der Leiteroperatoren, die dann die Erzeugung und Vernichtung von Photonen beschreiben. Das Auftreten der Nullpunktsenergie führt dabei zu Konvergenzschwierigkeiten.

c) Ungebundene Zustände

Nach dem Superpositionsprinzip ergibt die Überlagerung zweier möglicher Zustände eines Systems wieder einen möglichen Zustand. Falls der Hamiltonoperator nicht explizit von der Zeit abhängt, kann man durch den Separationsansatz

$$\Psi_E(x, t) = \exp(-\frac{i}{\hbar} E t) \psi_E(x)$$

von der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung zur zeitunabhängigen übergehen, deren Lösung $\psi_E(x)$ ist. Falls der Energie-Eigenwert E entartet ist, sind alle Linearkombinationen der verschiedenen $\psi_E(x)$ ebenfalls solche Lösungen. Die zugehörigen $\Psi_E(x, t)$ und damit auch alle Linearkombinationen von ihnen enthalten alle denselben zeitabhängigen Faktor. Sie beschreiben stationäre Zustände mit wohldefinierter Energie, die in ihrer Gesamtheit eine Basis des Zustandsraumes bilden. Die Linearkombination von zwei solchen Basisvektoren mit verschiedenen Energien E_1 und E_2 ;

$$\Psi(x, t) = c_1 \Psi_{E_1}(x, t) + c_2 \Psi_{E_2}(x, t)$$

mit konstanten c_1, c_2 ist dann zwar ebenfalls eine Lösung der Schrödinger-Gleichung, stellt aber keinen stationären Zustand mehr dar und hat keine wohldefinierte Energie.

Während beim harmonischen Oszillator die potentielle Energie mit wachsendem $|x|$ unbeschränkt ansteigt, geht sie für realistische Wechselwirkungen gegen einen Grenzwert, den man zweckmäßigerweise als Nullpunkt der Energiezählung wählt. Je nach der Art des Anstiegs gibt es für $E < 0$ endlich oder abzählbar-unendlich viele Eigenwerte E_n mit normierbaren Eigenvektoren. Für $E > 0$ existiert dagegen ein Kontinuum von Eigenwerten $0 < E < \infty$, deren Eigenvektoren nicht normierbar sind. Die Gesamtheit dieser Eigenvektoren, ob zu diskreten oder kontinuierlichen Eigenwerten gehörig, bildet eine Basis des Zustandsraumes. Man kann daher eine beliebige Wellenfunktion ausdrücken als

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \psi_n(x) + \int_0^\infty c(E) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \psi_E(x) dE .$$

Wir beschränken uns zunächst auf die Betrachtung einer freien Massenpunktes ($V(x) \equiv 0$). Hier gibt es nur ungebundene Zustände mit $E > 0$. Eine Basis aus stationären Zuständen wird gegeben durch

$$\Psi_k(x, t) = A e^{-\frac{i}{\hbar} E t} e^{\pm i k x} .$$

Da hier keine Randbedingungen zu erfüllen sind, sind alle Energie-Eigenwerte zweifach entartet ($\pm k$):

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \hbar \omega \quad \rightarrow \quad \omega = \frac{\hbar k^2}{2m} ,$$

\hat{H} stellt hier also, im Gegensatz zu \hat{p} oder \hat{k} , keinen C.S.C.O. dar. Der Normierungsfaktor A hängt von der Art der Normierung ab. Bisher wurde die p -Normierung gewählt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_p^*(x, t) \Psi_{\bar{p}}(x, t) dx = \delta(p - \bar{p}) \quad \rightarrow \quad A_p = (2\pi\hbar)^{-1/2} ,$$

häufig ist jedoch praktischer die k -Normierung:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_k^*(x, t) \Psi_{\bar{k}}(x, t) dx = \delta(k - \bar{k}) \quad \rightarrow \quad A_k = (2\pi)^{-1/2} .$$

Wegen $p = \hbar k$ besteht der Zusammenhang

$$\Psi_p(x, t) = \hbar^{-1/2} \Psi_k(x, t) .$$

Für die von jetzt an benutzten Basis-Wellenfunktionen in k -Normierung gilt dann

$$\Psi_k(x, t) = (2\pi)^{-1/2} e^{i(\pm kx - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} t)} = (2\pi)^{-1/2} e^{i(\pm kx - \omega t)} .$$

Diese Wellenfunktion beschreibt je nach Vorzeichen von k nach rechts bzw. links laufende Wellen mit der Phasengeschwindigkeit

$$v_p = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar k}{2m} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} .$$

Diese ist abhängig von ω , die Materiewellen erfahren also – im Gegensatz zu elektromagnetischen Wellen – auch im Vakuum eine Dispersion. Bei der Ausbreitung verändert sich die Form der Wellenfunktion, sie zerfließt.

Jede Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für den freien Massenpunkt läßt sich durch Überlagerung solcher Wellen, die als Eigenfunktionen des C.S.C.O. \hat{k} eine Basis bilden, als ein „Wellenpaket“, darstellen:

$$\Psi(x, t) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(k) e^{i(kx - \omega t)} dk .$$

Dieses wird festgelegt durch sein räumliches Spektrum $\varphi(k)$. Im Gegensatz zu den Basis-Wellenfunktionen Ψ_k ist es für geeignete $\varphi(k)$ normierbar:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1$$

und damit in gewissen Grenzen lokalisierbar, aber nicht mehr stationär. Es hat also keine wohldefinierte Energie. Im Verlauf der Zeit bewegt es sich bei gleichzeitiger Verformung (Zerfließen). Wenn seine Form zum Zeitpunkt $t = 0$ gegeben ist durch

$$\Psi(x, 0) = \psi(x) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(k) e^{ikx} dk ,$$

erhält man daraus durch Fourier-Transformation das Spektrum

$$\varphi(k) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) e^{-ikx} dx .$$

Für $t = 0$ werde die Wellenfunktion gegeben durch („Rechteckimpuls“)

$$\Psi(x, 0) = \psi(x) = \begin{cases} A , & |x| \leq \Delta x \\ 0 , & |x| > \Delta x \end{cases} ,$$

dann folgt für das Spektrum

$$\varphi(k) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\Delta x}^{+\Delta x} A e^{-ikx} dx = (2\pi)^{-1/2} \left(-\frac{1}{ik}\right) [e^{-ikx}]_{-\Delta x}^{+\Delta x} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} A \frac{\sin(k\Delta x)}{k} .$$

Es ist nur wesentlich von Null verschieden für $|k\Delta x| \leq \pi$. Daraus ergibt sich

$$\Delta k \approx \pi/\Delta x \quad \rightarrow \quad \Delta x \cdot \Delta k \approx \pi \quad \rightarrow \quad \Delta x \cdot \Delta p \approx \pi \hbar ,$$

also im wesentlichen die Heisenbergsche Unschärferelation. Sie ist hier eine Folge des Wellencharakters der Materie: räumliche Ausdehnung eines Wellenzuges und Breite seines Spektrums sind zueinander umgekehrt proportional.

d) Potentialstreuung

Normierbare Wellenpakete sind nicht-stationär, sie beschreiben die unbeschränkte Bewegung eines Teilchens in einem Potentialfeld. Dieses ist meist von begrenzter Ausdehnung. Ein aus großer Entfernung kommendes Teilchen ist also zunächst frei, tritt dann innerhalb des Einflußbereichs des Feldes mit diesem in Wechselwirkung und entfernt sich schließlich wieder als freies Teilchen ins Unendliche. Diesen Vorgang bezeichnet man als Potentialstreuung, er ist offensichtlich zeitabhängig. Wegen der linearen Superponierbarkeit von Zuständen kann man stattdessen aber auch das Verhalten der Partialwellen betrachten, aus denen sich das Wellenpaket zusammensetzt. Sie beschreiben stationäre Zustände mit wohldefinierter Energie, bei denen eine gleichmäßige Einströmung aus dem Unendlichen stattfindet und die daher keine endliche Norm haben können. Statt der zeitabhängigen ist dann die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung zu lösen, was die Aufgabe wesentlich erleichtert.

Potentialstufe

Die potentielle Energie wird gegeben durch

$$V(x) = V_0 \Theta(x) = \begin{cases} 0 & : x \leq 0 \\ V_0 & : x > 0 \end{cases}$$

Hier sind keine gebundenen Zustände möglich. Es sind zwei Fälle zu unterscheiden:

$$E > V_0$$

In den Bereichen I ($x \leq 0$) und II ($x > 0$) gilt für die Wellenfunktion

$$\begin{aligned} \psi_I(x) &= A_1 e^{+ikx} + A_2 e^{-ikx} \\ \psi_{II}(x) &= A_3 e^{+i\bar{k}x} + A_2 e^{-i\bar{k}x} \end{aligned}$$

mit den Abkürzungen $k^2 = 2mE/\hbar^2$ und $\bar{k}^2 = 2m(E - V_0)/\hbar^2$. Für $|x| \approx \infty$ sind keine Randbedingungen zu berücksichtigen. Setzt man voraus, daß das Teilchen nur von links einfällt, so gilt wegen $A_4 = 0$ bei $x = 0$

$$\begin{aligned} A_1 + A_2 &= A_3 \\ ik(A_1 - A_2) &= i\bar{k}A_3 . \end{aligned}$$

Dieses homogene lineare Gleichungssystem ist unterbestimmt und für beliebige Energien erfüllbar, wobei die Amplitude A_1 frei gewählt werden kann:

$$\begin{aligned} \frac{A_2}{A_1} &= \frac{1 - \bar{k}/k}{1 + \bar{k}/k} = \frac{1 - (1 - V_0/E)^{1/2}}{1 + (1 - V_0/E)^{1/2}} \\ \frac{A_3}{A_1} &= \frac{2}{1 + \bar{k}/k} = \frac{2}{1 + (1 - V_0/E)^{1/2}} \end{aligned}$$

Die Amplitudenverhältnisse sind reell, es tritt also bei $x = 0$ kein Phasensprung auf. Wegen $A_2/A_1 < 1$ wird ein Teil der Welle und, anders als in der klassischen Mechanik, des Teilchens reflektiert. Im Grenzfall $E \rightarrow \infty$ gilt $A_2/A_1 \rightarrow 1$, $A_3/A_1 \rightarrow 0$.

$$E < V_0$$

Hier gibt es eine Randbedingung im Unendlichen. Die Wellenfunktion muß für große x exponentiell abklingen. Es folgt wieder (aber aus einem anderen Grunde) $A_4 = 0$:

$$\begin{aligned} \psi_I(x) &= A_1 e^{+ikx} + A_2 e^{-ikx} \\ \psi_{II}(x) &= A_3 e^{-\kappa x} \end{aligned}$$

mit den Abkürzungen $k^2 = 2mE/\hbar^2$ und $\bar{k}^2 = 2m(V_0 - E)/\hbar^2$. An der Sprungstelle $x = 0$ gilt

$$\begin{aligned} A_1 + A_2 &= A_3 \\ \imath k (A_1 - A_2) &= -\kappa A_3 . \end{aligned}$$

Das Gleichungssystem ist wieder für beliebige E erfüllbar, die Amplitudenverhältnisse werden jetzt aber komplex:

$$\begin{aligned} \frac{A_2}{A_1} &= \frac{1 - \imath \kappa/k}{1 + \imath \kappa/k} = e^{\imath \delta} \quad , \quad \tan \frac{\delta}{2} = \kappa/k \\ \frac{A_3}{A_1} &= \frac{2}{1 + \imath \kappa/k} \quad , \quad \kappa/k = (V_0/E - 1)^{1/2} . \end{aligned}$$

Es handelt sich also um eine Totalreflexion ($|A_2| = |A_1|$) mit einem Phasensprung an der Kante. Gleichzeitig dringt wegen

$$\left| \frac{A_3}{A_1} \right| = \frac{2E}{V_0}$$

eine Welle in das Medium ein, die Eindringtiefe x_0 folgt aus

$$\kappa x_0 = 1 \quad \rightarrow \quad x_0 = \frac{1}{\kappa} = \frac{\hbar^2}{2m(V_0 - E)} .$$

Für $V_0 \rightarrow \infty$ verschwinden sowohl ihre Amplitude als auch ihre Eindringtiefe.

Potentialwall

Die potentielle Energie wird jetzt gegeben durch

$$V(x) = \begin{cases} 0 & : \quad |x| > a \\ V_0 & : \quad |x| \leq a \end{cases}$$

Es handelt sich also um eine Schwelle der Breit $2a$ und der Höhe V_0 . Hier sind die Bereiche I ($x < -a$), II ($-a \leq x < +a$) und III ($x > +a$) zu unterscheiden. Es existieren keine gebundenen Zustände, alle Energiewerte $0 < x < \infty$ sind möglich. Im folgenden wird nur der Fall $E < V_0$ betrachtet, der Fall $E > V_0$ ist ganz ähnlich dem des vorigen Beispiels. Für die Wellenfunktionen gilt in den verschiedenen Bereichen

$$\begin{aligned} \psi_I(x) &= A_1 e^{+ikx} + B_1 e^{-ikx} \\ \psi_{II}(x) &= A_2 e^{-\kappa x} + B_2 e^{+\kappa x} \\ \psi_{III}(x) &= A_3 e^{+ikx} , \end{aligned}$$

dabei sind k und κ die gleichen Abkürzungen wie oben. Es sind auch hier keine Randbedingungen im Unendlichen zu erfüllen, doch wird wieder vorausgesetzt, daß das Teilchen nur von links einströmt. Die Stetigkeitsbedingungen bei $x = -a$ ergeben dann

$$\begin{aligned} A_1 e^{-ika} + B_1 e^{+ika} &= A_2 e^{+\kappa a} + B_2 e^{-\kappa a} \\ \imath k (A_1 e^{-ika} - B_1 e^{+ika}) &= \kappa (-A_2 e^{+\kappa a} + B_2 e^{-\kappa a}) \end{aligned}$$

und die bei $x = +a$ entsprechend

$$\begin{aligned} A_2 e^{-\kappa a} + B_2 e^{+\kappa a} &= A_3 e^{+ika} \\ \kappa (-A_2 e^{-\kappa a} + B_2 e^{+\kappa a}) &= \imath k A_3 e^{+ika} . \end{aligned}$$

Dieses homogene lineare Gleichungssystem für die Unbekannten A_1, A_2, A_3, B_1, B_2 ist bei frei wählbarer Amplitude A_1 für alle E lösbar und liefert die Amplitudenverhältnisse

$$\begin{aligned}\frac{A_2}{A_1} &= -\frac{1}{2} e^{-2ika} (Q_1 + Q_2) \\ \frac{A_3}{A_1} &= -\frac{1}{2} e^{-2ika} (Q_1 - Q_2)\end{aligned}$$

mit den Abkürzungen

$$Q_1 = \frac{\kappa a \tanh(\kappa a) + ika}{\kappa a \tanh(\kappa a) - ika} \quad , \quad Q_2 = \frac{\kappa a \coth(\kappa a) + ika}{\kappa a \coth(\kappa a) - ika} .$$

Daraus ergibt sich als Durchlässigkeitskoeffizient der Schwelle

$$\left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2 = \left[1 + \frac{k^2 + \kappa^2}{2k\kappa} \sinh^2(2\kappa a) \right]^{-1} .$$

Für einen sehr breiten Potentialwall ($\kappa a \gg 1$) gilt dann wegen $\sinh(\kappa a) \approx e^{\kappa a} \gg 1$

$$\left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2 \approx \frac{16k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)} e^{-4\kappa a} \ll 1 .$$

Wie bei der Totalreflexion einer elektromagnetischen Welle an einer Platte endlicher Dicke tritt hier ein mit der Dicke exponentiell abnehmender Teil des Teilchens durch die Schwelle hindurch. Man bezeichnet diese Erscheinung als „Tunnel-Effekt“.

Er ist wichtig für die Erklärung des α -Zerfalls eines Atomkerns. Dabei geht man davon aus, das das α -Teilchen durch eine radiale Schwelle – im eindimensionalen Modell dargestellt durch zwei Schwellen – im Bereich des Kerns gehalten wird, obwohl seine Energie positiv ist. Es läßt sich durch ein Wellenpaket beschreiben, das an den Wänden ständig reflektiert wird. In einem bindenden Potential, wie beim harmonischen Oszillator oder dem Wasserstoffatom, wird es dann durch periodisch konstruktive und destruktive Interferenz am Zerfließen gehindert. Beim α -Zerfall dagegen bewirkt der Tunnel-Effekt, daß seine Amplitude im Innern im Laufe der Zeit ständig abnimmt, es „tunnelt“ nach außen.

KAPITEL 4: SYSTEME MIT MEHREREN FREIHEITSGRADEN

Quantenmechanische Systeme mit mehreren Freiheitsgraden sind in der Regel aus Massenpunkten aufgebaut. Das einfachste Beispiel wird gegeben durch einen Massenpunkt ($s = 3$) in einem Potentialfeld. Dafür gilt in der Ortsdarstellung die Schrödinger-Gleichung

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \hat{H}(\mathbf{r}, \nabla) \Psi = 0$$

mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) .$$

Das Gegenstück dazu ist in der klassischen Mechanik die Hamilton-Jacobi-Gleichung

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H(\mathbf{r}, \nabla S) = 0$$

mit der Hamiltonfunktion

$$H(\mathbf{r}, \nabla S) = \frac{1}{2m_0} (\nabla S)^2 + V(\mathbf{r}, t) .$$

Falls die potentielle Energie nicht explizit von der Zeit abhängt, läßt sich diese Gleichung durch den Ansatz

$$S(\mathbf{r}, t) = W(\mathbf{r}) + f(t)$$

separieren, und es ergibt sich

$$f(t) = -E t .$$

Dabei gilt für $W(\mathbf{r})$ die verkürzte Hamilton-Jacobi-Gleichung

$$H(\mathbf{r}, \nabla W) = E ,$$

die durch Einsetzen der expliziten Form von H die Gestalt

$$\frac{1}{2m_0} (\nabla W)^2 + V(\mathbf{r}) = E$$

annimmt. Sie ist durch die Verwendung der Vektorschreibweise in invarianter Form gegenüber Koordinatentransformationen gegeben und kann in verschiedenen Koordinatensystemen (q_1, q_2, q_3) dargestellt werden. Die am häufigsten verwendeten sind kartesische Koordinaten (x, y, z) , Kugelkoordinaten (r, ϑ, φ) und Zylinderkoordinaten (ρ, φ, z) , seltener werden parabolische Koordinaten (ξ, η, φ) benutzt.

Die verkürzte Hamilton-Jacobi-Gleichung ist eine nicht-lineare partielle Differentialgleichung 1. Ordnung in drei Veränderlichen q_1, q_2, q_3 . Eine konkrete Lösung ist in der Regel nur möglich, wenn sie sich durch den Ansatz

$$W(q_1, q_2, q_3) = W_1(q_1) + W_2(q_2) + W_3(q_3)$$

in drei gewöhnliche Differentialgleichungen in jeweils einer der drei Variablen separieren läßt. Ihr allgemeines Integral hängt dann von drei Integrationskonstanten $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ ab:

$$S = W(q_1, q_2, q_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) - E(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) t .$$

Eine solche Wirkungsfunktion beschreibt eine dreiparametrische Schar von Zuständen. Mit

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_i} = \beta_i$$

wird daraus ein einzelner Zustand (Bahn) ausgesondert. Die β_i sind dabei kanonisch-konjugiert zu den α_i .

Die Möglichkeit der Separation hängt nicht nur vom System, sondern auch vom gewählten Koordinatensystem ab. Im allgemeinen gibt es für ein separables System bis auf triviale Unterschiede (wie Maßstabsänderungen) nur ein solches Koordinatensystem. Bei Separabilität in zwei oder mehr wesentlich verschiedenen Koordinatensystemen kommt es zu speziellen Entartungserscheinungen.

In der Quantenmechanik läßt sich im Falle einer potentiellen Energie, die nicht explizit von der Zeit abhängt, die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung durch den Ansatz

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) f(t)$$

ebenfalls separieren, und es ergibt sich

$$f(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} .$$

Dabei gilt für $\psi(\mathbf{r})$ die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \nabla) \psi = E \psi ,$$

die durch Einsetzen der expliziten Form von \hat{H} die Gestalt

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 \psi + V(\mathbf{r}, t) \psi = E \psi$$

annimmt. Es handelt sich also um eine lineare partielle Differentialgleichung 2. Ordnung in drei Variablen q_1, q_2, q_3 , deren konkrete Lösung in der Regel nur möglich ist, wenn sie durch den Ansatz

$$\psi(q_1, q_2, q_3) = \psi_1(q_1) \psi_2(q_2) \psi_3(q_3)$$

in drei gewöhnliche Differentialgleichungen in jeweils einer der drei Variablen separiert werden kann. Ihr allgemeines Integral hängt dann von drei Integrationskonstanten $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ ab:

$$\Psi = \psi(q_1, q_2, q_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) e^{-\frac{i}{\hbar} E(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) t} .$$

Eine solche Wellenfunktion beschreibt einen einzelnen Zustand. Wenn das zugehörige klassische System in einem bestimmten Koordinatensystem separabel ist, gilt das auch für sein quantenmechanisches Analogon.

a) Separation in kartesischen Koordinaten

Wenn die potentielle Energie nur von einer der Koordinaten, beispielsweise von z , abhängt, lautet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E - V(z)] \psi = 0 .$$

Ein Beispiel dafür ist die Bewegung in einem homogenen Kraftfeld mit $V(z) = Fz$. Mit dem Separationsansatz

$$\psi(x, y, z) = X(x) Y(y) Z(z)$$

ergibt sich nach Kürzen mit $\psi(x, y, z)$ und Umformung

$$-\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E - V(z)] .$$

Die linke Seite dieser Gleichung hängt nur x , die rechte dagegen nur von y und z ab, beide müssen daher derselben Konstanten $A = -2m_0 E_x / \hbar^2$ gleich sein, und es folgt

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} E_x X = 0 .$$

Ebenso ergibt sich mit einer weiteren Separationskonstanten $B = -2m_0 E_y / \hbar^2$

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} E_y Y = 0$$

und mit der Abkürzung $E_z = E - E_x - E_y$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E_z - V(z)] Z = 0 .$$

Die beiden ersten Gleichungen beschreiben jeweils die eindimensionale Bewegung eines freien Teilchen in x - und y -Richtung, die dritte eine Bewegung in z -Richtung im Potentialfeld $V(z)$.

b) Separation in Kugelkoordinaten

Die Umrechnung des Laplace-Operators auf Kugelkoordinaten liefert

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] .$$

Für ein Zentralfeld, bei dem die potentielle Energie nur von r abhängt, ergibt sich als zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E - V(r)] \psi = 0 .$$

Mit dem Separationsansatz

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y(\vartheta, \varphi) = R(r) \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi)$$

entsteht nach Kürzen mit ψ und Umformung

$$\frac{r^2}{R} \left\{ \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E - V(r)] R \right\} = -\frac{1}{Y} \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right\} .$$

Hier hängt die linke Seite nur von r , die rechte nur von den Winkeln ϑ und φ ab, beide müssen daher wieder derselben Konstanten $-\lambda$ gleich sein. Die Differentialgleichung für den Winkelanteil Y ist dann

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + \lambda Y = 0 .$$

Die weitere Zerlegung von $Y(\vartheta, \varphi)$ in $\Theta(\vartheta)$ und $\Phi(\varphi)$ führt zu

$$\frac{\sin^2 \vartheta}{\Theta} \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} \right) + \lambda \Theta \right\} = -\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} .$$

Die linke Seite dieser Gleichung hängt nur von ϑ , die rechte nur von φ ab, beide müssen also derselben Konstanten $-\mu^2$ gleich sein. Daraus folgt für $\Phi(\varphi)$ die Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + \mu^2 \Phi = 0 .$$

Eine Randbedingung ergibt sich daraus, daß $\Phi(\varphi)$ wegen seiner Eindeutigkeit periodisch in φ sein muß (eigentlich nur $|\Phi(\varphi)|$, aber siehe Diskussion bei Bransden-Joachain):

$$\Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi) ,$$

daraus folgt als Lösung der Differentialgleichung

$$\Phi_m(\varphi) = A e^{i m \varphi} \quad , \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots .$$

Die Normierung wird so festgelegt, daß

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_{\bar{m}} d\varphi = \delta_{m,\bar{m}} \quad \rightarrow \quad A = (2\pi)^{-1/2} .$$

Mit der Separationskonstanten $-m^2$ ergibt sich als Differentialgleichung für Θ

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \vartheta^2} + \cot \vartheta \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} + \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} \right) \Theta = 0 ,$$

oder mit dem neuen Variablen $u = \cos \vartheta$

$$(1 - u^2) \frac{d^2 \Theta}{du^2} - 2u \frac{d\Theta}{du} + \left(\lambda - \frac{m^2}{1 - u^2} \right) \Theta = 0 .$$

Diese Gleichung ist singularär bei $u = \pm 1$. Sie besitzt zwei Fundamentallösungen, von denen für beliebige λ die eine bei $u = +1$ ($\vartheta = 0$) und die andere bei $u = -1$ ($\vartheta = \pi$) singularär ist. Eine überall reguläre Lösung existiert nur für diskrete λ , nämlich

$$\lambda = l(l + 1) \quad , \quad l = 0, 1, 2, \dots .$$

In diesem Fall entartet $\Theta(u)$ zu einem Polynom, dem zugeordneten ("associate") Legendre Polynom:

$$\Theta(u) = P_l^m(u) ,$$

das für $m \geq 0$ mit dem gewöhnlichen ("ordinary") Legendre-Polynom $P_l(u)$ auf die folgende Weise zusammenhängt:

$$P_l^m(u) = (1 - u^2)^{m/2} \frac{d^m}{du^m} P_l(u) .$$

$P_l(u)$ ist dabei definiert durch die Formel von Rodrigues

$$P_l(u) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{du^l} (u^2 - 1)^l .$$

Die ersten drei dieser Polynome sind

$$P_0(u) = 1 \quad , \quad P_1(u) = u \quad , \quad P_2(u) = \frac{1}{2} (3u^2 - 1) .$$

Die Definition der zugeordneten Polynome wird für $m < 0$ erweitert durch

$$P_l^m(u) = (-1)^m \frac{(l+m)!}{(l-m)!} P_l^{-m}(u) .$$

Das Orthonormierungsintegral für zwei dieser Polynome ist

$$\int_{-1}^{+1} P_n^m(u) P_n^{\bar{m}}(u) du = \delta_{l\bar{l}} \delta_{m\bar{m}} \frac{2}{2l+1} \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} .$$

Damit ist die normierte Lösung der ϑ -Gleichung mit der Phasenkonvention von Condon-Shortley

$$\Theta_{lm} = (-1)^{(m+|m|)/2} \left[\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \vartheta) .$$

Durch Hinzufügung von $\Phi(\varphi)$ wird der Winkelanteil der Wellenfunktion

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \left[\frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} .$$

Die $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$, manchmal auch Y_l^m geschrieben, werden als Kugelfunktionen ("spherical harmonics") bezeichnet, statt ihrer werden in neuerer Zeit häufig die sogenannten Racah-Tensoren verwendet:

$$C_m^{(l)}(\vartheta, \varphi) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) .$$

Aus der Definition der P_l^m folgt $|m| \leq l$.

