
QUANTENMECHANIK I

PROF. TILO WETTIG
UNIVERSITÄT REGENSBURG
SOMMERSEMESTER 2005

&

QUANTENMECHANIK II

PROF. MANFRED SIGRIST
ETH ZÜRICH
Sommersemester 2003

gesetzt in L^AT_EX von
Andreas Hasenkopf und Manfred Sigrist

Inhaltsverzeichnis

1	Quantenmechanik I	1
1.1	Ursprünge der Quantenmechanik	1
1.1.1	Algemeine Philosophie	1
1.1.2	Das Versagen der klassischen Physik	2
1.1.2.1	Hohlraumstrahlung	2
1.1.2.2	Fotoelektrischer Effekt	4
1.1.2.3	Compton - Effekt	5
1.1.2.4	Doppelspaltexperiment und de Broglie- Wellen	6
1.1.2.5	Zusammenfassung	8
1.2	Mathematische Hilfsmittel	10
1.2.1	Lineare Vektorräume	10
1.2.2	Skalarprodukt	11
1.2.3	Dirac - Notation	11
1.2.4	Lineare Operatoren	13
1.2.5	Eigenwerte linearer Operatoren	14
1.2.6	Funktionen linearer Operatoren	15
1.2.7	Verallgemeinerung auf unendliche Dimensionen	16
1.3	Die Postulate der Quantenmechanik	21
1.3.1	Die Postulate	21
1.3.2	Diskussion der Postulate I - III	21
1.3.3	Komplikationen	23
1.3.4	Kollaps des Zustandsvektors	25
1.3.5	Kompatible und inkompatible Variablen	25
1.3.6	Schrödinger - Gleichung	26
1.3.6.1	Konstruktion des Hamilton - Operators	26
1.3.6.2	Allgemeine Lösungsmethode	27
1.3.6.3	Wahl der Basis	28
1.3.6.4	”Herleitung” der Schrödinger - Gleichung	28
1.3.7	Kontinuitätsgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte	29
1.3.8	Heisenbergsche Unschärferelation	30
1.3.9	Klassischer Limes und Ehrenfest - Theorem	32
1.4	Einfache eindimensionale Probleme	35
1.4.1	Freies Teilchen	35
1.4.2	Potentialtopf	36
1.4.2.1	Unendlich hohe Wand	36
1.4.2.2	Endlich hohe Wand	38
1.4.3	Potentialstufe	40
1.4.4	Potentialschwelle und Tunnelphänomene	42

1.4.4.1	Potentialschwelle	42
1.4.4.2	α - Zerfall	43
1.4.4.3	Feldemission und Rastertunnelmikroskopie	44
1.4.5	Periodische Potentiale	45
1.4.6	Teilchen im elektromagnetischen Feld	46
1.4.7	Zwei Theoreme	47
1.4.8	Harmonischer Oszillator	47
1.4.8.1	Potenzreihenlösung in der X - Basis	47
1.4.8.2	Operatormethode	49
1.4.9	Symmetrien	51
1.4.9.1	Allgemeine Betrachtungen	51
1.4.9.2	Translationsinvarianz	53
1.4.9.3	Zeitliche Invarianz	53
1.4.9.4	Rotationsinvarianz	54
1.4.9.5	Parität	54
1.5	Zentralkraftproblem und Drehimpuls	55
1.5.1	Rotationen in zwei Dimensionen	55
1.5.2	Eigenwertproblem für L_z	56
1.5.3	Rotationen in drei Dimensionen	57
1.5.4	Eigenwertproblem für L^2 und L_z	58
1.5.5	Rotationsinvariante Probleme	61
1.5.6	Harmonischer Oszillator in drei Dimensionen	65
1.5.7	Wasserstoffatom	66
1.5.7.1	Eigenwertproblem	66
1.5.7.2	Entartung	70
1.5.7.3	Diskussion und Vergleich mit Experiment	70
1.5.7.4	Schalenmodell der Atome	73
1.6	Drehimpuls und Spin	74
1.6.1	Was ist Spin?	74
1.6.2	Kinematik des Spins	75
1.6.3	Dynamik des Spins	78
1.6.4	Kopplung bzw. Addition von Drehimpulsen	82
1.6.4.1	einfaches Beispiel	82
1.6.4.2	Allgemeines Problem	84
1.6.4.3	Anwendung: Spin - Bahn - Kopplung und Feinstruktur	87
1.7	Näherungsmethoden	90
1.7.1	Zeitunabhängige Störungstheorie	90
1.7.1.1	Störungstheorie ohne Entartung	90
1.7.1.2	Beispiel: quadratischer Stark - Effekt	92
1.7.1.3	Störungstheorie mit Entartung	93
1.7.1.4	Beispiel: Linearer Stark - Effekt	94
1.7.1.5	Zeeman - Effekt und Paschen - Back - Effekt	96
1.7.1.5.1	Zeeman - Effekt	96
1.7.1.5.2	Paschen - Back - Effekt	97
1.7.2	Variationsrechnung	99
1.7.2.1	Formalismus	99
1.7.2.2	Beispiel: Grundzustandsenergie des Helium - Atoms	100