Die ersten vier Kugelfunktionen sind

$$\begin{aligned} l=0 : \quad Y_0^0(\vartheta, \varphi) &= + \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \\ l=1 : \quad Y_{+1}^1(\vartheta, \varphi) &= - \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{+\varphi} \\ &Y_0^1(\vartheta, \varphi) = + \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta \\ &Y_{-1}^1(\vartheta, \varphi) = + \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{-\varphi} . \end{aligned}$$

Wie in der klassischen Mechanik haben auch in der Quantenmechanik die bei der Separation auftretenden Konstanten eine physikalische Bedeutung, sie sind die Werte von Bewegungsintegralen, also von dynamischen Größen bzw. Observablen, die bei der zeitlichen Entwicklung des Systems erhalten bleiben. Die letzte der bei der Separation auftretenden Teilgleichungen kann geschrieben als

$$- \imath \hbar \frac{\partial \Phi}{\partial \phi} = m \hbar \Phi(\varphi) ,$$

oder, unter Benutzung der Darstellung der z -Komponente des Drehimpulses,

$$\hat{L}_z \Phi(\varphi) = m \hbar \Phi(\varphi) .$$

$\Phi(\varphi)$ ist also eine Eigenfunktion von \hat{L}_z zum Eigenwert $m\hbar$. Da dieser Operator nur auf die Variable φ wirkt, gilt das gleiche auch für $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$, für $\psi(r, \vartheta, \varphi)$ und für die Wellenfunktion $\Psi(r, \vartheta, \varphi, t)$. Diese beschreibt also einen Zustand, der Eigenzustand der mit

\hat{H} kommutierenden Observablen \hat{L}_z ist. Man bezeichnet m daher manchmal als Richtungs- (Projektions-) Quantenzahl, häufiger jedoch wegen seiner Bedeutung beim Zeeman-Effekt als magnetische Quantenzahl (“magnetic quantum number”).

Auf entsprechende Weise läßt sich die Teilgleichung für Y schreiben als

$$-\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y_{lm} = \hat{L}^2 Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm} ,$$

$Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ und damit auch wieder $\psi(r, \vartheta, \varphi)$ und $\Psi(r, \vartheta, \varphi, t)$ sind also Eigenfunktionen der mit \hat{H} kommutierenden Observablen \hat{L}^2 zum Eigenwert $l(l+1)\hbar^2$. Man nennt l die Nebenquantenzahl (“azimuthal quantum number”). Die drei Observablen $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$ bilden also einen C.S.C.O. und ihre gemeinsamen Eigenvektoren $|E l m\rangle$ eine Basis des Zustandsraumes.

Mit der Abkürzung $P(r) = r R(r)$ wird die verbleibende Teilgleichung für den Radialanteil $R(r)$

$$\frac{d^2 P}{dr^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left[E - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_0 r^2} - V(r) \right] P = 0 .$$

Sie hat die Gestalt der Schrödinger-Gleichung für die eindimensionale Bewegung eines Teilchens mit der Masse m_0 in einem Potentialfeld $V_e(r)$, das gegeben ist durch

$$V_e(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_0 r^2} .$$

Es unterscheidet sich von $V(r)$, wie bei dem entsprechenden Problem in der klassischen Mechanik, um das Zentrifugalpotential $L^2/2m_0 r^2$, wobei L der (Eigen-) Wert des Drehimpulses ist. Auch ohne explizite Kenntnis von $V(r)$ lassen sich Aussagen über das Verhalten von $P(r)$ machen. Für kleine r überwiegt das Zentrifugalpotential, daher ist näherungsweise

$$\frac{d^2 P}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} P = 0 .$$

Diese lineare Differentialgleichung hat zwei Fundamentallösungen, die sich für kleine r folgendermaßen verhalten:

$$P_a(r) \approx A r^{l+1} \quad , \quad P_b(r) \approx B r^{-l} .$$

Die zweite ist bei $r = 0$ singulär, daher kommt wegen der Normierbarkeit der Wellenfunktion nur die erste in Frage. Andererseits ist für große r für im unendlichen beschränkte $V(r)$ mit der Abkürzung $\kappa^2 = -2m_0 E/\hbar^2$ näherungsweise

$$\frac{d^2 P}{dr^2} + \kappa^2 P = 0 .$$

Zwei Fundamentallösungen sind jetzt

$$P_c(r) = C e^{+\kappa r} \quad , \quad P_d(r) = D e^{-\kappa r} .$$

Hier kommt wegen der Normierbarkeit der Wellenfunktion nur $P_d(r)$ in Betracht. Macht man daher den Ansatz

$$P(r) = r^{l+1} e^{-\kappa r} f(r) ,$$

so ergibt sich für die Funktion $f(r)$, die überall bechränkt bleiben muß

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \left[\frac{2l+2}{r} - 2\kappa \right] \frac{df}{dr} - \left[\frac{2l(l+1)}{r} + \frac{2m_0}{\hbar^2} V(r) \right] f = 0 .$$

Das Normierungsintegral wird gegeben durch

$$\int_0^{\infty} R^2(r) r^2 dr = \int_0^{\infty} P^2(r) dr = 1 .$$

Durch Potenzreihenentwicklung von $f(r)$ kann man aber zeigen, daß diese Funktion im allgemeinen für große r wie $e^{2\kappa r}$ anwächst. Die Wellenfunktion $\psi(r, \vartheta, \varphi)$ ist daher nur normierbar, wenn diese Potenzreihe abbricht und zu einem Polynom wird. Das ist nur für eine Reihe diskreter Werte von κ bzw. E der Fall, die Zusatzbedingung der Normierbarkeit führt also zur Quantelung der Energie.

Den Grad n_r dieses Polynoms nennt man die radiale Quantenzahl. Sie stimmt überein mit der Anzahl der Nullstellen von $P(r)$ im Intervall $(0, \infty)$. Man kann dann einen Radialoperator \hat{f}_r („Nullstellenabzähloperator“) definieren, dessen Eigenwerte die n_r sind. Er kommutiert sowohl mit dem Hamiltonoperator, als auch mit \hat{L}^2 und \hat{L}_z , bildet also mit den letzteren beiden einen C.S.C.O., dessen gemeinsame Eigenvektoren $|n_r l m\rangle$ den Zustandsraum aufspannen. Da ein Zustand durch die Eigenwerte n_r, l, m festgelegt ist, muß sich der Eigenwert der Energie durch die ausdrücken lassen: $E(n_r, l, m)$. Die Radialgleichung für $f(r)$ hängt aber nicht von der Quantenzahl m ab und damit auch nicht ihre Eigenwerte κ bzw. E : $E(n_r, l)$. Diese $(2l + 1)$ -fache m -Entartung ist eine Folge der Kugelsymmetrie des Potentials $V(r)$, sie wird daher auch als Richtungsentartung bezeichnet.

c) Harmonischer Oszillator

Entsprechend den Überlegungen beim eindimensionalen harmonischen Oszillator führt die Reihenentwicklung eines beliebigen Potentials $V(\mathbf{r})$ um eine Ruhelage \mathbf{r}_0 herum, wobei ohne Beschränkung der Allgemeinheit $\mathbf{r}_0 = \mathbf{0}$ und $V(\mathbf{r}_0) = 0$ gesetzt werden kann, in der niedrigsten Ordnung zu

$$V(\mathbf{r}) = V(x, y, z) = \frac{m_0}{2} (\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2) .$$

Separation in kartesischen Koordinaten

Die zugehörige zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung lautet

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E - \frac{m_0}{2} (\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2)] \psi = 0 .$$

Sie läßt sich durch den Ansatz

$$\psi(x, y, z) = X(x) Y(y) Z(z)$$

separieren und ergibt die drei Teilgleichungen

$$\begin{aligned} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E_x - \frac{m_0 \omega_x^2}{2} x^2] X &= 0 \\ \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E_y - \frac{m_0 \omega_y^2}{2} y^2] Y &= 0 \\ \frac{d^2 Z}{dz^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E_z - \frac{m_0 \omega_z^2}{2} z^2] Z &= 0 \end{aligned}$$

mit den beiden Separationskonstanten $2m_0E_x/\hbar^2$ und $2m_0E_y/\hbar^2$ und der Abkürzung $E_z = E - E_x - E_y$. Jede dieser drei Gleichungen hat die Form der zeitunabhängigen Schrödingergleichung für einen eindimensionalen harmonischen Oszillator. Der Eigenwert der Energie ist für die erste

$$E_x = \hbar\omega_x \left(n_x + \frac{1}{2} \right)$$

und die zugehörige Wellenfunktion

$$X(x) = \left[\frac{1}{2^{n_x} n_x!} \left(\frac{m_0 \omega_x}{\hbar \pi} \right) \right]^{1/2} \exp \left(- \frac{m_0 \omega_x}{2\hbar} x^2 \right) H_{n_x} \left(\sqrt{\frac{m_0 \omega_x}{\hbar}} x \right),$$

die entsprechenden Größen für die beiden anderen Gleichungen folgen daraus durch zyklische Permutation von x, y, z . $\psi(x, y, z)$ ist eine gemeinsame Eigenfunktion der drei Operatoren (C.S.C.O.) $\hat{H}_x, \hat{H}_y, \hat{H}_z$ zu den Eigenwerten E_x, E_y, E_z , der Eigenwert der Energie $E = E_x + E_y + E_z$ ist nicht-entartet, solange keine zwei der Frequenzen $\omega_x, \omega_y, \omega_z$ in einem rationalen Verhältnis stehen.

Im Sonderfall des isotropen (sphärischen) Oszillators mit

$$\omega_x = \omega_y = \omega_z = \omega$$

kann man eine Hauptquantenzahl n definieren durch

$$n = n_x + n_y + n_z,$$

dann hängen die Eigenwerte der Energie nur von n ab:

$$E_n = \hbar\omega \left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right) = \hbar\omega \left(n + \frac{3}{2} \right).$$

Für gegebenes n entspricht jede Partition in n_x, n_y, n_z dem gleichen Energiewert, dieser ist also entartet, und der Entartungsgrad ist

$$g_n = \frac{(n+1)(n+2)}{2}.$$

Für $n = 1$ sind die möglichen Partitionen $(n_x, n_y, n_z) = (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1)$. Sie gehören alle zum Eigenwert $E_1 = \frac{5}{2}\hbar\omega$, die zugehörigen Eigenvektoren $|1\ 0\ 0\rangle, |0\ 1\ 0\rangle, |0\ 0\ 1\rangle$ spannen daher einen dreidimensionalen Unterraum des Zustandsraumes auf. Die Auswahl der Basis ist allerdings nicht eindeutig, eine weitere wird durch

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|1\ 0\ 0\rangle + \imath |0\ 1\ 0\rangle), \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\ 0\ 0\rangle - \imath |0\ 1\ 0\rangle), \quad |0\ 0\ 1\rangle$$

gegeben. Die beiden gehen auseinander durch eine unitäre Transformation hervor.

Separation in Kugelkoordinaten

Im Fall des isotropen Oszillators kann man die potentielle Energie aber auch schreiben als

$$V(\mathbf{r}) = \frac{m_0}{2} r^2 = V(r).$$

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung läßt sich daher auch in Kugelkoordinaten separieren mit dem Ansatz

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{r} P(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi).$$

Für den Radialanteil ergibt sich dann mit den Abkürzungen

$$k^2 = \frac{2m_0E}{\hbar^2}, \quad \lambda = \frac{m_0\omega}{\hbar}, \quad \mu = \frac{E}{\hbar\omega}$$

die Differentialgleichung (radiale Schrödinger-Gleichung)

$$\frac{d^2 P}{dr^2} + [k^2 - \frac{l(l+1)}{2r^2} - \lambda^2 r^2] P = 0 .$$

Macht man ähnlich wie oben den Ansatz

$$P(r) = r^{l+1} e^{-\frac{\lambda}{2} r^2} f(r)$$

und substituiert r durch die neue Variable $u = \lambda r^2$, so ergibt sich für $f(u)$ die Differentialgleichung

$$u \frac{d^2 f}{du^2} + [(l + \frac{3}{2}) - u] \frac{df}{du} - [\frac{1}{2}(l + \frac{3}{2}) - \frac{1}{2} \mu] f = 0 .$$

Das ist wieder eine Kummer-Laplace-Gleichung. Sie hat zwei Fundamentallösungen, von denen die eine zu einem bei $r = 0$ singulären $f(r)$ führt und deshalb nicht Bestandteil der Wellenfunktion sein kann, die bei $r = 0$ reguläre ist

$$f(r) = {}_1F_1(\frac{1}{2}(l + \frac{3}{2} - \mu); l + \frac{3}{2}; \lambda r^2) .$$

Für beliebige μ bzw. E folgt aus ihrer Reihenentwicklung, daß sie sich für große r wie $\exp \lambda r^2$ verhält und daher nicht normierbar ist. Wenn aber gilt:

$$l + \frac{3}{2} - \mu = -2n_r \quad , \quad n_r = 0, 1, 2, \dots ,$$

bricht die Potenzreihe ab und entartet zu einem Polynom vom Grade n_r .

Es handelt sich in diesem Fall um ein verallgemeinertes Laguerre-Polynom („mathematische“ Definition):

$${}_1F_1(-n_r; l + \frac{3}{2}; \lambda r^2) = \frac{n_r! \Gamma(l + \frac{3}{2})}{\Gamma(n_r + l + \frac{1}{2})} P_{n_r}^{l+\frac{1}{2}}(\lambda r^2) .$$

Für die Energie $E = \hbar \omega \mu$ folgt aus der Abbruchbedingung und der Definition der Hauptquantenzahl $n = 2n_r + l$

$$E_n = \hbar \omega (2n_r + l + \frac{3}{2}) = \hbar \omega (n + \frac{3}{2})$$

in Übereinstimmung mit dem obigen Ergebnis. Die Entartung von E_n ist von zweierlei Natur. Zunächst erhält man, wie bei jedem Zentralpotential, für ein gegebenes l die $(2l+1)$ -fache m -Entartung. Zusätzlich gehören aber zu einem gegebenen n verschiedene n_r und damit auch verschiedene $l = n - 2n_r$, diese Entartung wird als „zufällig“ („accidental“) bezeichnet. Der gesamte Entartungsgrad ist wieder $(n+1)(n+2)/2$. Die Ursache der zufälligen Entartung ist, wie in der klassischen Mechanik, die Möglichkeit der Separation in zwei wesentlich verschiedenen Koordinatensystemen.

Für $n = 1$ gibt es nur die Möglichkeit $n_r = 0, l = 1$, dazu gehören die drei Werte $m = +1, 0, -1$. Wegen $n_r = 0$ ist $f(r) \equiv 1$, und die Wellenfunktion hat die Gestalt

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = N r \exp(-\frac{m_0 \omega}{2\hbar} r^2) Y_{1m}(\vartheta, \varphi) .$$

Die Normierungskonstante N folgt aus

$$\int_0^\infty R^2(r) r^2 dr = N^2 \int_0^\infty r^4 \exp\left(-\frac{m_0 \omega}{\hbar} r^2\right) dr = 1 \quad \rightarrow \quad N = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{m_0 \omega}{\hbar}\right)^{5/2} .$$

Für beliebige n_r und l ist sie

$$N = \left[\frac{\Gamma(n_r + l + \frac{3}{2})}{n_r! [\Gamma(l + \frac{3}{2})]^2} \right]^{1/2} \left(\frac{m_0 \omega}{\hbar}\right)^{l+3/2} .$$

d) Coulomb-Problem

Das, historisch gesehen, wichtigste Anwendungsbeispiel für die klassische Mechanik, das ihre Entwicklung wesentlich beeinflusst hat, ist das Kepler-Problem der Bewegung eines Planeten im Gravitationsfeld der Sonne. Von gleicher Bedeutung ist für die Quantenmechanik das analoge Coulomb-Problem der Bewegung eines Elektrons im Coulombfeld eines Z -fach geladenen Atomkerns. In beiden Fällen kann wegen seiner großen Masse der Zentralkörper in guter Näherung als unbeweglich angesehen werden. Das Problem reduziert sich dann auf das der Bewegung eines Massenpunktes in einem Zentralfeld, das proportional zu $1/r$ ist. Im Fall des Elektrons gilt

$$V(r) = -\frac{Z e_0^2}{r} .$$

Separation in Kugelkoordinaten

Die zugehörige zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung läßt sich in Kugelkoordinaten durch den Ansatz

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{r} P(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

separieren, dabei gilt für den Radialanteil die Differentialgleichung

$$\frac{d^2 P}{dr^2} + \left[-\kappa^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Zm_0 e_0^2}{\hbar^2 r^2} \right] P = 0$$

mit der Abkürzung $\kappa^2 = -2m_0 E / \hbar^2$. Wie früher folgt mit dem Produktansatz

$$P(r) = r^{l+1} e^{-\kappa r} f(r)$$

und dem Wechsel zur Variablen $u = 2\kappa r$ für $f(u)$ die Gleichung

$$u \frac{d^2 f}{du^2} + (2l+2-u) \frac{df}{du} - \left(l+1 - \frac{Zm_0 e_0^2}{\hbar^2 \kappa} \right) f = 0 .$$

Mit den Abkürzungen $a = l+1 - Zm_0 e_0^2 / \hbar^2 \kappa$ und $b = 2l+2$ entsteht die Kummer-Laplace-Gleichung

$$u \frac{d^2 f}{du^2} + (b-u) \frac{df}{du} - a f = 0$$

mit der bei $u = 0$ regulären Lösung

$$f(u) = {}_1F_1(a; b; u) ,$$

der (nicht-normierte) Radialanteil der Wellenfunktion ist daher

$$P(r) = r^{l+1} e^{-\kappa r} {}_1F_1\left(l+1 - \frac{Zm_0 e_0^2}{\hbar^2 \kappa}; 2l+2; 2\kappa r\right) .$$

Für große r verhält sich aber $f(r)$ wie $e^{2\kappa r}$. $P(r)$ und damit $\psi(\mathbf{r})$ sind daher nur normierbar, wenn die Potenzreihe für die konfluente hypergeometrische Funktion abbricht und zu einem Polynom wird, es muß also sein

$$a = l+1 - \frac{Zm_0 e_0^2}{\hbar^2 \kappa} = -n_r \quad , \quad n_r = 0, 1, 2, \dots .$$

Die Randbedingung der Normierbarkeit führt also zur Quantelung von κ und damit der Energie $E = \hbar^2 \kappa^2 / 2m_0$. Da die Wellenfunktion eine gemeinsame Eigenfunktion des

C.S.C.O. aus den drei Observablen $\hat{f}_r, \hat{L}^2, \hat{L}_z$ zu den Eigenwerten $n_r, l(l+1)\hbar^2, m\hbar$ ist, muß sich der Eigenwert der Energie durch diese drei Quantenzahlen ausdrücken lassen:

$$E(n_r, l, m) = -\frac{Z^2 m_0 e_0^4}{2\hbar^2} \frac{1}{(n_r + l + 1)^2} .$$

Wie für jedes Radialfeld ist er wegen der Kugelsymmetrie des Systems unabhängig von m (Richtungsentartung), er hängt aber außerdem von n_r und l nur in der Kombination $n_r + l + 1$ ab. Definiert man also die Hauptquantenzahl n durch

$$n = n_r + l + 1$$

so hängt die Energie eines Zustandes nur noch von seiner Hauptquantenzahl ab:

$$E(n, l, m) = -\frac{Z^2 m_0 e_0^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = E(n) .$$

Bei gegebenem n ist sie unabhängig von l (l -Entartung). Wie beim sphärischen Oszillator tritt also auch beim Coulomb-Problem eine „zufällige“ Entartung („accidental degeneracy“) auf, die im Gegensatz zur m -Entartung nicht auf eine unmittelbar ersichtliche Symmetrie des Systems zurückzuführen ist. Der Entartungsgrad für ein gegebenes n ist

$$g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2 .$$

Im folgenden werden die Zustände dieses Systems durch die drei Quantenzahlen n, l, m gekennzeichnet. Der zugehörige C.S.C.O. besteht aus den Observablen $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$, seine Eigenwerte sind

$$-\frac{Z^2 m_0 e_0^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} , \quad l(l+1)\hbar^2 , \quad m\hbar .$$

Es ist aber zu beachten, daß die Hauptquantenzahl n nur eine abgeleitete Größe ohne unmittelbare Bedeutung ist. Sie läßt sich mit der obigen Beziehung für beliebige Radialfelder definieren, liefert dann aber nicht mehr die Eigenwerte der Energie. (Beim isotropen harmonischen Oszillator wird ebenfalls eine Hauptquantenzahl n mit direkter Beziehung zu den Eigenwerten der Energie definiert, die aber von der hier verwendeten verschieden ist.) Bei einem beliebigen Zentralfeld (zum Beispiel näherungsweise für ein Alkali-Atom) gilt

$$E = E(n_r, l) = E(n, l) ,$$

dort ist die l -Entartung also aufgehoben, während die m -Entartung bestehen bleibt. Für ein solches Eielektronensystem stellt man üblicherweise die Energie-Eigenwerte in einem sogenannten Grotrian-Diagramm dar. Dabei werden alle Eigenwerte, die zum gleichen l gehören, in Form einer Leiter aufgetragen, deren Sprossen durch die Hauptquantenzahl nummeriert werden, während die Leitern für verschiedene l nebeneinander angeordnet sind. Für ein reines Coulombfeld (wasserstoffähnliche Systeme) sind die Sprossen mit gleichem n wegen der l -Entartung auf gleicher Höhe. Statt der Nebenquantenzahl wird aus historischen Gründen oft eine Kodierung durch Buchstaben gewählt: $l = 0, 1, 2, 3, \dots \hat{=} s, p, d, f, \dots$. Alle Zustände („state“), die sich nur in der Quantenzahl m und damit nicht in der Energie unterscheiden, werden zu einem Energieniveau („level“) zusammengefaßt.

Mit der Abkürzung $a_0 = \hbar^2 / m_0 e_0^2$ (Bohr-Radius) lassen sich die Eigenwerte von κ und E schreiben als

$$\kappa_n = \frac{Z}{n a_0} \quad \rightarrow \quad E_n = -\frac{Z^2 e_0^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} .$$

Häufig werden sogenannte atomare Einheiten ("atomic units", a.u.) benutzt, in denen $e_0 = m_0 = \hbar = 1$ ist. Die atomare Energieeinheit ist dann $e_0^2/2a_0$ und wird als ein Hartree bezeichnet, doch ist daneben auch die Hälfte davon, ein Rydberg, in Gebrauch, da sie mit der Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms übereinstimmt.

Für den Radialanteil der Wellenfunktion ergibt sich dann

$$P_{nl}(r) = N \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^{l+1} e^{-Zr/na_0} {}_1F_1(l+1-n; 2l+2; 2Zr/n) .$$

Die Normierungskonstante N folgt aus der Bedingung

$$\int_0^\infty P^2(r) dr = 1 \quad \rightarrow \quad N = \frac{1}{(2l+1)!} \left[\frac{Z(n+l)!}{a_0 n^2 (n-l-1)!} \right]^{1/2} .$$

Häufig wird statt der konfluenten hypergeometrischen Funktion ein Laguerre-Polynom verwendet, das definiert ist durch ("physikalische" Definition)

$$L_q^p(u) = (-1)^p \frac{(q!)^2}{p!(q-p)!} {}_1F_1(p-q; p+1; u) .$$

Der Radialanteil nimmt dann die Form

$$P_{nl}(r) = \bar{N} \left(\frac{2Zr}{na_0} \right)^{l+1} e^{-Zr/na_0} L_{n+l}^{2l+1}(2Zr/na_0)$$

an, wobei für den geänderten Normierungsfaktor \bar{N} gilt

$$\bar{N} = - \left[\frac{Z(n-l-1)!}{a_0 n^2 [(n+l)!]^3} \right]^{1/2} .$$

Für den Grundzustand des Wasserstoffatoms ($Z = 1$, $n = 1$, $l = 0 \rightarrow m = 0$) gilt

$$E_{100} = -e_0^2/2a_0 \quad , \quad \psi_{100}(\mathbf{r}) = a_0^{-3/2} 2 e^{-r/a_0} (4\pi)^{-1/2} \\ \rightarrow \quad \Psi_{100}(\mathbf{r}, t) = (\pi a_0^3)^{-1/2} e^{-r/a_0} e^{i t e_0^2/2\hbar a_0} .$$

Die Wellenfunktionen $\psi_{nlm}(\mathbf{r})$ beschreiben gemeinsame Eigenzustände des C.S.C.O. $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{L}_z$, in denen die Observablen $\hat{\mathbf{r}}$ und $\hat{\mathbf{p}}$ keine wohldefinierten Werte haben. Das gleiche gilt dann auch für die kinetische und potentielle Energie \hat{T} und \hat{V} sowie für die Potenzen von \hat{r} . Mit Hilfe der Wellenfunktion lassen sich die Erwartungswerte $\langle r \rangle$ und $\langle r^{-1} \rangle$ einfach berechnen:

$$\langle r \rangle = a_0 \frac{n^2}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\} \quad , \quad \langle r^{-1} \rangle = \frac{Z}{a_0 n^2} \neq \langle r \rangle^{-1} .$$

Daraus ergibt sich sofort der Erwartungswert der potentiellen Energie:

$$\langle V \rangle = -Z e_0^2 \langle r^{-1} \rangle = -\frac{Z^2 e_0^2}{a_0 n^2}$$

und aus der Definition der Gesamtenergie wegen $\langle E \rangle = E_n$

$$\langle T \rangle = \langle H \rangle - \langle V \rangle = E_n - \langle V \rangle = +\frac{Z^2 e_0^2}{2a_0 n^2} ,$$

es ist also $\langle V \rangle = -2 \langle T \rangle$ (Virialsatz).

Separation in parabolischen Koordinaten

Die Ursache für das Auftreten der l -Entartung beim Coulomb-Problem liegt in der Möglichkeit der Separation der Schrödinger-Gleichung in einem zweiten wesentlich verschiedenen Koordinatensystem, nämlich in parabolischen Koordinaten. Sie lassen sich mit Hilfe der Kugelkoordinaten definieren durch

$$\xi = r(1 - \cos \vartheta) \quad , \quad \eta = r(1 + \cos \vartheta) \quad , \quad \varphi = \varphi .$$

In diesem Koordinatensystem nimmt der Laplace-Operator die Gestalt

$$\frac{4}{\xi + \eta} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \right] + \frac{1}{\xi \eta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} = 0 .$$

an. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung lautet dann

$$\frac{4}{\xi + \eta} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial \psi}{\partial \eta} \right) \right] + \frac{1}{\xi \eta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{2Ze_0^2}{\xi + \eta} \right) \psi = 0 .$$

Mit der Abkürzung $\kappa^2 = -2m_0 E / \hbar^2$ und dem Separationsansatz

$$\psi(\xi, \eta, \varphi) = F(\xi) G(\eta) \Phi(\varphi)$$

erhält man auf die übliche Weise durch Einführen der Separationskonstanten β_1 und m zunächst wieder die Gleichung

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi = 0$$

mit den normierten Lösungen

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i m \varphi} \quad , \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots .$$

Für $F(\xi)$ und $G(\eta)$ ergeben sich mit $\beta_2 = Z/a_0 - \beta_1$ die Differentialgleichungen

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{dF}{d\xi} \right) + \left[-\frac{\kappa^2 \xi}{4} - \frac{m^2}{4\xi} + \beta_1 \right] F &= 0 \\ \frac{d}{d\eta} \left(\eta \frac{dG}{d\eta} \right) + \left[-\frac{\kappa^2 \eta}{4} - \frac{m^2}{4\eta} + \beta_2 \right] G &= 0 . \end{aligned}$$

Sie haben die bei $\xi = 0$ bzw. $\eta = 0$ regulären Lösungsfunktionen

$$\begin{aligned} F(\xi) &= A \xi^{|m|/2} \exp(-\kappa \xi / 2) {}_1F_1 \left(\frac{1}{2}(|m| + 1) - \beta_1 \kappa; |m| + 1; \kappa \xi \right) \\ G(\eta) &= B \eta^{|m|/2} \exp(-\kappa \eta / 2) {}_1F_1 \left(\frac{1}{2}(|m| + 1) - \beta_2 \kappa; |m| + 1; \kappa \eta \right) . \end{aligned}$$

Damit die Wellenfunktion normierbar ist, müssen die konfluenten hypergeometrischen Funktionen sich auf Polynome reduzieren, es muß also sein

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(|m| + 1) - \beta_1 \kappa &= -n_1 \quad , \quad n_1 = 0, 1, 2, \dots \\ \frac{1}{2}(|m| + 1) - \beta_2 \kappa &= -n_2 \quad , \quad n_2 = 0, 1, 2, \dots . \end{aligned}$$

n_1 und n_2 heißen parabolische (wegen ihrer Bedeutung für den Starkeffekt manchmal auch „elektrische“) Quantenzahlen. Durch Addition dieser beiden Gleichungen und Auflösen nach κ bzw. E ergeben sich die Eigenwerte der Energie

$$E(n_1, n_2, m) = -\frac{Z^2 m_0 e_0^4}{2\hbar^2} \frac{1}{(n_1 + n_2 + |m| + 1)^2} .$$

Sie hängen nicht von n_1, n_2, m einzeln, sondern nur von der Kombination

$$n = n_1 + n_2 + |m| + 1$$

ab. Definiert man weiter eine Quantenzahl k durch

$$k = n_1 - n_2 ,$$

so kann man statt des vollständigen Satzes von Quantenzahlen n_1, n_2, m auch den Satz n, k, m verwenden. Der letztere besteht aus den Eigenwerten von drei miteinander kommutierenden Operatoren $\hat{H}, \hat{A}, \hat{L}_z$, wobei die physikalische Bedeutung von \hat{A} im wesentlichen die der z -Komponente des Laplace-Runge-Lenz-Vektors ist. Für gegebenes n kann man wieder durch Abzählen aller möglichen Kombinationen von n_1, n_2, m zeigen, daß der Entartungsgrad des zugehörigen Eigenwerts der Energie n^2 ist.