2	Quantenmechanik II	103
2.1	Zeitabhängige Störungstheorie	103
2.1.1	Bilder der Quantenmechanik	103
2.1.1.1	Schrödingerbild	103
2.1.1.2	Heisenbergbild	104
2.1.1.3	Wechselwirkungsdarstellung	104
2.1.2	Störungsrechnung erster Ordnung	106
2.1.3	Adiabatisch eingeschaltetes Potential	108
2.1.4	Harmonisch oszillierende Störung	110
2.1.5	“Verbotene Übergänge” als Zweitordnungsprozesse	112
2.2	Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung	114
2.2.1	Maxwell-Gleichungen und elektromagnetische Strahlung	114
2.2.2	Die Wechselwirkung mit der Materie	116
2.2.3	Matrix-Element in der Dipol- und Quadrupolnäherung	118
2.2.4	Quantisierung des Strahlungsfeldes	121
2.2.5	Absorption und Emission von Photonen nach Einstein	124
2.2.6	Lichtstreuung	126
2.3	Identische Teilchen - Fermionen und Bosonen	131
2.3.1	Statistik und Paulis Ausschliessungsprinzip	131
2.3.2	Unabhängige identische Teilchen und ihre Wellenfunktion	134
2.3.3	Streuung identischer Teilchen	135
2.4	Formalismus der zweiten Quantisierung	139
2.4.1	Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren	139
2.4.2	Feldoperatoren	141
2.4.3	Observablen in der zweiten Quantisierungsdarstellung	144
2.4.4	Korrelationen für Fermionen	147
2.4.5	Grundzustandsenergie des Elektronengases	150
2.4.6	Korrelationsfunktionen für Bosonen	153
2.4.7	Bewegungsgleichungen für die Feldoperatoren	156
2.5	Die Atome und das Periodensystem	158
2.5.1	Thomas-Fermi-Näherung	158
2.5.2	Hartree-Näherung	161
2.5.3	Hartree-Fock-Näherung	162
2.5.4	Das Periodensystem	163
2.5.5	Hund’sche Regeln	166
2.5.6	Zeeman-Effekt und magnetisches Moment	171
2.6	Moleküle und chemische Bindungen	173
2.6.1	Separation der Energieskalen	173
2.6.2	Born-Oppenheimer-Näherung	174
2.6.3	Das H_2^+ -Ion	175
2.6.4	Das Wasserstoff-Molekül H_2	177
2.6.5	Strukturen kovalenter Molekülbindungen	180
2.6.6	Anregungsspektrum des diatomischen Moleküls	186
2.7	Relativistische Quantenmechanik - Klein-Gordon Gleichung	189
2.7.1	Korrespondenzprinzip und die Klein-Gordon-Gleichung	189
2.7.2	Kleinsches Paradox	192
2.7.3	Klein-Gordon-Gleichung erster Ordnung	195
2.7.4	Nicht-relativistischer Grenzfall	197
2.7.5	Potentialstreuung	199
2.8	Relativistische Quantenmechanik - Dirac-Gleichung	204

2.8.1	Dirac-Gleichung	204
2.8.2	Freie Teilchen	208
2.8.3	Der Dirac-See	213
2.8.4	Symmetrien und Erhaltungssätze	214
2.8.5	Nicht-relativistischer Grenzfall	217
2.8.6	Wasserstoff-Atom	219
2.8.7	Masselose Fermionen - Neutrinos	224

Kapitel 1

Quantenmechanik I

1.1 Ursprünge der Quantenmechanik

1.1.1 Allgemeine Philosophie

- Gegenstand der Physik:
 - Beobachtung natürlicher Phänomene bzw. gezielte Durchführung von Experimenten
 - Beschreibung der Ergebnisse durch theoretische Formeln ("Naturgesetze")
 - Vorhersage neuer Phänomene → Test der Theorie
- Genauigkeit der Experimente nimmt im Lauf der Zeit zu
 - neue Phänomene (nicht mit den bisher bekannten Gesetzen erklärbar)
 - Theoretiker müssen neue umfangreichere Gesetze finden
- die alten Gesetze müssen in den neuen Gesetzen enthalten sein (als bestimmte Grenzfälle)
- Leitmotive in der Suche nach neuen Gesetzen:
 - sollten möglichst einfach sein
 - so wenig verschiedene Theorien wie möglich → "Vereinheitlichung"
Beispiel: Maxwell-Gleichungen beschreiben Elektrizität und Magnetismus gleichzeitig in einer Theorie
- Naturgesetze um 1900:
 - klassische nichtrelativistische Mechanik (Newton)
 - klassische Elektrodynamik (Maxwell)
 - beschreiben Teilchen und Welle
- verschiedene Experimente ließen sich nicht mehr mit den bekannten Theorien erklären → neue Theorie nötig
 1. bei hohen Geschwindigkeiten → Relativitätstheorie

- 2. bei kleinen Abständen (atomare Skalen) \rightarrow Quantenmechanik (erst nicht-relativistisch, dann relativistisch)
- darauf aufbauend: Quantenfeldtheorie (vereinheitlicht Prinzipien der Quantenmechanik und klassischen Feldtheorie)
- derzeitiger Wissensstand: "Standardmodell", bestehend aus drei Theorien:
 1. Quantenfeldtheorie für starke Wechselwirkung: Quantenchromodynamik
 2. Quantenfeldtheorie für elektrisch schwache Wechselwirkung: Vereinheitlichung von Quantenelektrodynamik und Quantenfeldtheorie für schwache Wechselwirkung
 3. Klassische Gravitationstheorie (allgemeine Relativitätstheorie)
- ultimatives Ziel: "Weltformel" (Theorie of Everything, Grand Unified Theory):
derzeitige Kandidaten: Supersymmetrie (MSSM), String- Theorien, M- Theorie, zusätzliche Dimensionen, ...
- Gegenstand dieses Kapitels: nichtrelativistische Quantenmechanik
 - entwickelt ca. 1900 - 1930
 - erfordert vollständiges Umenken im Vergleich zur klassischen Physik
 - größere Interpretationsschwierigkeiten
 - heute am einfachsten als Grenzfall der Quantenfeldtheorie zu verstehen

1.1.2 Das Versagen der klassischen Physik

1.1.2.1 Hohlraumstrahlung

- wenn einem Stück Materie Energie zugeführt wird (z.B. in Form von Wärme), emittiert es im Allgemeinen Strahlung
- Emissionsleistung

$$E(\nu, T) d\nu = \text{Strahlungsleistung pro Zeit und Flächenheit} \quad (1.1)$$

bei Frequenz ν und Temperatur T

- wenn ein Körper bestrahlt wird, absorbiert er einen Bruchteil A der Strahlung:

$$A(\nu) = \text{Absorptionsvermögen} \quad (0 \leq A \leq 1) \quad (1.2)$$

- für festes ν ist $\frac{E}{A}$ für alle Körper gleich (Kirchhoff)
- ein "**schwarzer Körper**" absorbiert alle Strahlung, d.h.