Das Normierungsintegral für gebundene Zustände:

$$\int_0^\infty \int_0^\infty F_{n_1 m}^2(\xi) G_{n_2 m}^2(\eta) \frac{(\xi + \eta)}{4} d\xi d\eta = 1$$

ergibt schließlich als Normierungskonstante

$$\frac{A B}{\sqrt{2\pi}} = \frac{1}{n^{m+2} (|m|!)^2} \sqrt{\frac{(n_1 + |m|)! (n_2 + |m|)!}{n_1! n_2! \pi}} .$$

Mitbewegung des Atomkerns

Bisher wurde bei der Behandlung des Coulomb-Problems davon ausgegangen, daß die Masse des Atomkerns, im Falle des Wasserstoffatoms also die des Protons, die des Elektrons in einem solchen Maße überwiegt, daß von seiner Mitbewegung abgesehen werden kann. Das Problem reduziert sich damit auf das der Bewegung eines elektrisch geladenen Massenpunktes in einem äußeren elektrostatischen Feld. Macht man diese Annahme nicht, so handelt es sich um das quantenmechanische Gegenstück des klassischen Zweikörperproblems, nämlich die Bewegung eines abgeschlossenen Systems aus zwei Massenpunkten mit den Massen m_n (Kern) und m_0 (Elektron), deren Wechselwirkung nur von ihrem Abstand r abhängt. Speziell für den Fall der Coulombwechselwirkung ist

$$V(r) = -\frac{Z e_0^2}{r} .$$

Die Zahl der Freiheitsgrade des Systems beträgt dann $s = 6$, und in der Ortsdarstellung werden seine Zustände beschrieben durch Wellenfunktionen, die von den sechs Koordinaten $\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_e$ abhängen. Die Wahrscheinlichkeit, es in einem Zustand anzutreffen, bei dem der Kern in einem Volumenelement $d^3 r_n$ um \mathbf{r}_n und das Elektron in $d^3 r_e$ um \mathbf{r}_e herum lokalisiert sind, ist dann

$$|\Psi(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_e, t)|^2 d^3 r_n d^3 r_e .$$

Der Hamiltonoperator setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie T_n der Bewegung des Kerns, der entsprechenden T_e des Elektrons und der potentiellen Energie V der Wechselwirkung:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V} .$$

In der Ortsdarstellung lautet dann die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n} \nabla_n^2 \psi - \frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_e^2 \psi + V(|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e|) \psi = E \psi ,$$

dabei ist ∇_k^2 der Laplace-Operator bezüglich der Koordinaten des Teilchens k :

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} .$$

Wie in der klassischen Mechanik läßt sich das System durch die Transformation auf Schwerpunkts- und Relativkoordinaten formal in zwei unabhängige Teilsysteme zerlegen. Setzt man

$$\mathbf{R} = \frac{m_n}{m_n + m_0} \mathbf{r}_n + \frac{m_0}{m_n + m_0} \mathbf{r}_0 \quad , \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_n - \mathbf{r}_e \quad ,$$

so nimmt mit den Abkürzungen M (Gesamtmasse) und m_e (reduzierte Masse), definiert durch

$$M = m_n + m_0 \quad , \quad \frac{1}{m_e} = \frac{1}{m_n} + \frac{1}{m_0} \quad ,$$

die Schrödinger-Gleichung die Form

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \psi - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 \psi + V(r) \psi = E \psi$$

an. Mit dem Separationsansatz $\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \psi_a(\mathbf{R}) \psi_b(\mathbf{r})$ folgt in der üblichen Weise

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{\psi_a} \nabla_R^2 \psi_a - E = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{\psi_b} \nabla_r^2 \psi_b + V(r) \equiv E_b \quad .$$

Dabei ist E_b eine Separationskonstante. Setzt man noch zur Abkürzung $E_a = E - E_b$, so ergeben sich die beiden Gleichungen

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 \psi_a &= E_a \psi_a \\ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_r^2 \psi_b + V(r) \psi_b &= E_b \psi_b \quad . \end{aligned}$$

Von ihnen beschreibt die erste die freie Bewegung des Massenmittelpunktes, die zweite die Bewegung eines fiktiven Massenpunktes mit der Masse m_e im Zentralfeld $V(r)$. Beide Teilprobleme sind schon früher behandelt worden. Im Sonderfall der Coulomb-Wechselwirkung folgt für die Eigenwerte der Energie bei gebundenen Zuständen

$$E_n = -\frac{Z^2 m_e e_0^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad .$$

Sie unterscheiden sich von denen für System mit einem unendlich schweren Kern nur um den Faktor

$$\frac{m_e}{m_0} = \frac{1}{1 + m_0/m_n} \quad ,$$

was beim Vergleich von leichtem und schwerem Wasserstoff zur Isotopie-Verschiebung der Spektrallinien führt.

e) Freies Teilchen

Dieses Problem ist schon früher mit Hilfe kartesischer Koordinaten behandelt worden und ergab als Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung ebene Wellen

$$\psi(x, y, z) = (2\pi)^{-3/2} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)}$$

mit dem Wellenvektor $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$ und der Energie

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_0} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} .$$

Andererseits läßt sich diese Gleichung wegen $V(r) \equiv 0$ auch in Kugelkoordinaten separieren:

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) ,$$

was häufig der Symmetrie der Aufgabenstellung (zum Beispiel Streuprobleme) besser angepaßt ist. Der Radialanteil $R(r)$ erfüllt dann die Differentialgleichung

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left[E - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_0 r^2} \right] R = 0 .$$

Mit der dimensionslosen Variablen $x = kr$ wird daraus die Differentialgleichung der sphärischen Besselfunktionen:

$$x \frac{d^2 R}{dx^2} + 2 \frac{dR}{dx} + \left[x - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] R = 0$$

mit den beiden Fundamentallösungen (sphärische Bessel- und Neumannfunktion)

$$R_a(x) = j_l(x) \quad , \quad R_b(x) = n_l(x)$$

oder den daraus durch Linearkombination hervorgehenden sphärischen Hankelfunktionen

$$h_l^{(1)}(x) = j_l(x) + i n_l(x) \quad , \quad h_l^{(2)}(x) = j_l(x) - i n_l(x) .$$

Diese Funktionen lassen sich in geschlossener Form durch trigonometrische bzw. Exponentialfunktionen darstellen, zum Beispiel ist

$$j_0(x) = + \frac{\sin x}{x} \quad , \quad n_0(x) = - \frac{\cos x}{x} \quad \rightarrow \quad h_0^{(1)}(x) = - \frac{e^{+ix}}{x} \quad , \quad h_0^{(2)}(x) = + \frac{e^{-ix}}{x} .$$

Ihren Namen haben sie daher, daß mit dem Ansatz

$$R(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} f(x)$$

für $f(x)$ die Besselsche Differentialgleichung

$$x^2 \frac{d^2 f}{dx^2} + x \frac{df}{dx} + [x^2 - (l + \frac{1}{2})^2] f = 0$$

mit den Lösungen $J_{l+1/2}(x)$, $N_{l+1/2}(x)$, $H_{l+1/2}^{(1)}(x)$, $H_{l+1/2}^{(2)}(x)$ entsteht. Für diese Funktionen findet sich eine Fülle von Rekursionsformeln, Reihen- und asymptotischen Entwicklungen usw. in den meisten Lehrbüchern der Quantenmechanik und bei Abramowitz-Stegun.

Während die Basis-Funktionen in kartesischen Koordinaten durch durch drei kontinuierliche Quantenzahlen k_x, k_y, k_z festgelegt werden, handelt es sich bei den entsprechenden Funktionen in Kugelkoordinaten um eine kontinuierliche und zwei diskrete Quantenzahlen k, l, m . Es besteht die Beziehung

$$(2\pi)^{-3/2} \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\vartheta_k, \varphi_k) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) ,$$

die auch als die Entwicklung einer ebenen Welle nach Kugelwellen bezeichnet wird. Dabei sind ϑ_k und φ_k die Richtungswinkel des Wellenvektors $\mathbf{k} = (k, \vartheta_k, \varphi_k)$. Ihr wichtigstes Anwendungsgebiet finden diese Wellenfunktionen bei der Betrachtung von Stoß- und Streuproblemen.

KAPITEL 5: SYMMETRIEN UND QUANTENZAHLEN

Bei Transformationen eines quantenmechanischen Systems wie Verschiebungen Drehungen, Vertauschung zweier identischer Teilchen, Raum-, Zeit- und Ladungsspiegelung ändern sich in der Regel seine Zustände und Observablen, es werden also unitäre Transformationen im Zustandsraum induziert:

$$|\psi'\rangle = \hat{U} |\psi\rangle \quad , \quad \hat{A}' = \hat{U} \hat{A} \hat{U}^{-1} .$$

In bestimmten Fällen wie Verschiebungen und Drehungen kann man diese Transformationen auf zwei Weisen deuten, nämlich entweder als Änderung der Zustände bei festgehaltener Basis (aktiver Standpunkt), oder als inverse Änderung der Basis bei unveränderten Zuständen. Da diese zweite Deutung in manchen Fällen (räumliche und Ladungsspiegelung) nicht möglich ist, wird hier im folgenden stets der aktive Standpunkt eingenommen.

Wenn bei einer solchen Transformation der Hamiltonoperator des Systems invariant ist, nennt man sie eine Symmetrioperation. Die Symmetrioperationen eines Systems bilden eine Gruppe im mathematischen Sinne, seine Symmetriegruppe.

In der klassischen Physik liefert das Theorem von Noether eine enge Beziehung zwischen den Symmetrien eines Systems und seinen Erhaltungsgrößen. Jeder Symmetrietransformation entspricht danach ein Bewegungintegral bzw. eine Erhaltungsgröße. Umgekehrt kann jede dynamische Größe F als Erzeugende einer infinitesimalen kanonischen Transformation verwendet werden. Falls ihre Poisson-Klammer mit der Hamiltonfunktion verschwindet:

$$[F, H]_{PB} = 0 \quad ,$$

handelt es sich dabei um eine Symmetrietransformation. Da endliche kanonische Transformationen aber – im Gegensatz zu infinitesimalen – im allgemeinen nicht-linear sind, ist der Übergang von infinitesimalen zu endlichen Symmetrietransformationen in der klassischen Mechanik häufig mit Schwierigkeiten verbunden.

In der Quantenmechanik gilt entsprechend, daß zu jeder Symmetrietransformation \hat{U}_s , die den Hamiltonoperator \hat{H} forminvariant läßt, eine Observable \hat{F} gehört, deren Erwartungswert sich bei der zeitlichen Entwicklung („Bewegung“) des Systems nicht ändert. In diesem Fall ist nämlich

$$\hat{H}' = \hat{U}_s \hat{H} \hat{U}_s^{-1} = \hat{H} .$$

Daraus folgt, daß \hat{U}_s und \hat{H} miteinander kommutieren:

$$\hat{U}_s \hat{H} - \hat{H} \hat{U}_s = [U_s, H] = \hat{0} .$$

\hat{U}_s ist allerdings, von trivialen Sonderfällen abgesehen, nicht hermitesch und stellt daher keine Observable dar. Betrachtet man aber eine Gruppe von unitären Transformationen, die stetig von einem Parameter α abhängen (Lie-Gruppe), wobei sich für $\alpha = 0$ die Identität ergibt, so weicht für hinreichend kleine $|\alpha|$ die differentielle Transformation $\hat{U}(\alpha)$ nur wenig von der Identität $\hat{1}$ ab. Es gilt daher

$$\hat{U}(\alpha) \approx \hat{1} + i \alpha \hat{F} .$$

Bei Vernachlässigung von Termen zweiter und höherer Ordnung in α ist dann

$$\hat{U}(\alpha) \hat{U}^\dagger(\alpha) = (\hat{1} + i \alpha \hat{F})(\hat{1} - i \alpha \hat{F}^\dagger) = \hat{1} .$$

Für den Operator \hat{F} folgt daraus in der gleichen Näherung

$$\hat{1} + i\alpha (\hat{F} - \hat{F}^\dagger) = \hat{1} \quad \rightarrow \quad \hat{F}^\dagger = \hat{F} ,$$

er ist also hermitesch und stellt eine Observable dar. Umgekehrt erzeugt jede Observable \hat{F} mittels

$$\hat{U}(\alpha) = \exp(i\alpha \hat{F})$$

eine unitäre Transformation. Wenn es sich dabei um eine Symmetrietransformation $\hat{U}_s(\alpha)$ handelt, gilt

$$[\hat{U}_s, \hat{H}] = \hat{0} \quad \longleftrightarrow \quad [\hat{F}, \hat{H}] = \hat{0} .$$

Falls \hat{F} nicht explizit von der Zeit abhängt, ändert sich sein Erwartungswert also nicht mit der Zeit:

$$\frac{d}{dt} \langle F \rangle = \langle [\hat{F}, \hat{H}] \rangle = 0 ,$$

es stellt also eine Erhaltungsgröße dar. Insbesondere folgt für abgeschlossene Systeme aus der Homogenität und Isotropie des Raumes und der Homogenität der Zeit die Erhaltung von Linearimpuls, Drehimpuls und Energie. Dagegen führen Raum-, Zeit- und Ladungsspiegelung, für die eine passive Deutung nicht möglich ist, nicht zu allgemeinen Erhaltungssätzen („Sturz der Parität“, CPT-Theorem).

Ein wichtiger Zusammenhang besteht zwischen der Symmetrie eines Systems und der Entartung seiner Energie-Eigenwerte. Wenn $|\psi_n\rangle$ ein Eigenzustand von \hat{H} zum Eigenwert E_n ist, gilt wegen des Kommutierens von \hat{U}_s und \hat{H}

$$\hat{H}(\hat{U}_s|\psi_n\rangle) = \hat{U}_s(\hat{H}|\psi_n\rangle) = \hat{U}_s(E_n|\psi_n\rangle) = E_n(\hat{U}_s|\psi_n\rangle) .$$

$\hat{U}_s|\psi_n\rangle$ ist also ebenfalls ein Eigenvektor von \hat{H} zum Eigenwert E_n . Wenn er nicht bis auf einen Phasenfaktor mit $|\psi_n\rangle$ übereinstimmt, ist E_n entartet.

Für ein System, das aus einem Massenpunkt in einem radialsymmetrischen Potentialfeld $V(r)$ besteht, ist die Drehung um die z -Achse um den Winkel α eine Symmetrieoperation, die die m -Entartung zur Folge hat.

Darstellung von Gruppen

Die Struktur einer abstrakten Gruppe wird festgelegt durch eine Vorschrift, nach der zwei Elementen ein drittes als Produkt zugeordnet wird. Für Gruppen mit einer endlichen Anzahl von Elementen dient dazu die Gruppentafel, für kontinuierliche Gruppen mit s Parametern entsprechend eine Beziehung, die es gestattet, aus den Parametern $\alpha_1, \dots, \alpha_s$ von Element a und β_1, \dots, β_s von Element b die Parameter $\gamma_1, \dots, \gamma_s$ ihres Produktes $c = ab$ zu berechnen.

Wenn sich jedem Element U einer Gruppe in einem linearen Vektorraum der Dimension n eine lineare Abbildung \hat{U} isomorph zuordnen läßt, spricht man von einer n -dimensionalen Darstellung („representation“) der Gruppe. Wählt man zusätzlich in diesem Vektorraum eine spezielle Basis, so entspricht jeder Abbildung \hat{U} eine $n \times n$ -Matrix \tilde{U} :

$$U \quad \rightarrow \quad \hat{U} \quad \rightarrow \quad \tilde{U} .$$

Dabei wird dem Produkt zweier Gruppenelemente das Produkt der zugehörigen Matrizen, dem neutralen Element die Einheitsmatrix und dem inversen Element die inverse Matrix zugeordnet. Wenn die Dimension des Vektorraumes $n = 1$ ist, entspricht jedem Element der Gruppe die 1×1 -Einheitsmatrix, diese Darstellung wird als „trivial“ bezeichnet. Die Dimension einer Darstellung kann auch unendlich sein (Hilbert-Raum). Wenn der lineare Vektorraum einen (echten) Unterraum enthält, der bei allen Abbildungen \hat{U} in sich selbst übergeht, nennt man die Darstellung reduzibel, andernfalls irreduzibel.

a) Drehgruppe

Da linearen Abbildungen des dreidimensionalen Raumes, die sich umkehren lassen, bilden eine Gruppe, die allgemeine lineare Gruppe $GL(3)$. Sie enthält die Untergruppe der orthonormalen Transformationen $O(3)$, bei der Längen und Winkel dem Betrage nach erhalten bleiben, und diese wiederum die spezielle orthonormale Gruppe $SO(3)$, die Drehgruppe, bei der auch der Drehsinn unverändert bleibt (keine Spiegelungen).

Die $SO(3)$ der räumlichen Drehungen ist eine nicht-kommutative kontinuierliche Gruppe (Lie-Gruppe) mit drei Parametern, als die häufig die Euler-Winkel α, β, γ gewählt werden. Sie enthält als Untergruppen die ebene Drehgruppe $SO(2)$, eine kommutative kontinuierliche Gruppe mit einem Parameter, aber auch Gruppen mit endlich vielen Elementen (Punktgruppen), zum Beispiel die Symmetriegruppen der regulären Polyeder, die in der Molekül- und Kristallphysik eine bedeutende Rolle spielen.

Benutzt man zur Darstellung den dreidimensionalen Raum der Ortsvektoren mit den Komponenten x, y, z , so ergibt sich bei einer Drehung $D_z(\alpha)$ um die z -Achse mit dem Drehwinkel α

$$\begin{aligned}x' &= x \cos \alpha - y \sin \alpha + z \cdot 0 \\y' &= x \sin \alpha + y \cos \alpha + z \cdot 0 \\z' &= x \cdot 0 + y \cdot 0 + z \cdot 1 ,\end{aligned}$$

die zugehörige Drehmatrix ist also

$$\tilde{D}_z(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} .$$

Eine beliebige Drehung läßt sich mit Hilfe der Euler-Winkel zusammensetzen aus

$$\begin{aligned}\text{einer Drehung } \hat{D}_z(\alpha) \text{ um die raumfeste } z\text{-Achse: } & x, y, z \rightarrow \bar{x}, \bar{y}, z , \\ \text{einer Drehung } \hat{D}_{\bar{y}}(\beta) \text{ um die neue } y\text{-Achse: } & \bar{x}, \bar{y}, z \rightarrow \tilde{x}, \tilde{y}, z' , \\ \text{einer Drehung } \hat{D}_{z'}(\gamma) \text{ um die körperfeste } z\text{-Achse: } & \tilde{x}, \tilde{y}, z' \rightarrow x', y', z'\end{aligned}$$

zu der Gesamtdrehung mit der Matrix

$$\tilde{D}(\alpha, \beta, \gamma) = \tilde{D}_{z'}(\gamma) \tilde{D}_{\bar{y}}(\beta) \tilde{D}_z(\alpha) .$$

Durch Einsetzen und Ausmultiplizieren ergibt sich

$$\begin{aligned}\tilde{D}(\alpha, \beta, \gamma) &= \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \gamma & -\sin \gamma & 0 \\ \sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & -\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma & \cos \alpha \sin \beta \\ \sin \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma & -\sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \alpha \sin \beta \\ -\sin \beta \cos \gamma & \sin \beta \sin \gamma & \cos \beta \end{pmatrix} .\end{aligned}$$

Man kann sich leicht davon überzeugen, daß diese Matrix unitär ist.

Vektoren im dreidimensionalen Raum sind geometrische Objekte, sie besitzen einen Betrag und eine Richtung und sind unabhängig von der Wahl der Koordinatenachsen. In einer speziellen Basis werden sie dargestellt durch drei Komponenten, die sich beim Basiswechsel

in der gleichen Weise transformieren wie die Komponenten (x, y, z) des Ortsvektors, also mit der Drehmatrix \tilde{D} :

$$A'_i = \sum_m D_{ik} A_m .$$

Mit Hilfe der Vektoren lassen sich weitere geometrische Größen konstruieren, die eine vom Koordinatensystem unabhängige Bedeutung haben, während sie in einer speziellen Basis dargestellt werden durch einen Satz von Komponenten, die sich beim Basiswechsel in charakteristischer Weise transformieren. Dazu gehören die Skalare mit nur einer Komponente und dem Transformationsgesetz

$$A' = A$$

und die Dyaden mit neun Komponenten A_{ij} und dem Transformationsgesetz

$$A'_{ij} = \sum_{m,n} D_{im} A_{mn} D_{nj}^{-1} = \sum_{m,n} D_{im} D_{jn} A_{mn} .$$

Allgemein wird ein Tensor der Stufe ("rank") k definiert als eine geometrische, also von der Wahl der Koordiantenachsen unabhängige, Größe mit 3^k Komponenten und dem Transformationsgesetz

$$A'_{ij\dots k} = \sum_{m,n,\dots,p} D_{im} D_{jn} \dots D_{kp} A_{mn\dots p} .$$

Entsprechend dieser Definition sind Skalare, Vektoren und Dyaden Tensoren der Stufen 0,1 und 2. Bei einer Drehung werden die 3^k alten Komponenten eines Tensors der Stufe k auf lineare Weise in die 3^k neuen Komponenten transformiert. Sie liefern daher eine 3^k -dimensionale Darstellung der Drehgruppe durch $3^k \times 3^k$ -Matrizen. Bei $k = 0$ (Skalar) handelt es sich um die triviale Darstellung.

Die neun Komponenten einer Dyade (Tensor der Stufe 2) führen zu einer neundimensionalen Darstellung der Drehgruppe. Zum Beispiel ergibt sich für die die Drehung $D_z(\alpha)$ die Matrix

$$\begin{pmatrix} \cos^2 \alpha & -\sin \alpha \cos \alpha & 0 & -\sin \alpha \cos \alpha & \sin^2 \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sin \alpha \cos \alpha & \cos^2 \alpha & 0 & -\sin^2 \alpha & -\sin \alpha \cos \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \alpha & 0 & 0 & -\sin \alpha & 0 & 0 & 0 \\ \sin \alpha \cos \alpha & -\sin^2 \alpha & 0 & \cos^2 \alpha & -\sin \alpha \cos \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sin^2 \alpha & \sin \alpha \cos \alpha & 0 & \sin \alpha \cos \alpha & \cos^2 \alpha & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin \alpha & 0 & 0 & \cos \alpha & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Diese Matrix ist, als Drehmatrix, unitär bzw. orthonormiert und hat die Determinante +1.

Während die Darstellungen für $k = 0$ und $k = 1$ irreduzibel sind, gilt das für $k \geq 2$ nicht.

Aus den neun Komponenten A_{ik} einer Dyade lassen sich die folgenden Linearkombinationen B_m bilden, die zu einer Reduktion der Matrix führen:

$$\begin{aligned} B_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(A_{11} + A_{22} + A_{33}) & B_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(A_{11} - A_{22}) \\ B_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(A_{23} - A_{32}) & B_6 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(A_{31} + A_{13}) \\ B_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(A_{12} - A_{21}) & B_7 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2A_{33} - A_{11} - A_{22}) \\ B_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(A_{31} - A_{13}) & B_8 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(A_{23} + A_{32}) \\ & & B_9 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(A_{12} + A_{21}) \end{aligned}$$

B_1 bezeichnet man als Skalar (Spur) der Dyade, B_2, B_3, B_4 als die Komponenten des Vektors der Dyade. Der Übergang von den alten Komponenten A_{ij} zu den neuen B_k bedeutet einen Wechsel der Basis mit einer unitären Transformationsmatrix \tilde{U} . Die Drehmatrix geht dabei über in

$$\tilde{D}' = \tilde{U} \tilde{D} \tilde{U}^{-1}$$

und erhält die Form

$$\begin{pmatrix} D_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & D_{22} & D_{23} & D_{24} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & D_{32} & D_{33} & D_{34} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & D_{42} & D_{43} & D_{44} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D_{55} & D_{56} & D_{57} & D_{58} & D_{59} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D_{65} & D_{66} & D_{67} & D_{68} & D_{69} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D_{75} & D_{76} & D_{77} & D_{78} & D_{79} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D_{85} & D_{86} & D_{87} & D_{88} & D_{89} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D_{95} & D_{96} & D_{97} & D_{98} & D_{99} \end{pmatrix}$$

Sie zerfällt also in drei Untermatrizen, die zu Darstellungen mit den Dimensionen 1, 3 und 5 gehören.

Allgemein läßt sich mit Hilfe der Gruppentheorie zeigen, das die 3^k -dimensionale Darstellung der Drehgruppe durch die Komponenten des Tensors der Stufe k reduzibel ist und die Reduktion im wesentlichen zu einer $(2k + 1)$ -dimensionalen irreduziblen Darstellung führt. Man gelangt so zu irreduziblen Darstellungen der Drehgruppe mit ungeradzahlig Dimensionen. Außer den durch Tensoren vermittelten irreduziblen Darstellungen der Drehgruppe mit ungerader Dimension $(2k + 1)$ gibt es auch noch solche der Dimension $2k$. Die geometrischen Gebilde, deren Komponenten zu diesen Darstellungen führen, heißen Spinoren.

b) Drehung von Tensor- und Spinorfeldern

Zu den physikalischen Systemen, die man Drehungen unterwerfen kann, gehören auch Felder, d.h. ein- oder mehrkomponentige Funktionen des Ortsvektors \mathbf{r} .