$$A(\nu) = 1 \quad (1.3)$$

für alle ν

\rightarrow für einen schwarzen Körper ist $E(\nu, T)$ eine universelle Funktion

- praktische Realisierung eines schwarzen Körpers:

- Hohlraum mit sehr kleiner Öffnung
- schwarzer Körper = Öffnung
- einfallende Strahlung bleibt wegen Reflexionen an der Innenfläche im Inneren gefangen $\Leftrightarrow A(\nu) = 1$
- Strahlung von der Öffnung ist dann Schwarzkörperstrahlung
- $E(\nu, T)$ ist proportional zur **Energiedichte** $u(\nu, T)$ der Strahlung im hohlraum
- Vorhersage der klassischen Physik für kleine ν : **Rayleigh-Jeans Gesetz**

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT \quad (1.4)$$

- stimmt für kleine ν gut mit experimentellen Daten überein
- kann aber für große ν nicht richtig sein, da

$$U(T) = \int_0^\infty d\nu u(\nu, T) \rightarrow \infty \quad (1.5)$$

- ein Modell von wien für große ν ergibt

$$u(\nu, T) = C\nu^3 \exp\left(-\beta \frac{\nu}{T}\right), \quad C, \beta = \text{const.} \quad (1.6)$$

- beschreibt experimentelle Daten für große ν
- $U(T)$ zwar endlich, aber Modell verstößt gegen klassische Physik

- Interpretationsformel von Planck (1900)

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad (1.7)$$

- beschreibt experimentelle Daten für alle ν perfekt
- $U(T)$ ist endlich

$$U(T) = \int_0^\infty d\nu u(\nu, T) = aT^4 \quad (1.8)$$

- h = Planck'sches Wirkungsquantum

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \approx 10^{-34} \text{ J} \quad (1.9)$$

- Interpretation (Planck)

$$u(\nu, T) d\nu = \frac{\overbrace{8\pi\nu^2 d\nu}^*}{c^3} \frac{\overbrace{h\nu}^{**}}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad (1.10)$$

*: Anzahl der Moden pro Volumen

*: mittlere Energie einer Mode mit Frequenz ν

– erster Faktor folgt aus klassischer Physik (Abzählung stehender Wellen im Hohlraum)

– zweiter Faktor:

* wir nehmen an, dass die Wände des Hohlraums Strahlung nun in Form von "Quanten" emittiert, d.h. die Energie E einer Mode des elektromagnetischen Feldes muss ein Vielfaches eines minimalen Quantums ϵ sein

$$E = n\epsilon \quad (1.11)$$

* Boltzmann- Verteilung

$$P(E) = \frac{\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\sum_E \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)} \quad (1.12)$$

* mittlere Energie einer Mode mit Frequenz ν :

$$\bar{E} = \sum_E EP(E) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\epsilon \exp\left(-\frac{n\epsilon}{kT}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n\epsilon}{kT}\right)} \quad (1.13)$$

$$= \epsilon \frac{-\frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} e^{nx}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}} = \epsilon \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \frac{\epsilon}{\exp\left(\frac{\epsilon}{kT}\right) - 1}$$

$$\text{mit } x = \frac{\epsilon}{kT} \quad (1.14)$$

→ identifiziere $\epsilon = h\nu$ als Quantum des elektromagnetischen Feldes

* Energie pro Quantum ist extrem klein, z.B. für das optische Spektrum

$$\lambda = 600 \text{ nm} \Rightarrow h\nu = 3.3 * 10^{-19} \text{ J}, \quad (1.15)$$

d.h. eine 100W- Glühbirne emittiert

$$N = \frac{100}{3.3 * 10^{-19}} = 3 * 10^{20} \quad (1.16)$$

Quanten pro Sekunde

→ Quantenphänomene sind auf makroskopischen Skalen nicht wahrnehmbar

1.1.2.2 Fotoelektrischer Effekt

• Experimente von Hertz (1887) zeigen folgende Phänomene:

1. wenn elektromagnetische Wellen auf eine Metallplatte treffen, emittiert diese Elektronen
2. Elektronenemission findet nur statt, wenn Frequenz ν der Strahlung größer ist als eine (materialabhängige) Schwellenfrequenz ν_0
3. der Elektronenstrom (für $\nu > \nu_0$) ist proportional zur Intensität der Strahlung
4. die kinetische Energie der Elektronen ist unabhängig von der Intensität der Strahlung, steigt aber linear mit der Frequenz ν der Strahlung an

• 1. und 3. können mit der klassischen Physik erklärt werden, 2. und 4. nicht.

- **Einstein Erklärung (1905):**

- die Strahlung besteht aus Lichtquanten ("Photonen") mit Energie $h\nu$
- wenn ein Elektron ein Photon absorbiert, erhöht sich die Energie des Elektrons um $h\nu$
- um ein Elektron aus dem Metall zu lösen, ist eine Arbeit $W = h\nu_0$ erforderlich
 - wenn $\nu \geq \nu_0$, findet Elektronenemission statt (Punkt 2)
- für ein Elektron

$$h\nu = W + E_{kin} \quad (1.17)$$

$$\Rightarrow E_{kin} = h\nu - h\nu_0 \text{ linear in } \nu \text{ (Punkt 4)} \quad (1.18)$$

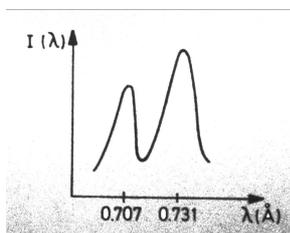
- Stärke des Elektronenstroms ist proportional zur Anzahl der Photonen und zur Intensität der Strahlung (Punkt 3)
- Wellen haben Teilchencharakter

1.1.2.3 Compton - Effekt

- Experimente von Compton (1921): Streuung von Röntgenstrahlen beim Durchgang durch dünne Metallfolie
- Vorhersage der klassischen Physik:
 - Intensität der gestreuten Strahlung

$$\propto 1 + \cos^2 \theta \quad (1.19)$$

- Intensität unabhängig von der Frequenz
- Experimentelle Ergebnisse:
 - gestreute Strahlung hat zwei Komponenten
 - Erste Komponente: selbe Frequenz wie einfallende Strahlung (unabhängig von Streuwinkel)
 - Zweite Komponente: frequenzverschoben in Abhängigkeit von θ



- Erklärung:

- einfallende Strahlung besteht aus Photonen mit Energie $h\nu$ und Impuls $\frac{h\nu}{c}$
 - * Impuls folgt aus

$$p = mv = \frac{E}{c^2}v = \frac{E}{c}, \quad (1.20)$$

wobei im letzten Schritt $v = c$ verwendet wurde

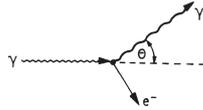
* wegen

$$E^2 = (m_0 c^2)^2 + (pc)^2 \quad (1.21)$$

ist die Ruhemasse eines Photons

$$m_0 = 0 \quad (1.22)$$

– Photonen werden elastisch an den Elektronen in der Metallfolie gestreut



– Impulserhaltung

$$\vec{p} = \vec{p}' + \vec{q} \quad (1.23)$$

$$q^2 = p^2 + p'^2 - 2\vec{p}\vec{p}' \quad (1.24)$$

$$\text{bzw. } (qc)^2 = (h\nu)^2 + (h\nu')^2 - 2(h\nu)(h\nu') \cos \theta \quad (1.25)$$

– Energieerhaltung

$$h\nu + m_e c^2 = h\nu' + \sqrt{(m_e c^2)^2 + (qc)^2} \quad (1.26)$$

$$\Rightarrow (m_e c^2)^2 + (qc)^2 = (h\nu - h\nu' + m_e c^2)^2 \quad (1.27)$$

$$= (h\nu - h\nu')^2 + (m_e c^2)^2 + 2m_e c^2(h\nu - h\nu')$$

$$\Rightarrow h\nu\nu'(1 - \cos \theta) = m_e c^2(\nu - \nu') \quad (1.28)$$

$$(1.29)$$

bzw. mit $\lambda = c/\nu$

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c}(1 - \cos \theta) \quad (1.30)$$

stimmt sehr gut mit experimentellen Ergebnissen für die zweite Komponente überein