Ein Skalarfeld ordnet jedem Punkt des Raumes einen reellen oder komplexen Funktionswert $f(\mathbf{r})$ zu. Die Wellenfunktionen $\psi(\mathbf{r})$ sind Beispiele für komplexwertige Skalarfelder. Bei der Drehung des Feldes gegenüber dem raumfesten Koordinatensystem entsteht eine veränderte Zuordnung der Funktionswerte zu den Raumpunkten („Drehbühne“), und zwar gilt

$$f'(\mathbf{r}) = \hat{D} f(\mathbf{r}) = f(\bar{\mathbf{r}}) = f(\hat{D}^{-1} \mathbf{r}) ,$$

oder bei Wahl einer bestimmten Basis (Koordinatensystem)

$$f'(x, y, z) = \hat{D} f(x, y, z) = f(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) .$$

Dabei ist $\bar{P} \hat{=} (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ derjenige Punkt, der bei der Drehung in $P \hat{=} (x, y, z)$ übergeht. Speziell gilt bei einer Drehung um den Winkel α um die z -Achse

$$f'(x, y, z) = f(x \cos \alpha + y \sin \alpha, -x \sin \alpha + y \cos \alpha, z) .$$

Für infinitesimale Drehwinkel $d\alpha$ folgt daraus

$$\begin{aligned} f'(x, y, z) &= f(x + y d\alpha, y - x d\alpha, z) \\ &= f(x, y, z) - \left(x \frac{\partial f}{\partial y} - y \frac{\partial f}{\partial x} \right) d\alpha , \end{aligned}$$

oder, wegen der Definition des Drehimpulsoperators \hat{L}_z

$$f'(x, y, z) = \left(\hat{1} - d\alpha \frac{i}{\hbar} \hat{L}_z \right) f(x, y, z) .$$

Für endliche Drehungen $\hat{D}_z(\alpha)$ erhält man dann

$$f'(x, y, z) = \hat{D}_z(\alpha) f(x, y, z) = \exp\left(-\alpha \frac{i}{\hbar} \hat{L}_z\right) f(x, y, z) .$$

Bei Drehungen um die anderen Koordinatenachsen gelten entsprechende Formeln.

Ein Skalarfeld sei gegeben durch $f(x, y, z) = x^2$, dann ist bei einer Drehung $D_z(\alpha)$

$$f'(x, y, z) = (x \cos \alpha + z \sin \alpha)^2 .$$

Die Reihenentwicklung des Exponentialoperators ergibt dagegen

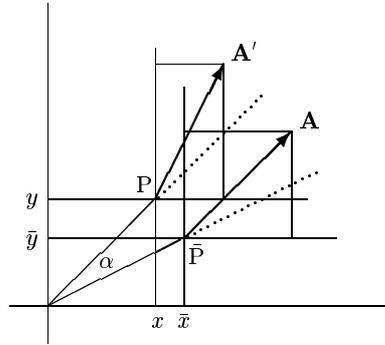
$$\begin{aligned} f'(x, y, z) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} (-\alpha)^k \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^k f(x, y, z) \\ &= x^2 + 2xy \frac{\alpha^1}{1!} - 2(x^2 - y^2) \frac{\alpha^2}{2!} - 8xy \frac{\alpha^3}{3!} + 8(x^2 - y^2) \frac{\alpha^4}{4!} + \dots . \end{aligned}$$

Durch Umordnen und Zusammenfassen wird daraus

$$f'(x, y, z) = x^2 + xy \sin 2\alpha - (x^2 - y^2) \sin^2 \alpha ,$$

in Übereinstimmung mit dem obigen Ausdruck.

Bei der Drehung eines mehrkomponentigen Feldes, z.B. eines Vektorfeldes $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, muß zusätzlich berücksichtigt werden, daß sich auch die Zerlegung in Komponenten bezüglich der Koordinatenachsen ändert.



Ein Vektor \mathbf{A} , der sich vor der Drehung am Raumpunkt \bar{P} befindet und dort die Komponenten $A_x(\bar{P}), A_y(\bar{P}), A_z(\bar{P})$ hat, geht über in einen Vektor \mathbf{A}' am Raumpunkt P mit den Komponenten $A'_x(\bar{P}), A'_y(\bar{P}), A'_z(\bar{P})$. Dabei gilt für eine Drehung $\hat{D}_z(\alpha)$:

$$\begin{aligned} A'_x(\bar{P}) &= A_x(\bar{P}) \cos \alpha - A_y(\bar{P}) \sin \alpha + A_z(\bar{P}) \cdot 0 \\ A'_y(\bar{P}) &= A_x(\bar{P}) \sin \alpha + A_y(\bar{P}) \cos \alpha + A_z(\bar{P}) \cdot 0 \\ A'_z(\bar{P}) &= A_x(\bar{P}) \cdot 0 + A_y(\bar{P}) \cdot 0 + A_z(\bar{P}) \cdot 1 . \end{aligned}$$

Nach Ersetzung des Arguments $\bar{P} \hat{=} \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ durch $P \hat{=} x, y, z$ wie oben wird daraus

$$\begin{aligned} A'_x(x, y, z) &= A_x(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) \cos \alpha - A_y(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) \sin \alpha \\ &= A_x(x \cos \alpha + y \sin \alpha, -x \sin \alpha + y \cos \alpha, z) \cos \alpha \\ &\quad - A_y(x \cos \alpha + y \sin \alpha, -x \sin \alpha + y \cos \alpha, z) \sin \alpha . \end{aligned}$$

Für infinitesimale Drehwinkel $d\alpha$ ergibt sich damit

$$A'_x(x, y, z) = A_x(x, y, z) - \left[\left(x \frac{\partial A_x}{\partial y} - y \frac{\partial A_x}{\partial x} \right) + A_y(x, y, z) \right] d\alpha .$$

Für die beiden anderen Komponenten folgt auf analoge Weise

$$\begin{aligned} A'_y(x, y, z) &= A_y(x, y, z) - \left[\left(x \frac{\partial A_y}{\partial y} - y \frac{\partial A_y}{\partial x} \right) - A_x(x, y, z) \right] d\alpha \\ A'_z(x, y, z) &= A_z(x, y, z) - \left(x \frac{\partial A_z}{\partial y} - y \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) d\alpha . \end{aligned}$$

Diese drei Beziehungen lassen sich zu einer Vektorgleichung zusammenfassen, die der obigen Beziehung für Skalarfelder entspricht:

$$\mathbf{A}'(x, y, z) = \left(\hat{1} - d\alpha \frac{i}{\hbar} \hat{J}_z \right) \mathbf{A}(x, y, z) .$$

Dabei wird der Drehimpulsoperator \hat{J}_z definiert durch

$$\hat{J}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) + \hbar \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ +i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \hat{L}_z + \hat{S}_z .$$

Hier stimmt der erste Summand, \hat{L}_z , überein mit dem entsprechenden Operator für ein Skalarfeld. Er beschreibt die Auswirkung des Übergangs von \bar{P} nach P (Ortsänderung). Der zweite, \hat{S}_z , rührt her von der geänderten Komponentenzerlegung (Richtungsänderung). Man bezeichnet ihn als die z -Komponente des "Spins" des Vektorfeldes. Im Gegensatz zum Differentialoperator \hat{L}_z wird er, wie auch die beiden übrigen Komponenten von $\hat{\mathbf{S}}$, durch eine dreidimensionale Matrix dargestellt:

$$\hat{S}_x = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & +i & 0 \end{pmatrix} , \quad \hat{S}_y = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & +i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix} , \quad \hat{S}_z = \hbar \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ +i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} .$$

Für endliche Drehungen erhält man dann

$$\mathbf{A}'(x, y, z) = \exp\left(-\alpha \frac{i}{\hbar} \hat{J}_z\right) \mathbf{A}(x, y, z) ,$$

entsprechend der obigen Beziehung für Skalarfelder.

Ein homogenes Vektorfeld sei gegeben durch $\mathbf{A}(x, y, z) = (a, 0, 0)$. Bei einer Drehung um den Winkel α um die z -Achse ist dann

$$\mathbf{A}'(x, y, z) = \exp\left(-\alpha \frac{i}{\hbar} \hat{S}_z\right) \mathbf{A}(x, y, z) ,$$

da der Differentialoperator \hat{L}_z keinen Beitrag liefert. In Komponenten geschrieben lautet diese Beziehung

$$\begin{pmatrix} A'_x \\ A'_y \\ A'_z \end{pmatrix} = \exp \left[\begin{pmatrix} 0 & -\alpha & 0 \\ \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \\ A_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \\ A_z \end{pmatrix} ,$$

dabei wurde die Reihenentwicklung der Exponentialfunktion benutzt. Das Ergebnis stimmt überein mit der Formel für die Drehung eines konstanten Vektors.

In entsprechender Weise gilt für Tensorfelder beliebiger Stufe und ebenso für Spinorfelder, daß sich der Operator $\hat{\mathbf{J}}$ des Gesamtdrehimpulses zusammensetzt aus einem "Bahndrehimpuls"-Operator $\hat{\mathbf{L}}$ und einem "Spin"-Operator $\hat{\mathbf{S}}$:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}} .$$

Dabei sind die drei Komponenten von $\hat{\mathbf{L}}$ Differentialoperatoren, die drei Komponenten von $\hat{\mathbf{S}}$ dagegen Matrizen. Für ein Tensorfeld der Stufe k sind diese 3^k -dimensional, bei Benutzung der irreduziblen Komponenten $(2k + 1)$ -dimensional, und für ein Spinorfeld $2k$ -dimensional.

Für ein Spinorfeld mit zwei Komponenten gilt, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden wird,

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & +1 \\ +1 & 0 \end{pmatrix} , \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 & -i \\ +i & 0 \end{pmatrix} , \quad \hat{S}_z = \frac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} +1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} .$$

Es handelt sich also, bis auf den Faktor $\hbar/2$, um die Pauli-Matrizen.

Für den Operator der Drehung eines beliebigen Feldes um den Winkel α um die z -Achse folgt damit

$$\hat{D}_z(\alpha) = \exp(-\alpha \frac{i}{\hbar} \hat{J}_z)$$

und für eine allgemeine Drehung mit den Euler-Winkeln α, β, γ

$$\begin{aligned} \hat{D}(\alpha, \beta, \gamma) &= \hat{D}_z(\alpha) \hat{D}_y(\beta) \hat{D}_z(\gamma) \\ &= \exp(-\alpha \frac{i}{\hbar} \hat{J}_z) \exp(-\beta \frac{i}{\hbar} \hat{J}_y) \exp(-\gamma \frac{i}{\hbar} \hat{J}_z) . \end{aligned}$$

Der Drehoperator für ein Feld ist damit dargestellt als Funktion des Drehimpulsoperators $\hat{\mathbf{J}}$, der gleiche Zusammenhang besteht dann auch zwischen den zugehörigen Matrixelementen der Operatoren in einer Basis des Zustandsraumes.

c) Drehimpulsoperatoren

Die bisherigen Betrachtungen in diesem Kapitel hatten noch keinen direkten Bezug zur Quantenmechanik. Es trat zwar der schon früher eingeführte Operator $\hat{\mathbf{L}}$ des Bahndrehimpulses auf, aber nur als andere Schreibweise für

$$\hat{X}_k = \frac{i}{\hbar} \hat{L}_k ,$$

den Generator einer Drehung um die x_k -Achse.

Die Drehung eines quantenmechanischen Systems, zum Beispiel $D_z(\alpha)$ um α um die z -Achse, führt zur Veränderung seiner Zustände. Sie induziert damit eine unitäre Transformation im Hilbertraum der Zustandsvektoren, in unserem Beispiel

$$|\psi'\rangle = \hat{D}_z(\alpha) |\psi\rangle = \exp(-\alpha \frac{i}{\hbar} \hat{J}_z) |\psi\rangle .$$

Dabei ist \hat{J}_z zunächst nur eine Abkürzung für das $(-i\hbar)$ -fache des Generators \hat{X}_z der Drehung. Man gelangt so zu einer weiteren Darstellung der Drehgruppe, deren Dimension allerdings im allgemeinen abzählbar-unendlich ist. Für den bisher fast ausschließlich behandelten Fall eines Massenpunktes mit $s = 3$ in einem Potentialfeld werden die Zustände in der Ortsdarstellung durch Wellenfunktionen, also Skalarfelder, dargestellt. Der Operator \hat{J}_z stimmt daher in diesem Fall überein mit dem schon früher definierten Bahndrehimpulsoperator \hat{L}_z . Für ein beliebiges quantenmechanisches System wird jetzt der Drehimpulsoperator \hat{J}_z definiert mit Hilfe des Generators der Drehung:

$$\hat{J}_z = -i\hbar \hat{X}_z$$

und analog die beiden anderen Komponenten \hat{J}_x und \hat{J}_y .

In entsprechender Weise wird der Operator des Linearimpulses eines beliebigen quantenmechanischen Systems über den Verschiebungsoperator definiert:

$$|\psi'\rangle = \hat{T}_z(a) |\psi\rangle = \exp(-a \frac{i}{\hbar} \hat{p}_z) |\psi\rangle .$$

Die besondere Struktur der Drehgruppe $SO(3)$ drückt sich in einer Beziehung aus, die die Nichtvertauschbarkeit von Drehungen um verschiedene Drehachsen wiedergibt:

$$\hat{D}_x(\alpha) \hat{D}_y(\beta) = \hat{D}_e \hat{D}_y(\beta) \hat{D}_x(\alpha) ,$$

\hat{D}_e ist im allgemeinen nicht der Operator $\hat{1}$. Durch Erweitern von rechts mit $\hat{D}_x^{-1}(\alpha)$ und $\hat{D}_y^{-1}(\beta)$ folgt

$$\hat{D}_e = \hat{D}_x(\alpha) \hat{D}_y(\beta) \hat{D}_x^{-1}(\alpha) \hat{D}_y^{-1}(\beta) .$$

Für dem Betrage nach hinreichend kleine Winkel α und β ergibt die Entwicklung bis zu Termen 2. Ordnung einschließlich

$$\begin{aligned} \tilde{D}_e &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \frac{\alpha^2}{2} & -\alpha \\ 0 & \alpha & 1 - \frac{\alpha^2}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 - \frac{\beta^2}{2} & 0 & \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\beta & 0 & 1 - \frac{\beta^2}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \frac{\alpha^2}{2} & \alpha \\ 0 & -\alpha & 1 - \frac{\alpha^2}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 - \frac{\beta^2}{2} & 0 & \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\beta & 0 & 1 - \frac{\beta^2}{2} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & -\alpha\beta & 0 \\ \alpha\beta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \tilde{D}_z(\alpha\beta) . \end{aligned}$$

Das Einsetzen dieses Ausdrucks für \hat{D}_e in die Ausgangsgleichung ergibt die bis zu Termen 2. Ordnung in $|\alpha|, |\beta|$ einschließlich gültige Beziehung

$$\hat{D}_x(\alpha) \hat{D}_y(\beta) = \hat{D}_z(\alpha\beta) \hat{D}_y(\beta) \hat{D}_x(\alpha) .$$

Ersetzt man in ihr die Drehoperatoren \hat{D} durch die Drehimpulsoperatoren, zum Beispiel

$$\hat{D}_x(\alpha) = \exp(-\alpha \frac{i}{\hbar} \hat{J}_x) ,$$

so ergibt sich die fundamentale Vertauschungsrelation für Drehimpulsoperatoren:

$$\hat{J}_x \hat{J}_y - \hat{J}_y \hat{J}_x = [\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z .$$

Sie folgt allein aus der Struktur der Drehgruppe, unabhängig vom Charakter des gedrehten Systems, und definiert, zusammen mit den beiden aus ihr durch zyklische Vertauschung hervorgehenden Beziehungen, allgemein einen Drehimpulsoperator $\hat{\mathbf{J}} = (\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z)$

$$\hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} = i\hbar \hat{\mathbf{J}} .$$

Er hat, als Vektoroperator, drei Komponenten und ein Betragsquadrat

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 .$$

Während die Komponentenoperatoren nicht miteinander kommutieren, kann man durch mehrfache Anwendung der Vertauschungsrelationen zeigen, daß

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_x] = [\hat{J}^2, \hat{J}_y] = [\hat{J}^2, \hat{J}_z] = \hat{0} .$$

Die einzelnen Komponenten des Drehimpulses sind also nicht gleichzeitig meßbar, wohl aber eine beliebige Komponente und das Betragsquadrat des Drehimpulses. Statt der kartesischen Komponenten eines Drehimpulsoperators verwenden wir im folgenden die sphärischen Komponenten $\hat{J}_{+1}, \hat{J}_0, \hat{J}_{-1}$, die definiert sind durch

$$\hat{J}_{+1} = -\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{J}_x + i\hat{J}_y) \quad , \quad \hat{J}_0 = \hat{J}_z \quad , \quad \hat{J}_{-1} = +\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{J}_x - i\hat{J}_y) .$$

Im Gegensatz zu \hat{J}_0 sind die Operatoren \hat{J}_{+1} und \hat{J}_{-1} nicht hermitesch, es gilt nämlich

$$\hat{J}_{+1}^\dagger = -\hat{J}_{-1} \quad , \quad \hat{J}_{-1}^\dagger = -\hat{J}_{+1} .$$

Sie stellen daher keine meßbaren physikalischen Größen dar, haben keine reellen Eigenwerte und sind nur Rechenhilfsmittel. Für die sphärischen Komponenten lauten die Vertauschungsregeln:

$$[\hat{J}_{+1}, \hat{J}_{-1}] = -\hbar \hat{J}_0 \quad , \quad [\hat{J}_{\pm 1}, \hat{J}_0] = \mp \hbar \hat{J}_{\pm 1} .$$

Der Operator des Betragsquadrats vertauscht auch mit den sphärischen Komponenten:

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_q] = \hat{0} \quad , \quad q = 0, \pm 1 .$$

Durch die Kommutatorregeln sind die Eigenwerte und Eigenvektoren eines Drehimpulsoperators weitgehend festgelegt, unabhängig von der speziellen Natur des quantenmechanischen Systems. Um das zu zeigen, betrachten wir die gemeinsamen Eigenvektoren der beiden kommutierenden Operatoren \hat{J}^2 und \hat{J}_0 zu den Eigenwerten λ und m . Sie genügen also den Eigenwertgleichungen

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |\kappa \lambda m\rangle &= \lambda \hbar^2 |\kappa \lambda m\rangle \\ \hat{J}_0 |\kappa \lambda m\rangle &= m \hbar |\kappa \lambda m\rangle . \end{aligned}$$

Hier bezeichnet κ die Eigenwerte derjenigen Observablen $\hat{\kappa}$, die zusammen mit \hat{J}^2 und \hat{J}_0 einen C.S.C.O. bilden. Aus der letzten Vertauschungsregel folgt

$$\hat{J}_0 \hat{J}_{+1} |\kappa \lambda m\rangle = \hat{J}_{+1} (\hat{J}_0 + \hbar) |\kappa \lambda m\rangle = (m+1)\hbar |\kappa \lambda m\rangle .$$

Der Zustandsvektor $\hat{J}_{+1} |\kappa \lambda m\rangle$ ist also ein Eigenvektor von \hat{J}_0 zum Eigenwert $m+1$. Da aber \hat{J}_0 sowohl mit \hat{J}^2 als auch mit den zu $\hat{\kappa}$ gehörenden Operatoren kommutiert, gibt es zu gegebenem κ, λ, m bis auf einen konstanten Faktor nur einen Zustandsvektor (keine Entartung), es muß also sein

$$\hat{J}_{+1} |\kappa \lambda m\rangle = -m |\kappa \lambda m+1\rangle .$$

\hat{J}_{+1} erhöht daher den Eigenwert von \hat{J}_0 um 1, man bezeichnet ihn deshalb auch als "step-up"-Operator. Auf die gleiche Weise folgt, daß \hat{J}_{-1} ein "step-down"-Operator ist:

$$\hat{J}_{-1} |\kappa \lambda m\rangle = +D_m |\kappa \lambda m-1\rangle .$$

Durch n -fache Anwendung von \hat{J}_{+1} erhöht sich dann der Eigenwert von \hat{J}_0 von m auf $m+n$. Dieser Prozeß läßt sich aber nicht beliebig weit fortsetzen. Weil \hat{J}_x hermitesch ist, gilt nämlich

$$\langle \kappa \lambda m | \hat{J}_x^2 | \kappa \lambda m \rangle \geq 0 ,$$

und ebenso für \hat{J}_y^2 und \hat{J}_z^2 . Damit ist aber auch

$$\langle \kappa \lambda m | \hat{J}^2 | \kappa \lambda m \rangle \geq 0 .$$

Andererseits gilt für diesen Operator

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 &= \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 = -\hat{J}_{+1} \hat{J}_{-1} + \hat{J}_0^2 - \hat{J}_{-1} \hat{J}_{+1} \\ &= -2\hat{J}_{+1} \hat{J}_{-1} + \hat{J}_0 (\hat{J}_0 - \hbar) \\ &= -2\hat{J}_{-1} \hat{J}_{+1} + \hat{J}_0 (\hat{J}_0 + \hbar) . \end{aligned}$$

Wegen der Beziehung zwischen \hat{J}_{+1} und \hat{J}_{-1} ergibt sich dann

$$\begin{aligned} -\langle \kappa \lambda m | \hat{J}_{-1} \hat{J}_{+1} | \kappa \lambda m \rangle &= \langle \kappa \lambda m | \hat{J}_{+1}^\dagger \hat{J}_{+1} | \kappa \lambda m \rangle \geq 0 \\ &= \frac{1}{2} \langle \kappa \lambda m | \hat{J}^2 - \hat{J}_0 (\hat{J}_0 + \hbar) | \kappa \lambda m \rangle \\ &= \frac{1}{2} [\lambda - m(m+1)] \hbar^2 . \end{aligned}$$

Diese Ungleichung ist aber bei gegebenem λ nicht für beliebig große Werte von m erfüllbar. Es gibt also einen größten Wert m_+ von m , so daß

$$\hat{J}_{+1}|\kappa \lambda m_+\rangle = 0 \quad \rightarrow \quad m_+(m_+ + 1) = \lambda .$$

Ebenso folgt die Existenz eines kleinsten Wertes m_- mit

$$\hat{J}_{-1}|\kappa \lambda m_-\rangle = 0 \quad \rightarrow \quad m_-(m_- - 1) = \lambda .$$

Aus diesen beiden Beziehungen ergibt sich $m_+ = -m_- = j$. Damit ist auch der Eigenwert von \hat{J}^2 festgelegt:

$$\lambda = j(j + 1) \hbar^2 .$$

Da die Anzahl der Schritte zwischen m_- und m_+ eine ganze Zahl sein muß, kann j nur halb- oder ganzzahlige Werte annehmen. Wir bezeichnen die gemeinsamen Eigenvektoren von \hat{J}^2 und \hat{J}_0 von jetzt an mit $|\kappa j m\rangle$, wobei

$$m = +j, +j - 1, \dots, -j + 1, -j .$$

Wegen der Definition von C_m ist

$$|C_m|^2 = \langle \kappa j m | \hat{J}_{+1}^\dagger \hat{J}_{+1} | \kappa j m \rangle = \frac{1}{2}(j - m)(j + m + 1) \hbar^2 .$$

Dadurch wird C_m nur bis auf einen willkürlichen unimodularen Faktor festgelegt, der konventionsgemäß als 1 gewählt wird. Für die Matrix von \hat{J}_{+1} , und auf entsprechende Weise für die von \hat{J}_{-1} , ergibt sich in der Basis der $|\kappa j m\rangle$

$$\begin{aligned} \langle \bar{\kappa} \bar{j} \bar{m} | \hat{J}_{+1} | \kappa j m \rangle &= -\delta_{\bar{\kappa}\kappa} \delta_{\bar{j}j} \delta_{\bar{m},m+1} C_{+m}(j, m) \\ \langle \bar{\kappa} \bar{j} \bar{m} | \hat{J}_{-1} | \kappa j m \rangle &= -\delta_{\bar{\kappa}\kappa} \delta_{\bar{j}j} \delta_{\bar{m},m-1} C_{-m}(j, m) . \end{aligned}$$

Diese Matrizen sind weder diagonal noch hermitesch. Aus ihnen ergeben sich durch Umrechnung diejenigen für \hat{J}_x und \hat{J}_y :

$$\begin{aligned} \langle \bar{\kappa} \bar{j} \bar{m} | \hat{J}_x | \kappa j m \rangle &= +\delta_{\bar{\kappa}\kappa} \delta_{\bar{j}j} \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_{\bar{m},m+1} C_{+m}(j, m) + \delta_{\bar{m},m-1} C_{-m}(j, m)) . \\ \langle \bar{\kappa} \bar{j} \bar{m} | \hat{J}_y | \kappa j m \rangle &= -\delta_{\bar{\kappa}\kappa} \delta_{\bar{j}j} \frac{i}{\sqrt{2}} (\delta_{\bar{m},m+1} C_{+m}(j, m) - \delta_{\bar{m},m-1} C_{-m}(j, m)) . \end{aligned}$$

Sie sind hermitesch, denn \hat{J}_x und \hat{J}_y stellen Observablen dar, aber nicht diagonal, im Gegensatz zu denen für \hat{J}_z und \hat{J}^2 :

$$\begin{aligned} \langle \bar{\kappa} \bar{j} \bar{m} | \hat{J}^2 | \kappa j m \rangle &= \delta_{\bar{\kappa}\kappa} \delta_{\bar{j}j} \delta_{\bar{m}m} j(j + 1) \hbar^2 \\ \langle \bar{\kappa} \bar{j} \bar{m} | \hat{J}_0 | \kappa j m \rangle &= \delta_{\bar{\kappa}\kappa} \delta_{\bar{j}j} \delta_{\bar{m}m} m \hbar . \end{aligned}$$

Im unendlich-dimensionalen Hilbertraum der Zustandsvektoren $|\kappa j m\rangle$ werden durch räumliche Drehungen unitäre Transformationen induziert:

$$\hat{D} |\kappa j m\rangle = \sum_{\bar{\kappa}, \bar{j}, \bar{m}} D(\bar{\kappa}, \bar{j}, \bar{m}, \kappa, j, m) |\bar{\kappa} \bar{j} \bar{m}\rangle ,$$

und man erhält mit den $D(\bar{\kappa}, \bar{j}, \bar{m}, \kappa, j, m)$ eine unendlich-dimensionale Darstellung der Drehgruppe. Da aber $\hat{\kappa}$ und \hat{J}^2 mit einer Drehung \hat{D} , charakterisiert durch die Euler-Winkel α, β, γ , kommutieren, fallen bei der Summation alle Terme mit $\bar{\kappa} \neq \kappa$ oder $\bar{j} \neq j$ weg:

$$\hat{D}(\alpha, \beta, \gamma) |\kappa j m\rangle = \sum_{m=-j}^j D_{\bar{m}m}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) |\bar{\kappa} \bar{j} \bar{m}\rangle .$$

Die $(2j + 1)$ -dimensionalen Unterräume mit festem κ und j gehen also in sich selbst über. Die Darstellung ist daher reduzibel und zerfällt in irreduzible Darstellungen der Dimension $2j + 1$.