– erste Komponente entspricht Photonen, die von einem Atom in der Metallfolie gestreut werden

$$m_{Atom} \gg m_e \Rightarrow \lambda' \approx \lambda \quad (1.31)$$

keine Abhängigkeit von θ

→ endgültige Bestätigung von Einsteins Lichtquantenhypothese

1.1.2.4 Doppelspaltexperiment und de Broglie-Wellen

• klassische Wellen zeigen Interferenz:

– Welle wird beschrieben durch Amplitude, z.B. ebene Welle

$$\psi = A \exp[i(ky - \omega t)] \quad (1.32)$$

– Intensität ist $I = |\psi|^2$

– Überlagerung zweier Wellen: $I_{1+2} = |\psi_1 + \psi_2|^2$

• Doppelspaltexperiment mit klassischen Wellen

- ebene Welle trifft auf Schirm mit zwei Spalten
- gemessen wird die Intensität $I(x)$ am Detektor
- die beiden Spalte können als Quelle für zwei Kugelwellen, ψ_1 und ψ_2 angesehen werden (Huygens'sches Prinzip)
 - a. wenn nur Spalt 1 geöffnet ist: $I = I_1 = |\psi_1|^2$
 - b. wenn nur Spalt 2 geöffnet ist: $I = I_2 = |\psi_2|^2$
 - c1. wenn beide Spalte geöffnet sind: $I_{1+2} = |\psi_1 + \psi_2|^2 \neq I_1 + I_2$
 → charakteristisches Interferenzmuster aufgrund der unterschiedlichen Wege.

$$\text{Maxima für } l_2 - l_1 = n\lambda \quad (1.33)$$

$$\text{Minima für } l_2 - l_1 = \left(n + \frac{1}{2}\right)\lambda \quad (1.34)$$

- Doppelspaltexperiment mit klassischen Teilchen
 - Intensität $I(x)$ am Detektor = Anzahl der am Ort x eintreffenden Teilchen pro Zeiteinheit
 - Fall a. und b. wie vorher
 - Fall c2.: Vorhersage der klassischen Physik: $I = I_1 + I_2$ (anders als für Wellen)
- Doppelspaltexperiment mit Licht
 - zuerst mit hoher Lichtintensität: beobachtet wird c1.
 - Licht ist ein Wellenphänomen
 - nun mit sehr geringer Lichtintensität (immer nur ein Photon im Apparat)
 - * nur ein Spalt offen:
 - Energie kommt am Detektor nicht kontinuierlich an, sondern in kurzen Bündeln (Photonen) i an bestimmten Orten x_i
 - Histogramm dieser Bündel → $I_1(x)$
 → Teilchencharakter des Lichts
 - * nun beide Spalte offen
 - klassisch würde man nun $I = I_1 + I_2$ erwarten wie im Fall c2. (Teilchen)
 - tatsächlich beobachtet wird aber ein Interferenzmuster I_{1+2} wie in c1. (Histogramm von vielen Photonen)
 - Photonen bewegen sich nicht auf wohldefinierten Bahnen und sind keine klassischen Teilchen
 - * statistische Interpretation von Born:
 - mit jedem einzelnen Photon ist eine Wellenfunktion $\psi(x)$ verbunden
 - $|\psi(x)|^2$ ist die **Wahrscheinlichkeitsdichte** $P(x)$, das Photon am Ort x zu finden ($P(x) dx =$ Wahrscheinlichkeit das Teilchen zwischen x und $x + dx$ zu finden)
 - wenn nun ein Spalt offen ist:

$$P(x) = |\psi_1(x)|^2 \text{ bzw. } |\psi_2|^2 \quad (1.35)$$

- wenn beide Spalte offen sind, kann ein Photon mit sich selbst interferieren

$$P(x) = |\psi_1(x) + \psi_2(x)|^2 \quad (1.36)$$

→ oszillierendes Interferenzmuster

- ein einzelnes Photon trifft aber immer an einem bestimmten Punkt x auf
 - kein Aufschluß über die Wahrscheinlichkeitsdichte
 - wenn viele Photonen (mit identischer Wellenfunktion) ankommen, wird die Anzahl der Photonen am Ort x proportional zu $|\psi_1(x) + \psi_2(x)|^2$
 - sieht für hohe Photonenzahl aus wie eine klassische Welle
- de Broglie (1923): wenn Licht (klassisch eigentlich eine Welle) aus Teilchen (Photonen) besteht, solln umgekehrt Teilchen auch Welleneigenschaften haben