In einem solchen Unterraum wird zum Beispiel die Matrix von \hat{J}_z gegeben durch

$$\tilde{J}_z = \hbar \begin{pmatrix} -ij & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & -i(j-1) & \cdots & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & +i(j-1) & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & +ij \end{pmatrix},$$

und es ergibt sich für die Matrix der Drehung $\hat{D}_z(\alpha)$

$$\tilde{D}_z(\alpha) = \exp(-\alpha \frac{i}{\hbar} \hat{J}_z) = \tilde{D}^{(j)}(\alpha, 0, 0) = \begin{pmatrix} e^{-ij\alpha} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i(j-1)\alpha} & \cdots & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & \cdots & e^{+i(j-1)\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & e^{+ij\alpha} \end{pmatrix}.$$

Falls der Hamiltonoperator sphärisch-symmetrisch ist, stellen sowohl die kartesischen und sphärischen Komponenten als auch das Betragsquadrat des Drehimpulses Erhaltungsgrößen dar:

$$[\hat{H}, \hat{D}] = \hat{0} \quad \rightarrow \quad [\hat{H}, \hat{J}_k] = [\hat{H}, \hat{J}^2] = \hat{0}.$$

Für die Eigenzustände der Energie gilt in diesem Fall

$$\hat{J}_{+1} \hat{H} |\kappa j m\rangle = E(\kappa, j, m) \hat{J}_{+1} |\kappa j m\rangle = -C_m E(\kappa, j, m) |\kappa j m\rangle$$

und andererseits wegen $[\hat{H}, \hat{J}_{+1}] = \hat{0}$

$$= \hat{H} \hat{J}_{+1} |\kappa j m\rangle = -C_m \hat{H} |\kappa j m + 1\rangle = -C_m E(\kappa, j, m + 1) |\kappa j m + 1\rangle.$$

Durch Vergleich folgt $E(\kappa, j, m + 1) = E(\kappa, j, m)$, der Eigenwert der Energie hängt also nicht von der Quantenzahl m ab (m -Entartung).

d) Elektronenspin

Wenn die Kugelsymmetrie des Hamiltonoperators durch ein äußeres Feld, zum Beispiel ein Magnetfeld, zerstört wird, wird dadurch die m -Entartung aufgehoben und die $2j + 1$ Zustände, die zum gleichen j gehören, aber sich um m unterscheiden, erhalten wegen ihrer unterschiedlichen Ausrichtung im äußeren Feld auch unterschiedliche Energien (zum Beispiel beim Zeeman-Effekt). In einem inhomogenen Magnetfeld treten außerdem unterschiedliche Kräfte auf, die zu einer räumlichen Trennung dieser Zustände führen (Stern-Gerlach-Versuch). Aus der beobachteten Aufspaltung kann man dann direkt auf den Wert von j schließen.

Für ein System, das näherungsweise aus einem einzelnen Elektron in einem radialen Potentialfeld besteht (Silberatom), ergibt sich dabei entgegen der Erwartung $j = \frac{1}{2}$. Das System verhält sich also bei Drehungen wie ein Spinorfeld, in der Ortsdarstellung werden daher jedem Raumpunkt \mathbf{r} zwei Funktionswerte zugeordnet. Die Annahme, daß ein Elektron sich wie ein Massenpunkt mit drei Freiheitsgraden verhält und sein Zustand durch die drei Koordinaten seines Ortes \mathbf{r} festgelegt ist, kann deshalb nicht aufrechterhalten werden. Bei gegebenem Ort wird der Zustand erst durch die Angabe einer weiteren Eigenschaft festgelegt, die zwei Werte annehmen kann. Das Elektron hat also, im Gegensatz

zu einem klassischen Massenpunkt, einen vierten (inneren) Freiheitsgrad ($s = 4$), der sein Verhalten bei Drehungen beeinflusst und als Spin bezeichnet wird. Er läßt sich durch einen Drehimpulsoperator beschreiben, dessen Betragsquadrat den festen Wert $\frac{1}{2}$ hat, und der mit dem Ortsoperator kommutiert:

$$\hat{\mathbf{S}} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z) .$$

Der Raum seiner Eigenzustände (Spinraum) ist zweidimensional, eine Basis wird gegeben durch die gemeinsamen Eigenvektoren von \hat{S}^2 und \hat{S}_z :

$$|\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} , \quad |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} .$$

In dieser Basis nehmen die Matrizen der Spinkomponenten die Gestalt

$$\tilde{S}_x = \frac{\hbar}{2} \sigma_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} , \quad \tilde{S}_y = \frac{\hbar}{2} \sigma_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} , \quad \tilde{S}_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

an, σ_x, σ_y und σ_z werden als Paulische Spinmatrizen bezeichnet. Auch hier ist die Kommutatorregel für Drehimpulskomponenten erfüllt:

$$[\tilde{S}_x, \tilde{S}_y] = i\hbar \tilde{S}_z .$$

Aus den Matrizen für die Spinkomponenten ergeben sich die Drehmatrizen für ein Spinorfeld, zum Beispiel für die Drehung um die z -Achse um den Winkel α :

$$\tilde{D}_z(\alpha) = \exp(-\alpha \frac{i}{\hbar} \tilde{S}_z) = \exp \left[-i \frac{\alpha}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right] = \begin{pmatrix} e^{-i\alpha/2} & 0 \\ 0 & e^{+i\alpha/2} \end{pmatrix} .$$

Die „sphärischen“ Komponenten eines Zweierspinors ändern sich bei einer Drehung $D_z(\alpha)$ also entsprechend der Beziehung

$$\begin{pmatrix} a'_{+1/2} \\ a'_{-1/2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{-i\alpha/2} a_{+1/2} \\ e^{+i\alpha/2} a_{-1/2} \end{pmatrix} .$$

Definiert man seine „kartesischen“ Komponenten durch

$$a_\alpha = + \frac{1}{\sqrt{2}} (a_{+1/2} + i a_{-1/2}) \quad , \quad a_\beta = - \frac{1}{\sqrt{2}} ((a_{+1/2} - i a_{-1/2}) ,$$

so ergibt sich für ihr Verhalten bei dieser Drehung

$$\begin{pmatrix} a'_\alpha \\ a'_\beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha/2 & -\sin \alpha/2 \\ \sin \alpha/2 & \cos \alpha/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_\alpha \\ a_\beta \end{pmatrix} .$$

Spinoren ändern also bei einer Drehung um 2π ihr Vorzeichen und erreichen erst nach einer Drehung um 4π wieder die Ausgangssituation (Hinweis auf Dirac-Konstruktion).

Da ein Elektron vier Freiheitsgrade hat, muß eine Basis des Zustandsraumes aus den gemeinsamen Eigenvektoren eines C.S.C.O. von vier Observablen bestehen. Zu den Ortsvariablen x, y, z muß noch eine „innere“ Variable σ hinzutreten, als die, bis auf den Faktor \hbar , der Wert der z -Komponente des Spins gewählt wird. Sie hat daher nur die beiden möglichen Werte $\pm \frac{1}{2}$. Die Zustandsvektoren $|x y z \sigma\rangle$ bilden die Basis der Orts-Spin-Darstellung, ein beliebiger Zustandsvektor $|\psi\rangle$ wird wegen

$$|\psi\rangle = \sum_{\sigma=\pm 1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, y, z, \sigma) |x y z \sigma\rangle dx dy dz$$

dargestellt durch eine Wellenfunktion (Komponentendichte) $\psi(x, y, z, \sigma)$, die außer vom Ort auch noch von der Spinvariablen abhängt. Sie ist im allgemeinen komplexwertig, und

$$|\psi(x, y, z, \sigma)|^2 dx dy dz$$

stellt die Wahrscheinlichkeit dar, bei einer Messung das Elektron im Volumenelement $dx dy dz$ am Ort (x, y, z) mit der Spinprojektion σ anzutreffen. Da σ nur zwei Werte annimmt, läßt sich ψ schreiben als

$$\psi(x, y, z, \sigma) = \begin{cases} \psi_{+1/2}(x, y, z) & : \sigma = +\frac{1}{2} \\ \psi_{-1/2}(x, y, z) & : \sigma = -\frac{1}{2} \end{cases},$$

stellt also ein Funktionenpaar dar, dem in der Ortsdarstellung ein zweidimensionales Spinorfeld entspricht:

$$|\psi\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} \psi_{+1/2}(x, y, z) \\ \psi_{-1/2}(x, y, z) \end{pmatrix}.$$

Das Skalarprodukt zweier Zustandsvektoren nimmt in der Orts-Spin-Darstellung die Form

$$\langle a|b\rangle = \sum_{\sigma=\pm 1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_a^*(x, y, z, \sigma) \psi_b(x, y, z, \sigma) dx dy dz$$

an, daraus folgt für gebundene Zustände die Normierungsbedingung

$$\langle \psi|\psi\rangle = \sum_{\sigma=\pm 1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, y, z, \sigma)|^2 dx dy dz = 1.$$

Die rechte Seite läßt sich schreiben als

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_{+1/2}(x, y, z, \sigma)|^2 dx dy dz + \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_{-1/2}(x, y, z, \sigma)|^2 dx dy dz.$$

Das erste dieser beiden Integrale stellt die Wahrscheinlichkeit dar, das Elektron irgendwo mit der Spinprojektion $+\hbar/2$ anzutreffen, entsprechend das zweite die für $-\hbar/2$.

Die Basisvektoren des Spinraumes lassen sich ebenfalls als Funktion der Spinvariablen darstellen:

$$|\frac{1}{2} m_s\rangle \hat{=} v_{m_s}(\sigma) = \delta(\sigma, m_s),$$

damit wird ihre Orthonormalitätsbedingung gegeben durch

$$\langle \frac{1}{2} \bar{m}_s | \frac{1}{2} m_s \rangle = \sum_{\sigma=\pm 1/2} v_{\bar{m}_s}^*(\sigma) v_{m_s}(\sigma) = \delta(\bar{m}_s, m_s).$$

Eine beliebige Wellenfunktion kann man auf diese Weise in Orts- und Spinanteile zerlegen:

$$\psi(x, y, z, \sigma) = \psi_{+1/2}(\mathbf{r}) v_{+1/2}(\sigma) + \psi_{-1/2}(\mathbf{r}) v_{-1/2}(\sigma).$$

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung lautet in dieser Darstellung

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}, \sigma) = E \psi(\mathbf{r}, \sigma),$$

dabei gilt für ein Elektron im Potentialfeld $V(\mathbf{r})$ wie vorher

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(\mathbf{r}).$$

In der Ortsdarstellung wird daraus

$$\nabla^2 \begin{pmatrix} \psi_{+1/2} \\ \psi_{-1/2} \end{pmatrix} + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E - V(\mathbf{r})] \begin{pmatrix} \psi_{+1/2} \\ \psi_{-1/2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} .$$

Da der Hamiltonoperator nicht auf die Spinvariable σ wirkt, zerfällt diese Spinor-Differentialgleichung in zwei ungekoppelte identische Gleichungen der Form

$$\nabla^2 \psi_{m_s} + \frac{2m_0}{\hbar^2} [E - V(\mathbf{r})] \psi_{m_s} = 0 .$$

Sie stimmen mit der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung für ein spinloses Elektron überein. Ihre Lösungen werden als Orbitale bezeichnet, speziell für ein Radialfeld $V(r)$ gilt

$$\psi_{m_s}(\mathbf{r}) = u_{nlm_l}^{(m_s)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} P_{nl}^{(m_s)}(r) Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi) .$$

Dabei ist $u_{nlm_l}(\mathbf{r})$ eine gemeinsame Eigenfunktion der drei Operatoren $\hat{f}_r, \hat{L}^2, \hat{L}_z$ zu den Eigenwerten $n_r (= n - l - 1), l, m_l$. Die zugehörige Wellenfunktion

$$\psi_{nlm_l m_s}(\mathbf{r}, \sigma) = u_{nlm_l}(\mathbf{r}) v_{m_s}(\sigma)$$

bezeichnet man als Spinorbital. Sie ist zusätzlich eine Eigenfunktion des Operators \hat{S}_z zum Eigenwert m_s .

Die Energie des durch diese Wellenfunktion beschriebenen Zustandes hängt wegen der Kugelsymmetrie von \hat{H} weder von m_l noch von m_s ab (m -Entartung), zu gegebenem n und l gehören daher $2(2l + 1)$ verschiedene Zustände gleicher Energie. Speziell für ein Coulombfeld mit

$$V(r) = -\frac{Ze_0^2}{r}$$

kommt noch die l -Entartung hinzu, der Entartungsgrad des Niveaus mit der Hauptquantenzahl n ist daher $2n^2$.

Die Gesamtzahl der Eigenvektoren $|n l m_l m_s\rangle$ von \hat{H} , die eine Basis des Zustandsraumes bilden, ist also doppelt so groß wie für ein Einelektronensystem ohne Spin, die zugehörigen Orbitale $u_{nlm_l}(\mathbf{r})$ und Energie-Eigenwerte E_{nl} sind aber die gleichen, so daß sich für ein solches Einelektronensystem der Spin experimentell nicht bemerkbar macht. Da aber das Elektron ein elektrisch geladenes Teilchen darstellt, hat sein Spin als ein mit einer Rotation verbundener innerer Drehimpuls zur Folge, daß ein magnetisches Dipolmoment

$$\boldsymbol{\mu}_s = -\frac{e_0}{m_0 c} \hat{\mathbf{S}}$$

auftritt, ebenso wie der Bahndrehimpuls das magnetische Moment

$$\boldsymbol{\mu}_l = -\frac{e_0}{2m_0 c} \hat{\mathbf{L}}$$

erzeugt. Das führt dazu, daß bei Vorhandensein eines äußeren Magnetfeldes der Hamiltonoperator um Terme ergänzt werden muß, die die Wechselwirkung von $\boldsymbol{\mu}_l$ und $\boldsymbol{\mu}_s$ mit diesem Feld beschreiben (Zeeman-Effekt) und zur Folge haben, daß die m -Entartung aufgehoben wird. Insbesondere führt die Wechselwirkung mit $\boldsymbol{\mu}_s$ zu einem Zusatzterm von \hat{H} , der auf die Spinvariable σ wirkt. Zwischen den beiden Gleichungen, in die die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung in der Ortsdarstellung zerfällt, besteht dann eine Kopplung, die die Energie-Eigenwerte in einer vom Spin abhängigen Weise verändert.

Auch ohne ein äußeres Magnetfeld, also für ein isoliertes Einelektronensystem, kommt es wegen der Wechselwirkung von $\boldsymbol{\mu}_l$ und $\boldsymbol{\mu}_s$ zu einem spinabhängigen Zusatzterm des Hamiltonoperators, der Spin-Bahn-Wechselwirkung (“spin-orbit interaction”)

$$\hat{H}_{so} = \xi(r) \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} .$$

Da aber ξ proportional zu $1/c^2$ ist, handelt es sich um einen relativistischen Effekt 2. Ordnung. Er liefert zu den Eigenwerten der Energie einen Beitrag, der sich von dem des zentralen Coulombfeldes um einen Faktor $Z\alpha_{fs}^2$ unterscheidet, wobei α_{fs} die dimensionslose Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante

$$\alpha_{fs} = \frac{e_0^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

bedeutet. Die dadurch hervorgerufene Änderung der Energieniveaus wird als Feinstruktur bezeichnet.

Der Spin des Elektrons und das zugehörige magnetische Moment wurden hier phänomenologisch eingeführt, da es sich um relativistische Effekte handelt, die nicht aus der hier behandelten nichtrelativistischen Quantenmechanik abgeleitet werden können. Dirac hat für Einelektronensysteme mit einem relativistischen Hamiltonoperator eine zur Schrödinger-Gleichung analoge Beziehung (Dirac-Gleichung) aufgestellt, aus der der Elektronenspin und das zugehörige magnetische Moment ohne Zusatzannahmen folgen.

e) Drehimpulskopplung

Ein Zustandsvektor eines Systems mit s Freiheitsgraden ist festgelegt durch die Angabe der s Eigenwerte eines C.S.C.O., für den er ein gemeinsamer Eigenvektor ist. Für ein abgeschlossenes System stellen Betragsquadrat \hat{J}^2 und z -Komponente \hat{J}_z des Gesamtdrehimpulses Erhaltungsgrößen dar und werden daher zweckmäßig als Mitglieder dieses C.S.C.O. verwendet, der dann noch um $s - 2$ weitere Operatoren, abgekürzt durch $\hat{\kappa}$, ergänzt werden muß. Ihr gemeinsamer Eigenvektor wird mit $|\kappa J M\rangle$ bezeichnet.

Häufig läßt sich ein solches System in zwei Teilsysteme mit den Freiheitsgraden $s_1 + s_2 = s$ zerlegen. Die beiden zugehörigen C.S.C.O. $\hat{\kappa}_1, \hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}$ und $\hat{\kappa}_2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}$ haben jeweils gemeinsame Eigenvektoren $|\kappa_1 J_1 M_1\rangle$ und $|\kappa_2 J_2 M_2\rangle$. Aus ihnen kann man eine Basis des Zustandsraumes des Gesamtsystems durch Bildung des direkten (Kronecker-) Produkts

$$|\kappa_1 \kappa_2 J_1 M_1 J_2 M_2\rangle = |\kappa_1 J_1 M_1\rangle \otimes |\kappa_2 J_2 M_2\rangle$$

aufbauen. Dabei kommutieren alle s_1 Mitglieder des ersten C.S.C.O. mit allen s_2 des zweiten, da sie auf unterschiedliche Variablen wirken. Definiert man nun einen Vektoroperator $\hat{\mathbf{J}}$ durch

$$\hat{J}_k = \hat{J}_{1k} + \hat{J}_{2k} ,$$

so stellt er ebenfalls einen Drehimpulsoperator dar, denn

$$\hat{\mathbf{J}}_1 \times \hat{\mathbf{J}}_1 = i\hbar \hat{\mathbf{J}}_1 \quad , \quad \hat{\mathbf{J}}_2 \times \hat{\mathbf{J}}_2 = i\hbar \hat{\mathbf{J}}_2 \quad \rightarrow \quad \hat{\mathbf{J}} \times \hat{\mathbf{J}} = i\hbar \hat{\mathbf{J}} .$$

Durch Anwendung der Kommutatorregel kann man zeigen, daß

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_1^2] = [\hat{J}^2, \hat{J}_2^2] = [\hat{J}_z, \hat{J}_1^2] = [\hat{J}_z, \hat{J}_2^2] = \hat{0}$$

gilt, daß aber \hat{J}^2 und \hat{J}_z nicht mit \hat{J}_{1z} und \hat{J}_{2z} vertauschen:

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_{1z}] = -[\hat{J}^2, \hat{J}_{2z}] \neq \hat{0} \quad , \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_{1z}] = -[\hat{J}_z, \hat{J}_{2z}] \neq \hat{0} .$$

Faßt man die $s_1 - 2$ Operatoren $\hat{\kappa}_1$ und die $s_2 - 2$ Operatoren $\hat{\kappa}_2$ zu einem Satz $\hat{\kappa}$ von $s - 4$ Operatoren zusammen, so stellen sowohl die Vektoren $|\kappa J_1 M_1 J_2 M_2\rangle$ als gemeinsame Eigenvektoren des C.S.C.O. $\hat{\kappa}, \hat{J}_1^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{2z}$, als auch die Vektoren $|\kappa J_1 J_2 J M\rangle$ als gemeinsame Eigenvektoren des C.S.C.O. $\hat{\kappa}, \hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ jeweils eine Basis des Zustandsraumes des Gesamtsystems dar. Sie müssen sich daher durch einander ausdrücken lassen:

$$|\kappa J_1 J_2 J M\rangle = \sum \langle \bar{\kappa} \bar{J}_1 \bar{M}_1 \bar{J}_2 \bar{M}_2 | \kappa J_1 J_2 J M \rangle |\bar{\kappa} \bar{J}_1 \bar{M}_1 \bar{J}_2 \bar{M}_2\rangle ,$$

dabei geht die Summation zunächst über alle Eigenwerte $\bar{\kappa}, \bar{J}_1, \bar{M}_1, \bar{J}_2, \bar{M}_2$. Weil aber sowohl die Mitglieder der ungekoppelten als auch die der gekoppelten Basis Eigenvektoren von $\hat{\kappa}, \hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2$ sind, muß notwendig $\bar{\kappa} = \kappa, \bar{J}_1 = J_1, \bar{J}_2 = J_2$ sein, denn Eigenvektoren der gleichen Observablen zu verschiedenen Eigenwerten sind zueinander orthogonal. Die Vektoren der gekoppelten Basis sind Eigenvektoren von \hat{J}_z zum Eigenwert $M\hbar$. Wegen

$$\begin{aligned} \hat{J}_z |\kappa J_1 M_1 J_2 M_2\rangle &= (\hat{J}_{1z} + \hat{J}_{2z}) |\kappa J_1 M_1 J_2 M_2\rangle \\ &= (M_1 + M_2)\hbar |\kappa J_1 M_1 J_2 M_2\rangle \end{aligned}$$

sind aber auch die Vektoren der ungekoppelten Basis Eigenvektoren von \hat{J}_z und zwar zum Eigenwert $(M_1 + M_2)\hbar$. Mit der gleichen Schlußweise wie vorher folgt dann, daß die Summation sich auf solche \bar{M}_1, \bar{M}_2 beschränkt, für die $M_1 + M_2 = M$ gilt und die Anzahl der Summanden daher die kleinere der beiden Zahlen $2J_1 + 1$ und $2J_2 + 1$ ist. Man kann weiter zeigen, daß die Komponenten der obigen Entwicklung in der ungekoppelten Basis nicht von κ abhängen, sie haben also die Gestalt

$$\langle \bar{\kappa} \bar{J}_1 \bar{M}_1 \bar{J}_2 \bar{M}_2 | \kappa J_1 J_2 J M \rangle = \delta(\bar{\kappa}, \kappa) \delta(\bar{J}_1, J_1) \delta(\bar{J}_2, J_2) (J_1 \bar{M}_1 J_2 \bar{M}_2 | J_1 J_2 J M) .$$

Die durch die Klammer dargestellten Funktionen der Argumente $J_1, \bar{M}_1, J_2, \bar{M}_2, J, M$ werden als Vektorkopplungskoeffizienten (VCC) oder Clebsch-Gordan-Koeffizienten (CGC) bezeichnet. Leider gibt es für sie in der Literatur sehr viele verschiedene Schreibweisen, so daß es oft zweckmäßig ist, sie durch das gleichwertige Wignersche $3j$ -Symbol zu ersetzen:

$$(J_1 M_1 J_2 M_2 | J_1 J_2 J M) = (-1)^{J-M} \sqrt{2J+1} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J \\ M_1 & M_2 & -M \end{pmatrix} .$$

Von Wigner und Racah wurden mit gruppentheoretischen Hilfsmitteln explizite Formeln zur Berechnung der CGC entwickelt. Sie sind recht umständlich, für die meisten Zwecke reichen die in der Literatur verfügbaren Tabellen aus. Man kann aus ihnen eine Reihe einfacher Eigenschaften der Clebsch-Gordan-Koeffizienten ableiten. Bei der Kopplung von zwei Drehimpulsen mit den Quantenzahlen J_1 und J_2 gilt für den resultierenden Drehimpuls mit J die Dreiecksbedingung ("triangular condition")

$$|J_1 - J_2| \leq J \leq J_1 + J_2 ,$$

J_1, J_2 und J müssen also ein Dreieck bilden. Weiter muß dessen Umfang ganzzahlig sein ("integer perimeter rule"). Da wegen der mit Bahn- und Spindrehimpuls verknüpften magnetischen Momente zwischen diesen eine Wechselwirkung besteht, bleiben die Teildrehimpulse, im Gegensatz zum Gesamtdrehimpuls, nur dem Betrage, aber nicht der Richtung nach erhalten. Sie führen daher eine Präzessionsbewegung um die Richtung des Gesamtdrehimpulses aus („Vektormodell“ des Atoms).

Für ein Elektron in einem Zentralfeld spielen Bahndrehimpuls $\hat{\mathbf{L}}$ und Spin $\hat{\mathbf{S}}$ die Rollen von $\hat{\mathbf{J}}_1$ und $\hat{\mathbf{J}}_2$ mit den Quantenzahlen $J_1 = l, J_2 = \frac{1}{2}$. Da der Spin den festen Betrag $\frac{1}{2}$ hat, liefert die Dreieckskonstruktion als mögliche Werte

$$j = l \pm \frac{1}{2} .$$

Zu gegebener Haupt- und Nebenquantenzahl n und l gehören die ungekoppelten Zustandsvektoren $|n l m_l m_s\rangle$, die eine Basis des Zustandsraumes bilden. Durch die Kopplung von $\hat{\mathbf{L}}$ und $\hat{\mathbf{S}}$ zu $\hat{\mathbf{J}}$ ergeben sich die Zustandsvektoren $|n l j m\rangle$, die ebenfalls eine Basis bilden. Der Zusammenhang zwischen beiden wird geliefert durch

$$|n l j m\rangle = \sum_{m_s=\pm 1/2} (l m_l \frac{1}{2} m_s |l \frac{1}{2} j m) |n l m_l m_s\rangle .$$

Dabei ist $m_l = m - m_s$. Die Auswertung des CGC ergibt

$$\begin{aligned} |n l l + \frac{1}{2} m\rangle &= \sqrt{\frac{l - m - \frac{1}{2}}{2l + 1}} |n l m + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{l + m - \frac{1}{2}}{2l + 1}} |n l m - \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\rangle \\ |n l l - \frac{1}{2} m\rangle &= \sqrt{\frac{l + m - \frac{1}{2}}{2l + 1}} |n l m + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle - \sqrt{\frac{l - m - \frac{1}{2}}{2l + 1}} |n l m - \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\rangle . \end{aligned}$$

Beide Basissysteme sind gleich gut zur Berechnung der Eigenwerte und Eigenzustände des Hamiltonoperators

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(r)$$

geeignet. Da er sowohl mit allen Mitgliedern des ungekoppelten C.S.C.O. $\hat{f}_r, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z$ als auch mit allen Mitgliedern des gekoppelten C.S.C.O. $\hat{f}_r, \hat{L}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z$ kommutiert, ist seine Matrix sowohl in der Basis der $|n l m_l m_s\rangle$ als auch in der der $|n l j m\rangle$ diagonal:

$$\begin{aligned} \langle \bar{n} \bar{l} \bar{m}_l \bar{m}_s | \hat{H}_0 | n l m_l m_s \rangle &= \delta(\bar{n}, n) \delta(\bar{l}, l) \delta(\bar{m}_l, m_l) \delta(\bar{m}_s, m_s) E_{nl} \\ \langle \bar{n} \bar{l} \bar{j} \bar{m} | \hat{H}_0 | n l j m \rangle &= \delta(\bar{n}, n) \delta(\bar{l}, l) \delta(\bar{j}, j) \delta(\bar{m}, m) E_{nl} , \end{aligned}$$

und seine Eigenwerte E_{nl} sind $2(2l+1)$ -fach entartet. Im Falle des Coulombfeldes mit der Kernladungszahl Z tritt zusätzlich l -Entartung auf:

$$E_n = -\frac{Z m_0 e_0^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} .$$

Bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung ist

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{so} = \hat{H}_0 + \xi(r) \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} .$$

Bei der Matrix von \hat{H}_{so} treten in der ungekoppelten Basis in m_l und m_s nichtdiagonale Matricelemente auf, da wegen

$$[\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \hat{L}_z] = -[\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \hat{S}_z] \neq \hat{0}$$

\hat{H}_{so} weder mit \hat{L}_z noch mit \hat{S}_z kommutiert. Dagegen ist

$$[\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \hat{J}_z] = \hat{0} .$$

Das folgt natürlich auch direkt aus der Tatsache, daß die Spin-Bahn-Wechselwirkung als innere Wechselwirkung des Systems die Kugelsymmetrie des Hamiltonoperators nicht stört. In der gekoppelten Basis ist ihre Matrix daher diagonal in j und m . Da $\hat{\mathbf{L}}$ mit $\hat{\mathbf{S}}$ kommutiert, ist

$$\hat{J}^2 = (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2 \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} .$$

Andererseits gilt für den Elektronenspin

$$\hat{S}^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \hat{1} ,$$

und man erhält durch Auflösen nach $\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$

$$\langle \bar{n} \bar{l} \bar{j} \bar{m} | \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | n l j m \rangle = \frac{1}{2} \hbar^2 \delta(\bar{n}, n) \delta(\bar{l}, l) \delta(\bar{j}, j) \delta(\bar{m}, m) [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}] .$$

Mit der Definition

$$\zeta_{nl} = \int_0^\infty P_{nl}^2(r) \xi(r) dr$$

ergeben sich dann als Diagonalelemente (Eigenwerte) der Spin-Bahn-Wechselwirkung

$$\langle n l j m | \hat{H}_{so} | n l j m \rangle = \frac{1}{2} \hbar^2 [j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4}] \zeta_{nl} .$$

Sie hängen von j und l ab, die l -Entartung ist also auch für das Coulombfeld aufgehoben, während die m -Entartung bestehen bleibt. Diese Schlußfolgerung ist allerdings nicht stichhaltig, da es neben der Spin-Bahn-Wechselwirkung weitere relativistische Effekte 2. Ordnung in α_{fs}^2 gibt, wie zum Beispiel die Massenveränderlichkeit des Elektrons, die in dieser Näherung ebenfalls berücksichtigt werden müssen. Das Ergebnis ist dann das gleiche, das man erhält, wenn man in der aus der Diracschen Theorie folgenden Beziehung

$$E_{nlj} = m_0 c^2 \left\{ \left[1 + \frac{Z^2 \alpha_{fs}^2}{(n + \sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - Z^2 \alpha_{fs}^2})^2} \right]^{-1/2} - 1 \right\}$$

bis zu Termen in α_{fs}^2 entwickelt:

$$E_{nlj} = - \frac{Z m_0 e_0^4}{2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \left[1 + \frac{Z^2 \alpha_{fs}^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right] .$$

Die l -Entartung bleibt also bestehen, und zum Beispiel haben die beiden Wasserstoff-Niveaus $n = 2, l = 0, j = \frac{1}{2} \hat{=} 2s_{1/2}$ und $n = 2, l = 1, j = \frac{1}{2} \hat{=} 2p_{1/2}$ die gleiche Energie. Berücksichtigt man allerdings auch noch die Wechselwirkung des Elektrons mit den Schwankungen des elektromagnetischen Vakuumfeldes, so besteht zwischen $2s_{1/2}$ und $2p_{1/2}$ eine geringe Energiedifferenz ("Lamb-Retherford shift"), die die l -Entartung aufhebt.

e) Parität

Bisher wurde nur die Drehgruppe $SO(3)$ behandelt. Sie ist eine Untergruppe der orthogonalen Gruppe $O(3)$, der Drehspiegelgruppe. Umgekehrt läßt diese sich als direktes Produkt der Drehgruppe $SO(3)$ und der Spiegelgruppe G schreiben:

$$O(3) = SO(3) \times G .$$

Die Gruppe G enthält nur die beiden Elemente 1 und Π , wobei gilt:

$$1 \cdot 1 = \Pi \cdot \Pi = 1 \quad , \quad 1 \cdot \Pi = \Pi \cdot 1 = \Pi .$$

Es handelt sich also um eine zyklische Gruppe der Ordnung 2.

Im Raum der Ortsvektoren wird die Wirkung des Operators $\hat{\Pi}$ gegeben durch

$$\hat{\Pi} \mathbf{r} = - \mathbf{r} .$$

Er bedeutet also die Spiegelung am Ursprung, in kartesischen Koordinaten ist

$$x' = -x \quad , \quad y' = -y \quad , \quad z' = -z$$

und in Kugelkoordinaten entsprechend

$$r' = r, \quad \vartheta' = \pi - \vartheta, \quad \varphi' = \varphi + \pi.$$

Drehung und Spiegelung sind miteinander vertauschbar, daher gilt zum Beispiel

$$[\hat{\Pi}, \hat{D}_z(\alpha)] = \hat{0} \quad \leftrightarrow \quad [\hat{\Pi}, \hat{J}_z] = \hat{0}.$$

Physikalische Größen beziehen sich immer auf den dreidimensionalen physikalischen Raum, sie sind insoweit geometrische Gebilde. Charakterisiert werden sie zunächst durch ihr Verhalten bei Drehungen im Raum. Danach unterscheidet man einerseits Tensoren der Stufe k , deren 3^k Komponenten neben einer 3^k -dimensionalen reduziblen zu einer $(2k + 1)$ -dimensionalen irreduziblen Darstellung führen, und Spinoren mit einer $2k$ -dimensionalen irreduziblen Darstellung. Daneben ist aber auch das Verhalten bei Spiegelungen wichtig. Während Orts- und Impulsvektoren bei einer Spiegelung in ihr Negatives übergehen (polare Vektoren), bleibt der Drehimpulsvektor als ihr vektorielles Produkt unverändert (axialer Vektor). Solche Vektoren werden auch als Pseudovektoren bezeichnet. Das skalare Produkt zweier skalarer Vektoren ist ein Tensor der Stufe 0, ein Skalar, der sich bei einer Spiegelung nicht ändert. Das gleiche gilt auch für das skalare Produkt von zwei axialen Vektoren. Im Gegensatz dazu wechselt bei einer Spiegelung das skalare Produkt aus einem polaren und einem axialen Vektor sein Vorzeichen (Pseudoskalar). Ein wichtiges Beispiel dafür ist das Volumen des von drei polaren Vektoren aufgespannten Parallelepipeds:

$$V = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}),$$

das auch als Spat- oder Determinantenprodukt bezeichnet wird. In entsprechender Weise werden über ihr Transformationsverhalten bei den Operationen der $O(3)$, also bei Drehungen und Spiegelungen, Tensoren und Pseudotensoren sowie Spinoren und Pseudospinoren definiert. Die Spinvariable σ steht für die beiden Komponenten eines Drehimpulses, sie behält daher bei Spiegelungen, anders als die Ortsvariable \mathbf{r} , ihr Vorzeichen bei. Das gleiche gilt für den Zweierspinor $v_{m_s}(\sigma)$, der in der Wellenfunktion eines Eielektronensystems auftritt.

Benutzt man zur Darstellung der Spiegelgruppe als linearen Vektorraum den (unendlich-dimensionalen) Hilbertraum der Zustandsvektoren $|\psi\rangle$, so gilt für die Eigenvektoren des Spiegelungsoperators

$$\hat{\Pi}|\psi\rangle = \pi|\psi\rangle \quad \rightarrow \quad \hat{\Pi}^2|\psi\rangle = \pi^2|\psi\rangle.$$

Andererseits ist aber $\hat{\Pi}^2 = \hat{1}$, für den Eigenwert π folgt also

$$\pi^2 = 1 \quad \rightarrow \quad \pi = \pm 1.$$

Die durch $\hat{\Pi}$ dargestellte Observable heißt Parität, ihre Eigenzustände zum Eigenwert $\pi = +1$ werden als von gerader Parität oder "even" bezeichnet, entsprechend die zu $\pi = -1$ als von ungerader Parität oder "odd".

Für ein abgeschlossenes Eielektronensystem sind kinetische und potentielle Energie und damit auch die Gesamtenergie, der der Hamiltonoperator \hat{H} entspricht, Skalare:

$$[\hat{\Pi}, \hat{p}^2] = [\hat{\Pi}, \hat{V}(r)] = \hat{0} \quad \rightarrow \quad [\hat{\Pi}, \hat{H}] = \hat{0}.$$

Die Parität ist in diesem Fall also eine Erhaltungsgröße, die aus der Spiegelungssymmetrie des Systems folgt. Sie hat kein Gegenstück in der klassischen Mechanik, da es, im Gegensatz etwa zur Drehsymmetrie, keinen stetigen Übergang vom ursprünglichen in den gespiegelten Zustand gibt.

Betrachtet man im Zustandsraum die Eigenvektoren $|\kappa E\rangle$ von \hat{H} , die ja eine Basis bilden, so ergibt sich aus der Vertauschbarkeit von \hat{H} und $\hat{\Pi}$

$$\hat{\Pi} |\kappa E\rangle = \sum_{\bar{\kappa}} |\bar{\kappa} E\rangle.$$

Wenn der Energie-Eigenwert E nicht-entartet ist, folgt daraus, daß der zugehörige Eigenzustand eine wohldefinierte Parität besitzt. Bei entarteten Eigenwerten muß das aber nicht der Fall sein. Ein Beispiel dafür liefert das System aus einem Elektron in einem Zentralfeld. Hier bilden die Spinorbitale

$$\psi_{nlm_l m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi) v_{m_s}(\sigma)$$

eine Basis des Zustandsraumes. Bei einer Spiegelung ändern sich die Faktoren R_{nl} und v_{m_s} nicht, für den Winkelanteil gilt aber

$$Y_{lm_l}(\pi - \vartheta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi).$$

Ein solcher Zustand hat also eine wohldefinierte Parität $\pi = (-1)^l$, die aber keine zusätzliche Erhaltungsgröße darstellt, da sie ja schon durch l festgelegt wird. Zustände, die sich nur in m_l oder m_s unterscheiden, gehören zwar zum gleichen Eigenwert der Energie (m -Entartung), gehen aber trotzdem wegen

$$[\hat{\Pi}, \hat{L}_z] = [\hat{\Pi}, \hat{S}_z] = \hat{0}$$

bei einer Spiegelung nur in ein Vielfaches von sich selbst über, haben also ebenfalls eine wohldefinierte Parität. Für ein Elektron im Coulombfeld tritt aber zusätzlich die l -Entartung auf, die zu einer Paritätsmischung führen kann.

Die beiden Zustände $|n = 2 l = 0 m = 0\rangle \hat{=} 2s_{1/2}$ und $|n = 2 l = 1 m = 0\rangle \hat{=} 2p_{1/2}$ des Wasserstoffatoms (ohne Berücksichtigung des Spins) haben die gleiche Energie, aber verschiedene Parität. Aus ihnen entsteht durch Überlagerung der parabolische Zustand

$$|n = 2 k = +1 m = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|n = 2 l = 0 m = 0\rangle + |n = 2 l = 1 m = 0\rangle),$$

der keine wohldefinierte Parität hat. Bei einer Spiegelung geht er über in

$$\begin{aligned} \hat{\Pi} |n = 2 k = +1 m = 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|n = 2 l = 0 m = 0\rangle - |n = 2 l = 1 m = 0\rangle) \\ &= |n = 2 k = -1 m = 0\rangle, \end{aligned}$$

also einen anderen parabolischen Zustand.

Für abgeschlossene Systeme mit elektromagnetischer oder starker Wechselwirkung kommutiert der Hamiltonoperator mit dem Spiegelungsoperator, die Parität ist daher eine Erhaltungsgröße. Das ist insbesondere der Fall für Atome und Moleküle einschließlich ihrer Ionen. Es existiert dann eine Basis von Zustandsvektoren $|\kappa \pi J M\rangle$ aus gemeinsamen Eigenvektoren der Operatoren $\hat{\Pi}$, \hat{J}^2 , \hat{J}_z , und für die Parität gilt ein Erhaltungssatz. Da der Operator der schwachen Wechselwirkung im Gegensatz dazu nicht spiegelungsinvariant ist, bleibt die Parität beim β -Zerfall nicht immer erhalten („Sturz der Parität“).

KAPITEL 6 : MEHRTEILCHENSYSTEME

In den vorangegangenen Kapiteln wurden fast ausschließlich Einteilchensysteme behandelt, die einzige Ausnahme bildete die Berücksichtigung der Mitbewegung des Kerns beim Wasserstoffatom. In diesem Fall handelte es sich um zwei verschiedene Teilchen: Elektron und Proton. Eine völlig neue Situation ergibt sich für Systeme, in denen zwei oder mehr Teilchen identisch sind, also zum Beispiel für Atome mit mehreren Elektronen.

Für Systeme aus identischen Elementarteilchen müssen alle Eigenschaften und damit alle Operatoren im Zustandsraum invariant gegenüber einer Vertauschung von zwei dieser Teilchen sein. Wenn \hat{P}_{ik} den Operator bedeutet, der im Zustandsvektor oder in der Wellenfunktion die Rollen der Teilchen i und k vertauscht, muß also gelten

$$[\hat{P}_{ik}, \hat{A}] = \hat{0} .$$

Daraus folgt für Systeme mit $N \geq 2$ identischen Teilchen die Invarianz der Observablen gegenüber beliebigen Permutationen

$$P_a = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & N \\ i_1 & i_2 & i_3 & \dots & i_N \end{pmatrix}$$

dieser Teilchen, denn jede solche Permutation läßt sich auf eine Reihe von Vertauschungen von je zwei Teilchen zurückführen. Diese ist zwar nicht eindeutig bestimmt, aber ihre Anzahl stets entweder gerade oder ungerade. Im ersteren Fall spricht man von einer geraden Permutation mit der Parität $\epsilon_a = +1$ im zweiten von einer ungeraden mit der Parität $\epsilon_a = -1$. Mit \hat{P}_a als dem Operator, der die Rollen der N Teilchen im Zustandsvektor permutiert, gilt dann

$$[\hat{P}_a, \hat{A}] = \hat{0} .$$

Wenn die Teilchen trotz ihrer identischen Eigenschaften grundsätzlich unterscheidbar sind, wie es in der makroskopischen Physik stets der Fall ist, erzeugt die Permutation im allgemeinen einen anderen Zustand des Systems:

$$|\psi'\rangle = \hat{P}_a |\psi\rangle .$$

Wenn insbesondere $|\psi\rangle$ ein Eigenvektor von \hat{H} zum Eigenwert E ist, gilt

$$\begin{aligned} \hat{H} |\psi'\rangle &= \hat{H} (\hat{P}_a |\psi\rangle) = \hat{H} \hat{P}_a |\psi\rangle = \hat{P}_a \hat{H} |\psi\rangle = \hat{P}_a E |\psi\rangle \\ &= E (\hat{P}_a |\psi\rangle) = E |\psi'\rangle, \end{aligned}$$

$|\psi'\rangle$ ist also ebenfalls ein Eigenvektor von \hat{H} zum Eigenwert E , dieser ist also $N!$ -fach entartet (Austauschentartung). Das gleiche gilt auch für alle anderen Observablen \hat{A} .

Wenn dagegen die Teilchen grundsätzlich ununterscheidbar sind, wie es in der mikroskopischen Physik gilt (Prinzip von der Ununterscheidbarkeit der Elementarteilchen), bleibt ein Zustand, der ja durch die Gesamtheit aller kompatiblen Messungen festgelegt wird, bei einer Vertauschung von zwei der identischen Teilchen unverändert. Der zugehörige Zustandsvektor kann sich dabei also nur um einen unimodularen Phasenfaktor ändern:

$$\hat{P}_{ik} |\psi\rangle = e^{i\delta} |\psi\rangle .$$

Eine zweimalige Vertauschung erzeugt aber wieder die ursprüngliche Reihenfolge, daher folgt

$$\hat{P}_{ik}^2 = \hat{1} \quad \rightarrow \quad e^{2i\delta} = 1 \quad \rightarrow \quad e^{i\delta} = \pm 1 .$$

Da der Vertauschungsoperator mit jedem anderen kommutiert, ist jeder mit dem Prinzip von der Ununterscheidbarkeit der Elementarteilchen verträgliche Zustandsvektor ein Eigenvektor von \hat{P}_{ik} zu einem dieser beiden Eigenwerte, also, anders als bei der Spiegelungssymmetrie, entweder symmetrisch:

$$\hat{P}_{ik} |\psi\rangle = + |\psi\rangle$$

oder antisymmetrisch

$$\hat{P}_{ik} |\psi\rangle = - |\psi\rangle .$$

Wenn ein Zustandsvektor $|\psi\rangle$ dieser Bedingung nicht genügt, stellt er keinen möglichen Zustand des Systems dar. Man kann aus ihm aber mit Hilfe des Symmetrisieroperators \mathcal{S} oder des Antisymmetrisieroperators \mathcal{A} Zustandsvektoren erzeugen, die eine wohldefinierte Symmetrie besitzen:

$$\begin{aligned} \mathcal{S} |\psi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_a \hat{P}_a |\psi\rangle \\ \mathcal{A} |\psi\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_a \epsilon_a \hat{P}_a |\psi\rangle . \end{aligned}$$

Dabei geht die Summation über alle Permutationen a der N Teilchen, die ϵ_a sind die zugehörigen Paritäten. Die Operatoren \mathcal{S} und \mathcal{A} sind idempotent:

$$\mathcal{S}^2 = \mathcal{S} \quad , \quad \mathcal{A}^2 = \mathcal{A} ,$$

sie stellen Projektoren auf zwei Teilräume des Zustandsraumes dar.

Jedem Satz von Eigenwerten eines C.S.C.O. sind auf diese Weise zwei Zustandsvektoren zugeordnet, die $N!$ -fache Austauschentartung reduziert sich damit auf eine zweifache Entartung. Alle Matrixelemente eines Operators, die Zustände verschiedener Symmetrie verknüpfen, verschwinden aber, denn eine Vertauschung zweier Teilchen läßt den Operator und einen der beiden Zustandsvektoren invariant, während gleichzeitig der andere und damit das Matrixelement sein Vorzeichen wechselt. Andererseits bleiben aber die Zustände und damit auch das Matrixelement bei einer solchen Vertauschung unverändert.

Das Pauli-Prinzip besagt nun, daß für eine gegebene Teilchenart immer nur eine der beiden Symmetrien realisiert ist, die Austauschentartung wird damit vollständig aufgehoben. Für Teilchen mit ganzzahligem Spin (Bosonen) müssen alle Zustandsvektoren symmetrisch, für Teilchen mit halbzahligem Spin (Fermionen) antisymmetrisch sein. Diese Zuordnung ist aus der nicht-relativistischen Quantenmechanik nicht ableitbar, aber mit ihr kompatibel.

Mehrelektronenatome

Elektronen sind wegen ihres halbzahligem Spins Fermionen, der Zustandsvektor eines Mehrelektronensystems muß daher antisymmetrisch gegenüber der Vertauschung zweier Elektronen sein. Ein Mehrelektronenatom (oder Ion) besteht aus einem Kern der Ladungszahl Z und N Elektronen. Wegen der im Verhältnis zu der der Elektronen sehr großen Masse des Kerns wird im folgenden von seiner Mitbewegung ebenso abgesehen wie von seinem Spin, seiner endlichen Ausdehnung und seinen elektrischen und magnetischen Multipolmomenten, er wird durch das raumfeste Coulombfeld einer Punktladung ersetzt. Bei Vernachlässigung aller relativistischen Effekte ist dann der Hamiltonoperator des Systems in der Orts-Spin-Darstellung gegeben durch

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_k^2 - \frac{Ze_0^2}{r_k} \right) + \sum_{k,j < k} \frac{e_0^2}{r_{jk}} .$$

Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) = E \psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N)$$

hat als Lösung Wellenfunktionen $\psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N)$, die im allgemeinen nicht antisymmetrisch gegenüber der Vertauschung zweier Elektronen sind, und daher nicht dem Pauli-Prinzip genügen. Zur Beschreibung des Systemzustandes geeignete Wellenfunktionen $\bar{\psi}$ erhält man durch Antisymmetrisierung von ψ :

$$\bar{\psi}(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) = \mathcal{A} \psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N).$$

Im vorliegenden Fall ist eine Separation der Schrödinger-Gleichung wegen des letzten Terms von \hat{H} , der die Abstoßung der Elektronen untereinander beschreibt, ebensowenig möglich wie im entsprechenden Fall des Dreikörperproblems in der klassischen Mechanik. Man ist daher auf Näherungsmethoden angewiesen. Dazu betrachtet man den Operator

$$\hat{H}_0 = \sum_{k=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_k^2 - \frac{Ze_0^2}{r_k} \right),$$

der einem System von N Elektronen entspricht, die sich unabhängig voneinander im Felde des Kerns bewegen ("independent particle model", IPM). Seine Eigenfunktionen bilden, wie die jeder Observablen, eine Basis des Zustandsraumes. In ihr ist zwar seine eigene Matrix, aber nicht die von

$$\hat{V} = \sum_{k,j < k}^N \frac{e_0^2}{r_{jk}}$$

und damit auch nicht die von \hat{H} , diagonal. Durch Diagonalisierung der letzteren ergeben sich dann im Prinzip die Eigenwerte und Eigenfunktionen von \hat{H} , wegen der unendlichen Dimension des Zustandsraumes läßt sich dieses Verfahren aber nicht unmittelbar durchführen, sondern muß, wie in der klassischen Himmelsmechanik, durch eine Störungsrechnung ersetzt werden. Bei der Zerlegung

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$$

in ungestörten und Störoperator tritt aber hier das Problem auf, daß, anders als in der Himmelsmechanik, diese beiden von der fast der gleichen Größenordnung sind.

Die wesentliche Wirkung der Abstoßung durch die anderen Elektronen ist eine teilweise Abschirmung des Kernfeldes, die in erster Näherung durch ein sphärisch-symmetrisches Abschirmpotential $v(r)$ beschrieben werden kann. Durch die Zerlegung

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla_k^2 - \frac{Ze_0^2}{r_k} + v(r_k) \right) + \sum_{k=1}^N \left(\sum_{j < k} \frac{e_0^2}{r_{jk}} - v(r_k) \right) = \hat{H}_e + \hat{V}$$

läßt sich dann erreichen, daß die Störung durch \hat{V} sehr viel schwächer ist, \hat{H}_0 aber trotzdem ein System unabhängiger Elektronen beschreibt (Hartree-Fock-Verfahren).

Für ein System unabhängiger Teilchen, beschrieben durch \hat{H}_0 oder \hat{H}_e , hat der Hamiltonoperator die Form

$$\hat{H}_0 = \sum_{k=1}^N \hat{H}_k,$$

wobei \hat{H}_k nur auf das k . Elektron wirkt. Dann läßt sich die Schrödinger-Gleichung durch den Produktansatz

$$\psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) = \prod_{k=1}^N \psi_k(\mathbf{r}_k, \sigma_k)$$

separieren und zerfällt in N identische Gleichungen für die ψ_k der Gestalt

$$\hat{H}_k \psi_k(\mathbf{r}_k, \sigma_k) = E_k \psi_k(\mathbf{r}_k, \sigma_k).$$

Dabei treten die Separationskonstanten E_1, E_2, \dots, E_N auf, mit

$$E_1 + E_2 + \dots + E_N = E.$$

Jede dieser Gleichungen beschreibt ein Elektron, das sich in einem Zentralfeld $V(r)$ – bei \hat{H}_0 in einem Coulombfeld – bewegt, und läßt sich in Kugelkoordinaten separieren. Die dabei auftretenden Lösungsfunktionen sind Spinorbitale, die durch jeweils vier Quantenzahlen n_k, l_k, m_{lk}, m_{sk} festgelegt werden:

$$\psi_{n_k l_k m_{lk} m_{sk}}(\mathbf{r}_k, \sigma_k) = u_{n_k l_k m_{lk}}(\mathbf{r}_k) v_{m_{sk}}(\sigma_k),$$

wobei der zugehörige Energiewert E_k nicht von m_{lk} und m_{sk} – bei \hat{H}_0 auch nicht von l_k – abhängt (m -Entartung). Das Gesamtsystem wird beschrieben durch eine Produkt-Wellenfunktion (PWF) mit dem Satz von $4N$ Quantenzahlen

$$n_1 l_1 m_{l1} m_{s1} n_2 l_2 m_{l2} m_{s2} \dots n_N l_N m_{lN} m_{sM}.$$

Dabei sind jeweils vier der Quantenzahlen einem bestimmten Elektron zugeordnet. Die Gesamtenergie E hängt nur von dem Teilsatz

$$n_1 l_1 n_2 l_2 \dots n_N l_N,$$

der Konfiguration, ab und ist daher g -fach entartet mit

$$g = 2(2l_1 + 1) 2(2l_2 + 1) \dots 2(2l_N + 1).$$

Das Paar n_k, l_k von Quantenzahlen legt eine Schale fest, zwei Elektronen, die der gleichen Schale angehören heißen äquivalent. Der Aufbau einer Konfiguration aus Schalen äquivalenter Elektronen wird angegeben durch

$$n_1 l_1^{N_1} n_2 l_2^{N_2} \dots n_m l_m^{N_m}, \quad N_1 + N_2 + \dots + N_m = N.$$

Die auf diese Weise konstruierte Produkt-Wellenfunktion aus N Spinorbitalen ist zwar eine Lösung der Schrödinger-Gleichung für \hat{H}_0 , genügt aber nicht dem Pauli-Prinzip und muß daher antisymmetrisiert werden. Dabei entsteht eine Determinanten-Wellenfunktion (DWF), auch Slater-Determinante genannt:

$$\bar{\psi}(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N, \sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2, \sigma_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N, \sigma_N) \end{vmatrix}.$$

Bei ihr gibt es keine eindeutige Zuordnung von Quantenzahlsätzen $n_k l_k m_{lk} m_{sk}$ bzw. Spinorbitalen zu bestimmten Elektronen mehr, jedes Elektron befindet sich in jedem

Spinorbital. Das Pauli-Prinzip führt dann für ein solches System von unabhängigen (nicht-wechselwirkenden) Elektronen zu der Forderung, daß keine zwei Spinorbitale in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen.

Bei dem hier betrachteten System bewegen sich die N unabhängigen Elektronen im Coulombfeld eines Z -fach geladenen Atomkerns, unter Umständen modifiziert durch ein ebenfalls radiales Abschirmfeld. Dabei ergibt sich für die einzelnen Elektronen ein Satz von möglichen Zuständen, denen $2(2l+1)$ -fach entartete Energieniveaus (Schalen) entsprechen. Da nach dem Pauli-Prinzip jeder dieser Zustände nur von einem Elektron besetzt sein darf, können sich auch im tiefsten Energiezustand des Gesamtsystems nicht alle Elektronen in der tiefsten Schale befinden, sondern müssen zunehmend höhere Schalen besetzen, was zu den Verteilungsmustern der verschiedenen Atome (chemische Elemente) mit den daraus folgenden Eigenschaften führt. Bei Energiezufuhr – zum Beispiel durch Strahlungsabsorption oder Stoßprozesse in heißen Gasen – werden einzelne Elektronen in höhere Energiezustände gehoben und hinterlassen Lücken.

Für ein entsprechendes System von freien Elektronen ($Z = 0$) führt das Pauli-Prinzip zu ganz ähnlichen Konsequenzen. Die möglichen Zustände für ein einzelnes Elektron unterscheiden sich in der kinetischen Energie. Ihnen entsprechen die Zellen des Phasenraumes von der Größe h^3 . Jede dieser Phasenzellen kann nur von maximal zwei Elektronen, mit verschiedenen Spinkomponente, besetzt werden. Auch am absoluten Nullpunkt der Temperatur müssen die Elektronen daher Zustände mit zunehmend höherer Energie bis hin zur Fermi-Grenze besetzen. Bei $T > 0$ werden wieder einzelne Elektronen über diese Grenze hinaus in höhere Energiezustände gehoben und ergeben damit die Fermi-Dirac-Verteilung.

Bei Berücksichtigung der Coulombwechselwirkung (Abstoßung) zwischen den Elektronen ist die Schrödinger-Gleichung eines Systems von N Elektronen nicht mehr separabel. Die Produkt- und Determinanten-Wellenfunktionen sind dann keine Eigenfunktionen von \hat{H} mehr, bilden aber nach wie vor als Eigenfunktionen von \hat{H}_0 eine Basis des Zustandsraumes. Sie sind gemeinsame Eigenfunktionen des C.S.C.O. $f_{r_1}, \hat{L}^2_{1}, \hat{L}_{z_1}, \hat{S}_{z_1}, \dots, f_{r_N}, \hat{L}^2_{N}, \hat{L}_{z_N}, \hat{S}_{z_N}$ zu jeweils einem Satz von Quantenzahlen $n_1 l_1 m_{l_1} \dots n_N l_N m_{l_N} m_{s_N}$. In ihr ist die Matrix von \hat{H} nicht diagonal, in vielen Fällen sind aber die Matrixelemente zwischen Determinanten-Wellenfunktionen, die zu verschiedenen Konfigurationen gehören, klein gegenüber denen innerhalb einer Konfiguration. Die Quantenzahlen $n_1 l_1 \dots n_N l_N$ sind dann zwar nicht exakt, aber noch „gut“. In diesem Fall läßt sich das Problem der Diagonalisierung der Energiematrix in eine Reihe von Teilproblemen für jeweils eine Konfiguration zerlegen, wobei der Rang der entsprechenden Matrix und damit der Grad der zugehörigen Säkulargleichung gleich dem statistischen Gewicht (Entartungsgrad) der betreffenden Konfiguration ist. Matrixelemente sind dann nur zwischen solchen Basisvektoren zu berechnen, die sich ausschließlich in den m_{li}, m_{si} unterscheiden.

Für ein Mehrelektronensystem sind wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen kollektive Eigenschaften wie der Gesamtdrehimpuls besonders angemessen. Durch Drehimpulskopplung läßt sich daher im allgemeinen erreichen, daß diese Matrizen in eine Anzahl von Untermatrizen zerfallen, wodurch der rechnerische Aufwand erheblich reduziert wird.

Obgleich der hier betrachtete nichtrelativistische Hamiltonoperator keine spinabhängigen Anteile enthält, sind seine Eigenwerte wegen der durch das Pauli-Prinzip geforderten Antisymmetrie der Wellenfunktion von der relativen Ausrichtung der Elektronenspins abhängig. Dieser Effekt ist eine Folge der elektrostatischen Wechselwirkung (Coulomb-Wechselwirkung) der Elektronen und von gleicher Größenordnung wie diese. Er wird als Austausch-Wechselwirkung bezeichnet.

Zur ersten angeregten Konfiguration $1s2s$ des Heliumatoms gehören vier Zustände von \hat{H}_0 mit den Produkt-Wellenfunktionen

$$\begin{aligned} |100 + \frac{1}{2} 200 - \frac{1}{2}\rangle &\hat{=} \psi_{+1/2+1/2} = u_{1s}(\mathbf{r}_1) v_{+1/2}(\sigma_1) u_{2s}(\mathbf{r}_2) v_{+1/2}(\sigma_2) \\ |100 + \frac{1}{2} 200 - \frac{1}{2}\rangle &\hat{=} \psi_{+1/2-1/2} = u_{1s}(\mathbf{r}_1) v_{+1/2}(\sigma_1) u_{2s}(\mathbf{r}_2) v_{-1/2}(\sigma_2) \\ |100 - \frac{1}{2} 200 + \frac{1}{2}\rangle &\hat{=} \psi_{-1/2+1/2} = u_{1s}(\mathbf{r}_1) v_{-1/2}(\sigma_1) u_{2s}(\mathbf{r}_2) v_{+1/2}(\sigma_2) \\ |100 - \frac{1}{2} 200 - \frac{1}{2}\rangle &\hat{=} \psi_{-1/2-1/2} = u_{1s}(\mathbf{r}_1) v_{-1/2}(\sigma_1) u_{2s}(\mathbf{r}_2) v_{-1/2}(\sigma_2) . \end{aligned}$$

Durch Antisymmetrisierung werden daraus die Determinanten-Wellenfunktionen

$$\begin{aligned} \bar{\psi}_{+1/2+1/2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{1s}(\mathbf{r}_1) u_{2s}(\mathbf{r}_2) - u_{2s}(\mathbf{r}_1) u_{1s}(\mathbf{r}_2)] v_{+1/2}(\sigma_1) v_{+1/2}(\sigma_2) \\ \bar{\psi}_{+1/2-1/2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{1s}(\mathbf{r}_1) v_{+1/2}(\sigma_1) u_{2s}(\mathbf{r}_2) v_{-1/2}(\sigma_2) - u_{2s}(\mathbf{r}_1) v_{-1/2}(\sigma_1) u_{1s}(\mathbf{r}_2) v_{+1/2}(\sigma_2)] \\ \bar{\psi}_{-1/2+1/2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{1s}(\mathbf{r}_1) v_{-1/2}(\sigma_1) u_{2s}(\mathbf{r}_2) v_{+1/2}(\sigma_2) - u_{2s}(\mathbf{r}_1) v_{+1/2}(\sigma_1) u_{1s}(\mathbf{r}_2) v_{-1/2}(\sigma_2)] \\ \bar{\psi}_{-1/2-1/2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{1s}(\mathbf{r}_1) u_{2s}(\mathbf{r}_2) - u_{2s}(\mathbf{r}_1) u_{1s}(\mathbf{r}_2)] v_{-1/2}(\sigma_1) v_{-1/2}(\sigma_2) . \end{aligned}$$

Sowohl die ψ_i als auch die $\bar{\psi}_i$ bilden je eine Basis des Unterraumes zum Eigenwert (in "atomic units")

$$E_2 = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) = -\frac{5}{2}$$

des Operators \hat{H}_0 , in der dessen nichtdiagonale Matrixelemente verschwinden:

$$\langle \psi_i | \hat{H}_0 | \psi_k \rangle = \langle \bar{\psi}_i | \hat{H}_0 | \bar{\psi}_k \rangle = E_2 \delta_{ik} .$$

Die Antisymmetrisierung ändert also die Eigenwerte von \hat{H}_0 nicht.

Im Gegensatz dazu ist die Matrix des Operators der elektrostatischen Abstößung $\hat{V} = e_0^2/r_{12}$ in beiden Basissystemen nicht-diagonal. Da es sich um eine innere Wechselwirkung des Systems handelt, muß \hat{V} mit jedem Drehoperator und daher auch mit jeder Komponente des Gesamtdrehimpulses kommutieren:

$$[\hat{V}, \hat{J}_0] = [\hat{V}, \hat{L}_0 + \hat{S}_0] = \hat{0} ,$$

hat also von Null verschiedene Matrixelemente nur zwischen solchen Zuständen, die zum gleichen Eigenwert

$$M = m_{l_1} + m_{l_2} + m_{s_1} + m_{s_2} = m_{s_1} + m_{s_2}$$

($l_1 = l_2 = 0 \rightarrow m_{l_1} = m_{l_2} = 0$) von \hat{J}_0 gehören, also neben Diagonalelementen nur solche zwischen $\hat{\psi}_2$ und $\hat{\psi}_3$. Das Diagonalisierungsverfahren führt hier also zu einer Säkulargleichung 2. Grades, kann aber durch Kopplung der beiden Elektronenspins $\frac{1}{2}, m_{s_1}$ und $\frac{1}{2}, m_{s_2}$ zu einem Gesamtspin S, M_S vollständig vermieden werden. Mit dem Ansatz

$$\bar{\psi}_{SM_S} = \sum \left(\frac{1}{2} m_{s_1} \frac{1}{2} m_{s_2} \middle| \frac{1}{2} \frac{1}{2} S M_S \right) \bar{\psi}_{m_{s_1} m_{s_2}}$$

ergibt sich für die gekoppelten Zustände

$$\begin{aligned} \bar{\psi}_{1+1} &= \bar{\psi}_{+1/2+1/2} \\ \bar{\psi}_{10} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\bar{\psi}_{+1/2-1/2} + \bar{\psi}_{-1/2+1/2}] \\ \bar{\psi}_{1-1} &= \bar{\psi}_{-1/2-1/2} \\ \bar{\psi}_{00} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\bar{\psi}_{+1/2-1/2} - \bar{\psi}_{-1/2+1/2}] . \end{aligned}$$

Die ersten drei gehören zu einem Triplett-Term ($S = 1$) und haben die gleiche Energie, der letzte bildet einen Singulett-Term ($S = 0$) mit höherer Energie. Mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned} R_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{1s}(\mathbf{r}_1) u_{2s}(\mathbf{r}_2) + u_{2s}(\mathbf{r}_1) u_{1s}(\mathbf{r}_2)] \\ R_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [u_{1s}(\mathbf{r}_1) u_{2s}(\mathbf{r}_2) - u_{2s}(\mathbf{r}_1) u_{1s}(\mathbf{r}_2)] \end{aligned}$$

für Ortsfunktionen, die symmetrisch bzw. antisymmetrisch gegenüber einer Vertauschung der beiden Elektronen sind, ergeben sich dann als gekoppelte, antisymmetrische Wellenfunktionen

$$\begin{aligned} \bar{\psi}_{1+1} &= R_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) v_{+1/2}(\sigma_1) v_{+1/2}(\sigma_2) \\ \bar{\psi}_{10} &= R_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [v_{+1/2}(\sigma_1) v_{-1/2}(\sigma_2) + v_{-1/2}(\sigma_1) v_{+1/2}(\sigma_2)] \\ \bar{\psi}_{1-1} &= R_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) v_{-1/2}(\sigma_1) v_{-1/2}(\sigma_2) \\ \bar{\psi}_{00} &= R_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [v_{+1/2}(\sigma_1) v_{-1/2}(\sigma_2) - v_{-1/2}(\sigma_1) v_{+1/2}(\sigma_2)] . \end{aligned}$$

Sie lassen sich also als Produkt aus einem Orts- und einem Spinanteil darstellen (diese Zerlegung ist nur bei einem Zweielektronensystem möglich). Die insgesamt antisymmetrische Wellenfunktion besteht dabei für Triplet-Zustände aus einem antisymmetrischen Orts- und einem symmetrischen Spinanteil, für Singulett-Zustände ist es umgekehrt. Im ersten Fall verschwindet der Ortsanteil und damit die Wellenfunktion für $r_1 = r_2$ und ist in der Umgebung dieser Stelle dem Betrage nach klein. Elektronen mit gleicher Spinrichtung weichen einander also aus. Solche Bereiche tragen daher für Triplet-Zustände relativ wenig zur (positiven) Abstoßungsenergie bei. Für Singulett-Zustände, bei denen die beiden Elektronen verschiedene Spinrichtungen haben, gibt es diesen Ausweich-Effekt nicht, und die Abstoßungsenergie ist größer. Sie liegen daher energetisch höher als die Triplet-Zustände.

KAPITEL 7: STÖRUNGSRECHNUNG

Eine exakte Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

ist nur in wenigen Fällen möglich. Die ihr in der klassischen Mechanik entsprechende Hamilton-Jacobi-Gleichung

$$- \frac{\partial S}{\partial t} = H$$

wird als gelöst betrachtet, wenn sie in ihren Variablen q_1, \dots, q_s, t vollständig separabel ist, sich also in $s + 1$ gewöhnliche Differentialgleichungen 1. Ordnung zerlegen läßt. Sie ist nichtlinear, da die Hamiltonfunktion H quadratisch von den $\partial S / \partial q_i$ abhängt. Das hat zur Folge, daß die auf ihr aufbauende kanonische Störungstheorie stark vom betrachteten Problem abhängt und daher in den Lehrbüchern selten behandelt wird.

Im Gegensatz dazu ist die Schrödinger-Gleichung von 2. Ordnung in den q_i , aber linear. Das ermöglicht ein allgemeines Verfahren der Störungsrechnung, die Rayleigh-Schrödinger-Theorie. Sie wird häufig auch in Fällen angewendet, wo das Problem zwar separabel ist, die entstehenden gewöhnlichen Differentialgleichungen 2. Ordnung aber keine einfachen Lösungen haben.

Für einen Massenpunkt, der sich in einem Potentialfeld der Form

$$V(\mathbf{r}) = \frac{A}{r} + B r \cos \vartheta$$

bewegt (Beispiel: Stark-Effekt), läßt sich sowohl die Hamilton-Jacobi- als auch die Schrödinger-Gleichung in parabolischen Koordinaten separieren. Die entstehenden gewöhnlichen Differentialgleichungen haben aber keine Lösungen, die sich nicht in geschlossener Form durch die elementaren Funktionen ausdrücken lassen. Das gleiche gilt für die Bewegung im abgeschirmten Coulomb-Potential (Debye-Hückel-Potential, Yukawa-Potential)

$$V(r) = - \frac{e_0^2}{r} e^{-r/D} ,$$

das in der Plasmaphysik und der Kernphysik eine Rolle spielt.

Der Hamiltonoperator wird in einen ungestörten Anteil und einen Störoperator zerlegt:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} ,$$

dabei wird vorausgesetzt, daß das Eigenwertproblem für den ungestörten Hamiltonoperator:

$$\hat{H}_0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0$$

gelöst ist. Der Störoperator \hat{V} kann im Prinzip von der Zeit abhängen. Das betrachtete System ist dann sicher nicht abgeschlossen, denn die Wechselwirkungen zwischen Elementarteilchen „altern“ nicht. Es liegt also eine Einwirkung der Umgebung, häufig ein elektromagnetisches Feld, vor, und das System hat keine wohldefinierte Energie. Dieser Fall wird im zweiten Abschnitt behandelt. Im ersten geht es um eine zeitunabhängige Störung eines Systems, das stationäre Zustände ψ_n^0 mit wohldefinierten Energien E_n^0 besitzt.

a) Zeitunabhängige Störungstheorie

Unter dem Einfluß der Störung gehen die ungestörten Energieniveaus E_n^0 über in die gestörten E_n . Dabei sind wieder zwei Fälle zu unterscheiden. Wegen der Symmetrie des Systems können einzelne oder alle Energieniveaus entartet sein. Diese Entartung kann durch die Störung ganz oder teilweise aufgehoben werden, so daß es zu einer Aufspaltung kommt.

Für das Wasserstoffatom (ohne Berücksichtigung des Spins) ist der ungestörte Hamiltonoperator

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2 - \frac{e^2}{r} .$$

Die Energieniveaus sind n^2 -fach entartet, der Grundzustand ($n = 1$) also im Gegensatz zu den angeregten Zuständen ($n > 1$) nicht-entartet. Bei Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes (Stark-Effekt) verschiebt sich der Grundzustand, während die angeregten Zuständen zusätzlich aufgespalten werden.

a1) Nicht-entarteter Eigenwert

Zum Eigenwert E_n des ungestörten Hamiltonoperators gehört in diesem Fall nur ein Eigenzustand $|n^0\rangle$. Unter dem Einfluß der Störung geht er über in den Eigenzustand $|n\rangle$ des gestörten Hamiltonoperators zum Eigenwert E_n . Die Voraussetzung einer kleinen Störung wird dadurch erfüllt, daß man

$$\hat{V} = \lambda \hat{W}$$

setzt und den Fall $\lambda \ll 1$ betrachtet. Die Eigenwertgleichung lautet dann

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{W}) |n\rangle = E_n |n\rangle .$$

Zur Lösung entwickelt man $|n\rangle$ und E_n in Potenzreihen in λ :

$$\begin{aligned} |n\rangle &= |n^0\rangle + \lambda |n^1\rangle + \lambda^2 |n^2\rangle + \dots \\ E_n &= E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots , \end{aligned}$$

setzt diese in die Schrödinger-Gleichung ein und ordnet nach Potenzen von λ :

$$\begin{aligned} \lambda^0 : (\hat{H}_0 - E_n^0) |n^0\rangle &= 0 \\ \lambda^1 : (\hat{H}_0 - E_n^0) |n^1\rangle + (\hat{W} - E_n^1) |n^0\rangle &= 0 \\ \lambda^2 : (\hat{H}_0 - E_n^0) |n^2\rangle + (\hat{W} - E_n^1) |n^1\rangle - E_n^2 |n^0\rangle &= 0 \\ \dots\dots\dots \end{aligned}$$

Die erste Zeile ist identisch mit der Eigenwertgleichung des ungestörten Hamiltonoperators. Wegen der Linearität der Schrödinger-Gleichung sind ihre Lösungen nur bis auf einen konstanten Faktor festgelegt. Man wählt ihn so, daß die Differenz von $|n\rangle$ und $|n^0\rangle$ orthogonal zu $|n^0\rangle$ ist, daraus folgt

$$\langle n^0 | n^p \rangle = 0 \quad , \quad p \geq 1 .$$

Durch Erweitern der 2. Zeile mit $\langle n^0 |$ ergibt sich

$$\langle n^0 | \hat{H}_0 - E_n^0 | n^1 \rangle + \langle n^0 | \hat{W} | n^0 \rangle - E_n^1 = 0 .$$

Der Operator \hat{H}_0 ist hermitesch; läßt man ihn nach links wirken, so verschwindet das erste Matrixelement und es folgt

$$E_n^1 = \langle n^0 | \hat{W} | n^0 \rangle .$$

In erster Näherung ändert sich der Eigenwert der Energie also um den Erwartungswert des Störoperators \hat{V} im ungestörten Zustand:

$$E_n \approx E_n^0 + \langle n^0 | \hat{V} | n^0 \rangle .$$

Dies ist das wichtigste Ergebnis der Störungstheorie und findet vielfältige Anwendung.

Für das Debye-Hückel-Potential ist der Störoperator

$$\hat{V} = \frac{e_0^2}{r} (1 - e^{-r/D}) = V(r) .$$

Die ungestörte Wellenfunktion des nicht-entarteten Grundzustandes des Wasserstoffatoms (ohne Berücksichtigung des Spins) ist (in "atomic units")

$$|1^0\rangle = |1s_0\rangle \quad \rightarrow \quad \psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} .$$

Der Erwartungswert des Störoperators in diesem Zustand ist also

$$\begin{aligned} \langle 1s_0 | \hat{V} | 1s_0 \rangle &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{1}{\pi} e^{-2r} V(r) r^2 \sin \vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi = 4 \int_0^\infty e^{-2r} V(r) r^2 \, dr \\ &= 4 \left[\int_0^\infty r e^{-2r} \, dr - \int_0^\infty r e^{-2(1/D)r} \, dr \right] \\ &= 1 - \left(1 + \frac{1}{2D}\right)^{-2} \approx \frac{1}{D} \quad (\text{für } D \gg 1). \end{aligned}$$

Ein weiteres Beispiel ist der harmonische Oszillator mit einem Störpotential der Form

$$\hat{V}(x) = \lambda x .$$

Hier läßt sich die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 - \lambda x \right] \psi = 0$$

durch quadratische Ergänzung auf die Gestalt

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[\left(E + \frac{\lambda^2}{2m\omega^2} \right) - \frac{1}{2} m \omega^2 \left(x + \frac{\lambda}{m\omega^2} \right)^2 \right] \psi = 0$$

bringen. Mit der neuen Variablen $u = x + \lambda/m\omega^2$ ergibt sich dann wieder die Schrödinger-Gleichung für einen harmonischen Oszillator, nur sind die Eigenwerte E_n^0 zu ersetzen durch

$$E_n^0 = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega = E_n + \frac{\lambda^2}{2m\omega^2} ,$$

für die Eigenwerte des gestörten Hamiltonoperators ergibt sich also

$$E_n = E_n^0 - \frac{\lambda^2}{2m\omega^2} .$$

Die Anwendung der Störungstheorie 1. Ordnung ergibt andererseits mit $W = x$

$$E_n^1 = \langle n^0 | x | n^0 \rangle .$$

Bei einer Spiegelung am Ursprung geht eineseits das System in sich selbst über, andererseits x in $-x$ und $|n^0\rangle$ in $(-1)^n |n^0\rangle$. Dabei ändert das obige Matrixelement aber sein Vorzeichen, es folgt also

$$E_n^1 = -E_n^1 = 0 .$$

Allgemein gilt, daß der Erwartungswert eines Operators, der bei Spiegelung sein Vorzeichen ändert, in einem Zustand mit wohldefinierter Parität verschwindet. Das läßt sich auch auf den Stark-Effekt des Wasserstoffatoms im Grundzustand (ohne Berücksichtigung des Spins) anwenden. Hier wird der Störoperator gegeben durch die Wechselwirkung des elektrischen Dipolmoments des Atoms mit der Feldstärke des angelegten elektrischen Feldes:

$$\hat{V} = -\mathbf{F} \cdot (-e_0 \mathbf{r}) = e_0 F z ,$$

wobei F_0 hier die Rolle von λ spielt. Da der Zustand $|nlm\rangle$ die Parität $(-1)^l$ hat, gilt allgemein

$$\langle nlm|z|nlm\rangle = 0 .$$

Im nicht-entarteten Grundzustand des Wasserstoffatoms gibt es also keinen linearen Stark-Effekt; für die angeregten Zustände ist diese Schlußfolgerung aber nicht gültig, da sie entartet sind.

Bemerkenswert ist, daß zur Berechnung der ersten Korrektur E_n^1 des Eigenwerts nur die Zustandsvektoren 0. Ordnung benötigt werden, die Berechnung der Vektoren 1. Ordnung $|n^1\rangle$ ist daher häufig nicht erforderlich. Zu ihrer Bestimmung erweitert man die Zeile für λ^1 mit dem für $m \neq n$ zu $\langle n^0|$ orthogonalen $\langle m^0|$:

$$\langle m^0|\hat{H}_0 - E_n^0|n^1\rangle + \langle m^0|\hat{W}|n^0\rangle - E_n^1 \langle m^0|n^0\rangle .$$

Die Anwendung von \hat{H}_0 nach links führt hier wegen seiner Hermitezität zu

$$(E_m^0 - E_n^0) \langle m^0|n^1\rangle + \langle m^0|\hat{W}|n^0\rangle = 0 .$$

Diese Beziehung läßt sich wegen $E_m^0 \neq E_n^0$ nach $\langle m^0|n^1\rangle$ auflösen, und es ergibt sich in erster Näherung für den gestörten Zustandsvektor

$$|n\rangle \approx |n^0\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^0|\hat{W}|n^0\rangle}{(E_n^0 - E_m^0)} |m^0\rangle .$$

Diese Summe erstreckt sich über alle von $|n^0\rangle$ verschiedenen Zustände und kann auch Integrale über kontinuierliche Bereiche enthalten. Das kann zu Konvergenzproblemen führen und macht eine Aufsummation in geschlossener Form in der Regel unmöglich. Die Beiträge der übrigen Zustände enthalten aber den "Energienenner" $E_n^0 - E_m^0$ und werden deshalb für Zustände mit großem energetischen Abstand klein, so daß man sich häufig auf benachbarte Energieniveaus beschränken kann.

In der Störungstheorie 2. Ordnung geht man aus von der Gleichung für die Terme in λ^2 und erweitert sie zunächst mit $\langle n^0|$:

$$\langle n^0|\hat{H}_0 - E_n^0|n^2\rangle + \langle n^0|\hat{W}|n^1\rangle = E_n^1 \langle n^0|n^1\rangle + E_n^2 \langle n^0|n^0\rangle .$$

Hier verschwindet wieder wegen der Hermitezität von \hat{H}_0 der erste Term und wegen der Orthogonalitätsbedingung der mit E_n^1 . Es entsteht die Beziehung

$$E_n^2 = \langle n^0|\hat{W}|n^1\rangle ,$$

die auf den ersten Blick dem Ergebnis für E_n^1 ähnelt, sich aber davon dadurch wesentlich unterscheidet, daß hier auf der rechten Seite für $|n^1\rangle$ in der Regel die obige Reihenentwicklung einzusetzen ist:

$$|n^1\rangle = \sum_{m \neq n} \langle m^0|n^1\rangle |m^0\rangle ,$$

damit wird die Energiekorrektur in 2. Ordnung

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \langle n^0|\hat{W}|m^0\rangle \frac{\langle m^0|\hat{W}|n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^0|\hat{W}|n^0\rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} .$$

Es handelt sich also wieder um die gleiche Summation wie oben.

Für das schon oben behandelte Problem des harmonischen Oszillators mit Störpotential folgt für die Korrektur des Energie-Eigenwerts in 2. Ordnung

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^0 | x | n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} .$$

In diesem Fall ist $E_n^0 = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$ und daher

$$E_n^0 - E_m^0 = (n - m) \hbar\omega .$$

Der Operator x läßt sich durch die Leiteroperatoren \hat{a} und \hat{a}^\dagger ausdrücken:

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) .$$

Wegen deren Eigenschaften besteht die Reihe aus maximal zwei Summanden:

$$\begin{aligned} \text{a) } m = n - 1: \quad \langle n - 1 | \hat{x} | n \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n - 1 | a | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \sqrt{n} \\ \text{b) } m = n + 1: \quad \langle n + 1 | \hat{x} | n \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle n + 1 | \hat{a}^\dagger | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \sqrt{n + 1} . \end{aligned}$$

Durch Einsetzen erhält man für die Energiekorrektur

$$E_n^2 = \frac{1}{\hbar\omega} (|\langle n - 1 | a | n \rangle|^2 - |\langle n + 1 | \hat{a}^\dagger | n \rangle|^2) = -\frac{1}{2m\omega^2} ,$$

in Übereinstimmung mit der exakten Lösung. In diesem Fall verschwinden alle Störungsterme höherer Ordnung.

Im Gegensatz zum linearen Stark-Effekt verschwindet der quadratische Stark-Effekt nicht aus Paritätgründen. Für den Grundzustand des Wasserstoffatoms (ohne Berücksichtigung des Spins) ist $|n^0\rangle = |1s_0\rangle$. Wegen der Eigenschaften der Kugelfunktionen kommen als angeregte Zustände $|m^0\rangle$ nur die $|mp_0\rangle$ in Frage. Damit wird die Energiekorrektur in 2. Ordnung

$$E_n^2 = \sum_{m=2}^{\infty} \frac{|\langle 1s_0 | \hat{z} | mp_0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} ,$$

wobei die Summation zusätzlich eine Integration über positive Werte der Energie (ungebundene Zustände) enthält. In "atomic units" ist

$$E_n^0 - E_m^0 = -\frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{m^2}\right) \frac{1}{2n^2} ,$$

die etwas umständliche Auswertung des Matrixelements ergibt

$$|\langle 1s_0 | z | mp_0 \rangle|^2 = \frac{2^8}{3} \frac{m^7 (m-1)^{2m-5}}{(m+1)^{2m+5}}$$

Die Reihe läßt sich nicht ohne weiteres summieren, in diesem Fall ist aber trotzdem eine Lösung in geschlossener Form möglich. Zu diesem Zweck geht man von der ursprünglichen Beziehung

$$E_n^2 = \langle n^0 | \hat{W} | n^1 \rangle$$

aus und bestimmt $|n^1\rangle$ direkt aus der Gleichung für die Terme mit λ^1 , die hier wegen $E_n^1 = 0$ lautet:

$$(\hat{H}_0 - E_n^0) |n^1\rangle = -\hat{W} |n^0\rangle$$

In der Ortsdarstellung ist das eine inhomogene lineare partielle Differentialgleichung 2. Ordnung für ψ_n^1 :

$$\nabla^2 \psi_n^1 + 2 \left(-\frac{1}{2n^2} + \frac{1}{r}\right) \psi_n^1 = -z \psi_n^0 .$$

Dabei wurden wieder "atomic units" benutzt. In Kugelkoordinaten ist

$$z = r \cos \vartheta \quad , \quad \psi_n^0(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} .$$

Die Integration, zum Beispiel durch „Variation der Konstanten“, ergibt

$$\psi_1^1(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} r \left(1 + \frac{r}{2}\right) e^{-r} \cos \vartheta .$$

Damit läßt sich das obige Matrixelement auswerten:

$$\begin{aligned} \langle n^0 | -r \cos \vartheta | n^1 \rangle &= - \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} r \cos \vartheta \frac{1}{\sqrt{\pi}} r \left(1 + \frac{r}{2}\right) e^{-r} \cos \vartheta r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi \\ &= -2\pi \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^\infty r^4 \left(1 + \frac{r}{2}\right) e^{-2r} dr = -\frac{9}{4}. \end{aligned}$$

Die Änderung der Energie durch den quadratischen Stark-Effekt ist also $\Delta E = -\frac{9}{4} F^2$.

a2) Entarteter Eigenwert

Die Eigenvektoren von \hat{H}_0 zum N -fach entarteten Eigenwert ($n > 1$) bilden einen N -dimensionalen Unterraum des Zustandsraumes, wobei für die N Basisvektoren $|nl^0\rangle$ dieses Unterraumes gilt

$$\hat{H}_0 |nl^0\rangle = E_n^0 |nl^0\rangle, \quad l = 1, 2, \dots, N.$$

Die Eigenvektoren $|nk\rangle$ von \hat{H} erfüllen die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} |nk\rangle = E_{nk} |nk\rangle$$

und gehen für verschwindende Störung über in Eigenvektoren $|nk^0\rangle$ von \hat{H}_0 zum Eigenwert E_n^0 . Diese lassen sich daher darstellen als

$$|nk^0\rangle = \sum_{l=1}^N c_{kl} |nl^0\rangle.$$

Durch Reihenentwicklung nach dem Störparameter λ :

$$\begin{aligned} |nk\rangle &= |nk^0\rangle + \lambda |nk^1\rangle + \lambda^2 |nk^2\rangle + \dots \\ E_{nk} &= E_n^0 + \lambda E_{nk}^1 + \lambda^2 E_{nk}^2 + \dots \end{aligned}$$

und Einsetzen in die Eigenwertgleichung von \hat{H}

$$(\hat{H}_0 + \lambda W) |nk\rangle = E_{nk} |nk\rangle$$

ergibt sich durch Ordnen nach Potenzen von λ wie oben:

$$\begin{aligned} \lambda^0: (\hat{H}_0 - E_n^0) |nk^0\rangle &= 0 \\ \lambda^1: (\hat{H}_0 - E_n^0) |nk^1\rangle + (\hat{W} - E_{nk}^1) |nk^0\rangle &= 0 \\ \dots\dots\dots \end{aligned}$$

Die erste Zeile ist wieder identisch mit der Eigenwertgleichung des ungestörten Hamiltonoperators. Aus der zweiten ergibt sich durch Erweitern mit $\langle nl^0|$

$$\langle nl^0 | \hat{H}_0 - E_n^0 | nk^1 \rangle + \langle nl^0 | \hat{W} | nk^0 \rangle = E_{nk}^1 \langle nl^0 | nk^0 \rangle.$$

Durch Einsetzen der Entwicklung von $|nk^0\rangle$ folgt

$$\sum_{\bar{l}} c_{k\bar{l}} \langle nl^0 | \hat{W} | n\bar{l}^0 \rangle = c_{kl} E_{nk}^1.$$

Das ist ein lineares homogenes Gleichungssystem zur Bestimmung der c_{kl} . Eine nicht-triviale Lösung existiert nur, falls seine Säkulardeterminante verschwindet:

$$\begin{vmatrix} (W_{11} - E_{nk}^1) & W_{12} & W_{13} & \dots \\ W_{21} & (W_{22} - E_{nk}^1) & W_{23} & \dots \\ W_{31} & W_{32} & (W_{33} - E_{nk}^1) & \dots \\ \dots\dots\dots \end{vmatrix} = 0,$$

wobei die Abkürzung $W_{l\bar{l}} = \langle nl^0 | \hat{W} | n\bar{l}^0 \rangle$ verwendet wurde. Diese Gleichung vom Grade N hat N Lösungen E_{nk}^1 für $k = 1, \dots, N$. Da \hat{W} hermitesch ist, sind sie alle reell, aber nicht notwendig verschieden. Die Entartung wird also durch die Störung in der Regel nur teilweise aufgehoben. Zu jeder Lösung gehört ein Satz von N Koeffizienten c_{kl} für $l = 1, \dots, N$, wobei wegen der Normierung gilt

$$\sum_l c_{kl}^2 = 1 ,$$

sie sind also bis auf einen gemeinsamen unimodularen Faktor festgelegt. Die Zustandsvektoren $|nk^0\rangle$ bilden ebenfalls eine Basis des Unterraumes von \hat{H}_0 zum Eigenwert E_n^0 . In ihr ist die Matrix des Störoperators \hat{W} diagonal in k , die Diagonalelemente sind

$$\langle nk^0 | \hat{W} | nk^0 \rangle = E_{nk}^1 .$$

Die Energiekorrektur ist also in diesem Sinne auch hier der Erwartungswert des Störoperators im ungestörten Zustand. Wie im Fall eines nicht-entarteten Eigenwerts sind die $|nk^p\rangle$ für $p \geq 1$ durch dieses Verfahren noch nicht eindeutig festgelegt. In Analogie zu der obigen Festsetzung wird deshalb zusätzlich gefordert, daß

$$\langle nk^0 | nk^p \rangle = \langle nl^0 | nk^p \rangle = 0 .$$

gilt. Durch Erweitern der 2. Zeile mit $\langle m\bar{k}^0 |$, $m \neq n$ ergibt sich

$$\langle m\bar{k}^0 | \hat{H}_0 - E_n^0 | nk^1 \rangle + \langle m\bar{k}^0 | \hat{W} | nk^0 \rangle - E_{nk}^1 \langle m\bar{k}^0 | nk^0 \rangle = 0 .$$

Läßt man hier \hat{H}_0 nach links wirken, so folgt wegen seiner Hermitizität

$$(E_m^0 - E_n^0) \langle m\bar{k}^0 | nk^1 \rangle + \langle m\bar{k}^0 | \hat{W} | nk^0 \rangle = 0 .$$

Diese Gleichung läßt sich nach den $\langle m\bar{k}^0 | nk^1 \rangle$ auflösen. Aus

$$|nk^1\rangle = \sum_{m \neq n} \sum_{\bar{k}} \langle m\bar{k}^0 | nk^1 \rangle |m\bar{k}^0\rangle$$

ergibt sich dann durch Einsetzen in die Reihenentwicklung von $|nk\rangle$ bis auf Terme 2. Ordnung in λ

$$|nk\rangle \approx |nk^0\rangle + \sum_{m \neq n} \sum_{\bar{k}} \frac{\langle m\bar{k}^0 | \hat{V} | nl^0 \rangle}{(E_n^0 - E_m^0)} |m\bar{k}^0\rangle ,$$

im Vergleich zum nicht-entarteten Fall also eine zusätzliche Summation über \bar{k} .

Für $n = 2$ ist das Energieniveau des Wasserstoffatoms (ohne Elektronenspin) vierfach entartet ($N = 4$). In der Matrix des Störoperators \hat{V} des elektrostatischen Feldes (Stark-Effekt) in der Basis der ungestörten Zustände $|2lm\rangle$ verschwinden aus Paritätsgründen alle diagonalen Matrixelemente, ebenso wegen

$$[\hat{W}, \hat{L}_z] = \hat{0}$$

alle Matrixelemente zwischen Zuständen mit verschiedenen Werten von m , diese Quantenzahl bleibt also auch mit Störung "exakt". Andererseits „mischt“ \hat{W} Zustände mit verschiedenem l , diese Quantenzahl ist also, ebenso wie die Parität $(-1)^l$, für die gestörten Zustände nicht mehr wohldefiniert. Die beiden einzigen von Null verschiedenen Matrixelemente sind daher $\langle 2s_0 | \hat{W} | 2p_0 \rangle = \langle 2p_0 | \hat{W} | 2s_0 \rangle^*$. Hier folgt aus

$$|2s_0\rangle \doteq \frac{1}{\sqrt{2}} r \left(1 - \frac{r}{2}\right) e^{-r/2} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} , \quad |2p_0\rangle \doteq \frac{1}{2\sqrt{6}} r^2 e^{-r/2} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$$

für das fragliche Matrixelement

$$\begin{aligned} \langle 2s_0 | \hat{W} | 2p_0 \rangle &= \int \psi_{2s_0}^* r \cos \vartheta \psi_{2p_0} d^3r = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty r^4 \left(1 - \frac{r}{2}\right) e^{-r} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi \\ &= 2\pi \frac{2}{3} \left(4! - \frac{1}{2} 5!\right) \frac{1}{16\pi} = -3 . \end{aligned}$$

damit ergibt sich als Matrix des Störoperators

$$\tilde{W} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -3F & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -3F & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} .$$

Die Säkulargleichung lautet

$$\begin{vmatrix} -E_{2k}^1 & 0 & -3F & 0 \\ 0 & -E_{2k}^1 & 0 & 0 \\ -3F & 0 & -E_{2k}^1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_{2k}^1 \end{vmatrix} = (E_{2k}^1)^2 [(-E_{2k}^1)^2 - 9] = 0 .$$

Sie hat die Lösungen $E_{21}^1 = -3$, $E_{22}^1 = E_{23}^1 = 0$, $E_{24}^1 = +3$.

Einer der Eigenwerte ist also weiterhin entartet. Durch Einsetzen der E_{2k}^1 und Bestimmung der c_{kl} aus dem homogenen linearen Gleichungssystem mit anschließender Normierung ergeben sich die neuen Basisvektoren $|2k^0\rangle$:

$$\begin{aligned} |2 1^0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|2s, m=0\rangle + |2p, m=0\rangle) \\ |2 2^0\rangle &= -|2p, m=+1\rangle \\ |2 3^0\rangle &= +|2p, m=-1\rangle \\ |2 4^0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|2s, m=0\rangle - |2p, m=0\rangle) . \end{aligned}$$

Die Zustände $|2 2^0\rangle$ und $|2 3^0\rangle$ gehören zum gleichen (unveränderten) Eigenwert. Sie werden durch die Störung nicht verändert. Insgesamt stimmen die $|2 k^0\rangle$ mit den parabolischen Eigenvektoren überein, so ist $|2 2^0\rangle$ bis auf das Vorzeichen identisch mit $|n=2, k=1, m=0\rangle$. Hätte man sie von vornherein als ungestörte Basisvektoren verwendet, so wäre die Matrix von \tilde{W} diagonal gewesen. Die Zustände mit $m=0$ sind Linearkombinationen aus $|2s_0\rangle$ und $|2p_0\rangle$ und haben daher kein wohldefiniertes und damit auch keine wohldefinierte Parität. Alle diese Zustände sind dagegen Eigenzustände von \hat{L}_z zum Eigenwert m und außerdem Eigenzustände des Operators \hat{A}_z , der die z -Komponente des Laplace-Runge-Lenz-Vektors darstellt.

Durch die Wirkung der Störung wird die Symmetrie des Systems und damit die darauf beruhende Entartung im allgemeinen, zumindest teilweise, aufgehoben.

Im vorigen Beispiel ist das Energieniveau mit $n=2$ für $F=0$ vierfach entartet. Durch das elektrische Feld mit seiner Vorzugsrichtung wird die Kugelsymmetrie und damit die m -Entartung aufgehoben. Es verbleibt aber die Symmetrie bezüglich einer Drehung um die z -Achse. Das hat zur Folge, daß das Energieniveau in drei Unterniveaus für $m=+1, 0, -1$ aufgespalten wird, von denen das mittlere zweifach entartet bleibt.

$$\begin{array}{c} \text{-----} \quad g = 1 \\ \quad \quad \quad \uparrow 3F \\ \text{-----} \quad g = 4 \dots \dots \dots \quad \uparrow 3F \quad g = 2 \\ \quad \quad \quad \uparrow 3F \\ \text{-----} \quad g = 1 \\ \quad \quad \quad \uparrow \\ F = 0 \qquad \qquad \qquad F \neq 0 \end{array}$$

In Sonderfällen besteht die Entwicklung nach Potenzen von λ nur aus einer endlichen Anzahl von Termen, die Störungsrechnung bis zu der entsprechenden Ordnung liefert dann die exakte Lösung des Problems.

Die Energieniveaus eines Atoms ändern sich auch durch die Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes (Zeeman-Effekt). Wenn dieses in z -Richtung wirkt und die Feldstärke B hat, gilt für den Operator der Wechselwirkung des magnetischen Dipolmoments des Wasserstoffatoms (ohne Spin) mit dem äußeren Feld

$$\hat{V}_o = \frac{e_0}{2m_0c} B \hat{L}_z .$$

Die Änderung des Energie-Eigenwertes in 1. Ordnung von B , das hier die Stelle von λ vertritt, ist

$$\langle n l m | \hat{V}_o | \bar{n} \bar{l} \bar{m} \rangle = \delta_{n\bar{n}} \delta_{l\bar{l}} \delta_{m\bar{m}} B \frac{e_0 \hbar}{2m_0c} m ,$$

denn \hat{V}_o kommutiert sowohl mit \hat{H}_0 als auch mit \hat{L}^2 und \hat{L}_z . Die ursprünglich vierfache Entartung des Energieniveaus $n = 2$ wird also teilweise aufgehoben, da wegen der Vorzugsrichtung des Magnetfeldes keine Kugelsymmetrie mehr besteht. Die beiden Zustände $|2s_0\rangle$ und $|2p_0\rangle$ haben aber nach wie vor die gleiche (ungeänderte) Energie, denn die Drehsymmetrie um die z -Achse bleibt erhalten. In diesem Fall bleiben außerdem alle Zustandsvektoren unverändert, da der Störoperator mit dem ungestörten Hamiltonoperator kommutiert, und die Störungsrechnung liefert schon in 1. Ordnung das exakte Ergebnis. Jede Spektrallinie wird dabei in drei Komponenten mit dem Abstand $h\Delta\nu = \Delta E$ aufgespalten („normaler“ Zeeman-Effekt, Zeeman-Triplett).

Im Gegensatz zum Stark-Effekt führt die Berücksichtigung des Elektronenspins zu einer wesentlichen Änderung. Die Wechselwirkung des magnetischen Moments des Spins mit dem äußeren Feld B wird beschrieben durch

$$\hat{V}_s = \frac{e_0}{m_0c} B \hat{S}_z$$

und ergibt als Energiekorrektur in 1. Ordnung, die wieder das exakte Ergebnis darstellt,

$$\langle n l m_l m_s | \hat{V}_s | \bar{n} \bar{l} \bar{m}_l \bar{m}_s \rangle = \delta_{n\bar{n}} \delta_{l\bar{l}} \delta_{m_l \bar{m}_l} \delta_{m_s \bar{m}_s} B \frac{e_0 \hbar}{m_0c} m_s .$$

Zusammen mit dem Beitrag des magnetischen Moments des Bahndrehimpulses, der oben behandelt wurde, ergibt sich für die gesamte Wechselwirkung mit dem Magnetfeld

$$\langle n l m_l m_s | \hat{V}_o + \hat{V}_s | n l m_l m_s \rangle = B \frac{e_0 \hbar}{2m_0c} (m_l + 2m_s) = B \mu_B (m_l + 2m_s) ,$$

dabei wurde die Definition des Bohrschen Magnetons $\mu_B = e_0 \hbar / 2m_0c$ benutzt. Der Beitrag des Spins hat zur Folge, daß auch beim Wasserstoffatom die Aufspaltung nicht mehr dem Zeeman-Triplett entspricht („anomaler“ Zeeman-Effekt).

Unter Umständen wird durch die Störung auch bei beliebig kleiner Amplitude λ der Charakter der Lösung vollständig verändert. In diesem Fall konvergiert die Störungsreihe nicht, trotzdem kann die Entwicklung bis zu einer bestimmten Ordnung physikalisch bedeutsam sein.

Auch wenn das Zentralfeld sich nur beliebig wenig von einem Coulombfeld unterscheidet, gibt es keine l -Entartung und damit keinen linearen Stark-Effekt mehr, sondern nur einen quadratischen Stark-Effekt. Die dabei auftretenden Energienenner sind aber sehr klein und führen bei abnehmender Feldstärke zu einem stetigen Übergang in den linearen Stark-Effekt.

Die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung für ein Wasserstoffatom in einem homogenen elektrischen Feld führt zu dem Ergebnis, daß es auch bei beliebig kleiner Feldstärke keine diskreten gebundenen Zustände mehr gibt. Die Ursache liegt darin, daß die potentielle Energie

$$V(r, z) = -\frac{e_0^2}{r} + e_0 F z$$

für $z \rightarrow -\infty$ nicht nach unten beschränkt ist. Es entsteht so in Richtung der z -Achse für jeden Wert der Energie ein Potentialwall endlicher Breite und Höhe, der von dem Elektron mit endlicher Wahrscheinlichkeit durchtunnelt werden kann. Alle für $F = 0$ gebundenen Zustände werden dadurch instabil und zerfallen in endlicher Zeit (Feldionisation). Für schwache Felder

und tiefliegende Energieniveaus sind diese Zeiten aber so lang, daß die Atome als metastabil betrachtet werden können. Die einzelnen Terme der – nicht-konvergenten – Störungsreihe beziehen sich auf solche metastabilen Zustände. Da die Annahme eines vollständig isolierten Atoms eine unrealistische Idealisierung darstellt, wird sich in realen Systemen der Zustand des Atoms durch äußere zeitabhängige Störungen in der Regel schon lange vor einem solchen Zerfall verändert haben.

b) Zeitabhängige Störungstheorie

Da die Wechselwirkungen zwischen Elementarteilchen nicht explizit von der Zeit abhängen (nicht „altern“), gilt das auch für den Hamiltonoperator eines abgeschlossenen Systems. Zeitabhängige Störungen sind daher auf die Einwirkung einer Umgebung zurückzuführen. Da das System dann nicht mehr abgeschlossen ist, bleibt seine Energie nicht erhalten, und seine Zustände sind nicht mehr stationär. Nur wenn die Zeitabhängigkeit der Störung sehr schwach ist (adiabatische Störungen), kann man von quasistationären Zuständen mit zeitabhängigen Energie-Eigenwerten ausgehen und diese nach der zeitunabhängigen Störungstheorie berechnen, wobei die Zeit t dann nur die Rolle eines Parameters spielt.

Für hinreichend schnelle Änderungen muß man die explizite Zeitabhängigkeit des Hamiltonoperators in der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung berücksichtigen:

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

Diese ist dann nicht mehr separabel, aber die Eigenfunktionen

$$\Psi_k^0(q_i, t) = \exp(-\frac{i}{\hbar} E_k t) \psi_k^0(q_i)$$

des (zeitunabhängigen) ungestörten Hamiltonoperators \hat{H}_0 stellen nach wie vor eine Basis des Zustandsraumes dar. Sie gehorchen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_0 \Psi_k^0 = E_k \Psi_k^0 ,$$

haben also eine wohldefinierte Energie und sind stationär. Das gilt nicht mehr für das allgemeine Integral der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^0}{\partial t} = \hat{H}_0 \Psi^0 ,$$

das sich als Linearkombination von stationären Lösungen schreiben läßt:

$$\Psi^0(q_i, t) = \sum_k c_k \Psi_k^0(q_i, t) = \sum_k c_k \exp(-\frac{i}{\hbar} E_k t) \psi_k^0(q_i) .$$

Die Wellenfunktion $\Psi(q_i, t)$ des gestörten Zustandes ist eine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}(t) \Psi = [\hat{H}_0 + \hat{V}(t)] \Psi$$

und läßt sich nicht mehr in einen zeitabhängigen und einen ortsabhängigen Anteil separieren. Macht man aber nach Dirac den Ansatz („Variation der Konstanten“)

$$\Psi(q_i, t) = \sum_k c_k(t) \Psi_k^0(q_i, t) = \sum_k c_k(t) \exp(-\frac{i}{\hbar} E_k t) \psi_k^0(q_i)$$

mit im allgemeinen zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten $c_k(t)$, so erhält man nach Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung

$$\sum_k \left[i\hbar \frac{dc_k}{dt} + E_k c_k \right] \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_k t\right) \psi_k^0 = \sum_m [E_m + \hat{V}(t)] c_m \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_m t\right) \psi_m^0 .$$

Erweitern mit $\Psi_n^*(q_i, t)$ und Integration über das Volumen ergibt ein gekoppeltes („simultanes“) System von gewöhnlichen Differentialgleichungen 1. Ordnung für die $c_m(t)$:

$$i\hbar \frac{dc_m}{dt} = \sum_k c_k e^{i\omega_{mk}t} V_{mk}(t) ,$$

dabei wurden die Abkürzungen verwendet:

$$\hbar\omega_{mk} = E_m - E_k \quad , \quad V_{mk}(t) = \langle \psi_m^0 | \hat{V}(t) | \psi_k^0 \rangle .$$

Falls die Störung nur für $0 \leq t \leq T$ wirkt und das System sich vorher im stationären Zustand mit der Energie E_n befand, gilt

$$c_m(0) = \delta_{mn} .$$

Nach dem Aufhören der Störung zum späteren Zeitpunkt T ist die Wellenfunktion des Systems zwar wieder eine Eigenfunktion von \hat{H}_0 , aber im allgemeinen eine Überlagerung von verschiedenen Ψ_k^0 . Die zeitabhängige Störung führt also zu Übergängen aus dem Eigenzustand $|n\rangle$ von \hat{H}_0 in andere $|m\rangle$, dabei ist die Wahrscheinlichkeit, daß es sich zum Zeitpunkt T im Zustand mit der Energie E_m befindet, die Übergangswahrscheinlichkeit

$$P_{mn}(T) = |c_m(T)|^2 .$$

Wegen der Anfangsbedingung liefert für hinreichend kleine t auf der rechten Seite der Differentialgleichung für $c_m(t)$ nur der Summand mit $k = n$ einen wesentlichen Beitrag. Näherungsweise ergibt sich dann

$$c_m(T) = \delta_{mn} - \frac{i}{\hbar} \int_0^T V_{mn}(t) e^{i\omega_{mn}t} dt .$$

Die Integrationsgrenzen können durch $-\infty$ und $+\infty$ ersetzt werden, wenn man die Definition von $V(t)$ und entsprechend $V_{mn}(t)$ ergänzt durch $V(t) \equiv 0$ für $t < 0$ und $t > T$. Durch Fourier-Zerlegung der zeitabhängigen Störung:

$$\hat{V}(t) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{W}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$$

erhält man die Frequenzverteilung mit der Amplitudenfunktion

$$\hat{W}(\omega) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{V}(t) e^{+i\omega t} dt .$$

Diese hängt wegen der ergänzten Definition von $\hat{V}(t)$ ebenso wie dieses von T ab. Das gleiche gilt daher für ihr Matrixelement

$$W_{mn}(\omega) = \langle \psi_m^0 | \hat{W} | \psi_n^0 \rangle .$$

Durch Vergleich mit der obigen Darstellung von $c_m(t)$ folgt dann für $m \neq n$

$$c_m(T) = \frac{\sqrt{2\pi}}{i\hbar} W_{mn}(\omega_{mn})$$

und damit die gleichfalls von T abhängige Übergangswahrscheinlichkeit

$$P_{mn} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |W_{mn}(\omega_{mn})|^2 .$$

Diese Beziehung wird als ‘‘Fermi’s golden rule’’ bezeichnet. Aus ihr folgt der Resonanzcharakter des Übergangs: Die Übergangsfrequenz ω_{mn} muß im Spektrum von $\hat{V}(t)$ mit endlicher Amplitude enthalten sein. Häufig findet man auch eine andere Formulierung, bei der die Störung als monochromatisch mit der Frequenz ω angenommen wird, dann ist die Übergangswahrscheinlichkeit proportional zu $\delta(\omega - \omega_{mn})$.

Strahlungsübergänge

Von den vier fundamentalen Wechselwirkungen (Gravitation, elektromagnetische Wechselwirkung, starke und schwache Wechselwirkung) ist für den Aufbau der Materie im atomaren Bereich praktisch nur die elektromagnetische Wechselwirkung von Bedeutung. Entsprechend ist die wichtigste zeitabhängige äußere Störung die Wechselwirkung mit einem elektromagnetischen Strahlungsfeld. Grundsätzlich müßten das atomare System und das elektromagnetische Feld als wechselwirkendes Gesamtsystem behandelt werden. Im Gegensatz zum atomaren System hat das elektromagnetische Feld unendlich viele Freiheitsgrade und muß zudem relativistisch betrachtet werden, so daß dieses Problem in das Gebiet der Quantenelektrodynamik gehört. In ihrem Rahmen kann neben der erzwungenen Absorption und Emission auch die spontane Emission aus Zuständen erklärt werden, die nach der hier behandelten nichtrelativistischen Quantenmechanik von Systemen mit endlich vielen Freiheitsgraden stationär sein sollten. Wegen der relativ schwachen Wechselwirkung zwischen den beiden Teilsystemen kann man aber hier von der Rückwirkung des atomaren Systems auf das elektromagnetische Strahlungsfeld absehen und dieses als äußere Einwirkung betrachten.

Die Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes mit den Elementarteilchen des Systems erfolgt über deren Ladung und wird beschrieben durch die elektrische und magnetische Feldstärke $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ und $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$, die ihrerseits aus den elektromagnetischen Potentialen ϕ und \mathbf{A} folgen:

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad , \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} .$$

Magnetische Felder sind letztlich bewegte elektrische Felder; das von einer bewegten elektrischen Ladung erzeugte Magnetfeld steht zu ihrem elektrischen Feld im Verhältnis v/c , ist also im Grunde ein relativistischer Effekt 1. Ordnung in v/c bzw. $\alpha_{fs} = e_0^2/\hbar c$.

Die Wechselwirkung einer Ladungsverteilung mit einem elektromagnetischen Feld geschieht über ihre elektrischen und magnetischen Multipolmomente, also das elektrische und magnetische Dipolmoment, Quadrupolmoment usw.; die damit verbundene elektromagnetische Strahlung wird als E1-, E2-,... bzw. M1-, M2-,... Strahlung bezeichnet. In der klassischen Mechanik gilt für die Hamiltonfunktion eines Teilchens mit der Ladung q in Wechselwirkung mit einem elektromagnetischen Feld

$$H = \frac{1}{2m} \left[\mathbf{p} - \frac{q}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right]^2 + q\phi(\mathbf{r}) .$$

In der Quantenmechanik ist entsprechend der Hamiltonoperator für ein Wasserstoffatom

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_0} [-i\hbar \nabla + \frac{e_0}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r})]^2 - \frac{e_0^2}{r} - e_0 \phi(\mathbf{r}) .$$

Der Term mit A^2 ist von 2. Ordnung in α_{fs} und kann deshalb im allgemeinen vernachlässigt werden (aber: Laser!), damit wird

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 - \frac{e_0^2}{r} \right] + \left[-\frac{ie_0\hbar}{m_0c} \mathbf{A} - e_0 \phi \right] = \hat{H}_0 + \hat{V} .$$

Für eine elektromagnetische Welle sind \mathbf{A} und ϕ und damit auch \hat{V} Funktionen der Zeit. Im Vakuum haben \mathbf{E} und \mathbf{B} den gleichen Betrag, die Wechselwirkung mit dem Magnetfeld ist daher um den Faktor $(v/c)^2 \approx \alpha_{fs}^2$ kleiner, und man kann sich auf die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld beschränken. Hier ist der wichtigste Beitrag der des elektrischen Dipolmoments:

$$e_0 \phi = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} \quad , \quad \mathbf{D} = -e_0 \mathbf{r} .$$

Die Linienstärke eines Strahlungsüberganges wird also bestimmt durch das Matrixelement des elektrischen Dipolmoments zwischen den beiden beteiligten Zuständen (E1-Strahlung). Wenn dieses verschwindet, nennt man den Übergang „verboten“. In diesem Fall werden die Beiträge höherer Multipolmomente wesentlich (E2- und M1-Strahlung).

Lehrbücher

P.A.M.Dirac
The Principles of Quantum Mechanics
Oxford (1930) (Viele Auflagen)

L.Schiff
Quantum Mechanics
New York (1949) (Viele Auflagen)

A.Messiah
Quantum Mechanics
New York (1962) (Viele Auflagen)

O.Hittmair
Lehrbuch der Quantentheorie
München (1972)

B.H.Bransden, C.J.Joachain
Quantum Mechanics
New York (1989)

R.Shankar
Principles of Quantum Mechanics
New York (1994) (2. Auflage)

C.Cohen-Tannoudji, B.Diu, F.Laloe
Quantenmechanik 1+2
Berlin (1999) (2. deutsche Auflage)

F.Schwabl
Quantenmechanik
Berlin (1990) (2. Auflage)

L.D.Landau, E.M.Lifshitz
Kurs der Theoretischen Physik III - Quantenmechanik
Berlin (1979)

W.Nolting
Grundkurs Theoretische Physik 5 - Quantenmechanik
Ulmen (1992)

D.R.Bates
Quantum Theory I-III
New York (1961)

S.Flügge
Practical Quantum Mechanics I+II
Berlin (1971)