- für Photonen:

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1.37)$$

- für Teilchen:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad p: \text{ Impuls des Teilchens} \quad (1.38)$$

d.h. man kann einem Teilchen eine Wellenlänge zuordnen

- wurde bald darauf experimentell bestätigt: Streuung von Elektronen an Kristalloberfläche
 - Interferenzmuster (konsistent mit (1.38))
- für klassische Teilchen ist λ extrem klein:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \approx 10^{-26} \text{ cm} \quad (1.39)$$

mit $m = 1 \text{ g}$ $v = 1 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$

→ Interferenzmuster ist so dicht, dass Detektor nur $I_1 + I_2$ messen kann (= klassische vorhersage)

- Welleneigenschaften von Teilchen werden nur bei sehr kleinen Impulsen sichtbar (atomarer Bereich)

1.1.2.5 Zusammenfassung

- klassische Physik kann Phänomene auf sehr kleinen Skalen nicht mehr erklären
- Wellen haben Teilchencharakter, aber diese "Teilchen" sind keine klassischen Teilchen.
- Teilchen können interferieren (de Broglie), haben also Wellencharakter
- auf sehr kleinen (atomaren) Skalen müssen wir aber die klassische Vorstellung von "Welle" und "Teilchen" aufgeben
- stattdessen: jedes Teilchen wird durch eine Wellenfunktion $\psi(x, t)$ beschrieben

- $|\psi(x, t)|^2$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte, das Teilchen zur Zeit t am Ort x zu finden
→ "Welle - Teilchen - Dualität"
- Dynamik des Teilchen wird durch die Dynamik der Wellenfunktion $\psi(x, t)$ beschrieben (Schrödinger Gleichung)

1.2 Mathematische Hilfsmittel

1.2.1 Lineare Vektorräume

- ein linearer Vektorraum \mathbb{V} ist eine Menge $\{\vec{v}_1, \dots, \vec{v}_r\}$ von Vektoren, die man addieren und mit Skalaren $\alpha, \beta, \dots \in \mathbb{F}$ multiplizieren kann, so dass $\vec{v}_i + \vec{v}_j \in \mathbb{V}$ und $\alpha\vec{v}_i \in \mathbb{V}$ (d.h. der Raum ist geschlossen)
- \mathbb{F} ist der Körper, über dem \mathbb{V} definiert ist
- Additionsregeln

$$\vec{v}_i + \vec{v}_j = \vec{v}_j + \vec{v}_i \text{ (kommutativ)} \quad (1.40)$$

$$\vec{v}_i + (\vec{v}_j + \vec{v}_k) = (\vec{v}_i + \vec{v}_j) + \vec{v}_k \text{ (assoziativ)} \quad (1.41)$$

$$\exists \vec{0}, \text{ so dass } \vec{v}_i + \vec{0} = \vec{0} + \vec{v}_i = \vec{v}_i \quad (1.42)$$

$$\forall \vec{v}_i \exists (-\vec{v}_i), \text{ so dass } \vec{v}_i + (-\vec{v}_i) = \vec{0} \quad (1.43)$$

- skalare Multiplikation

$$\alpha(\vec{v}_i + \vec{v}_j) = \alpha\vec{v}_i + \alpha\vec{v}_j \text{ (distributiv)} \quad (1.44)$$

$$(\alpha + \beta)\vec{v}_i = \alpha\vec{v}_i + \beta\vec{v}_i \quad (1.45)$$

$$\alpha(\beta\vec{v}_i) = (\alpha\beta)\vec{v}_i \text{ assoziativ} \quad (1.46)$$

- eine Menge von n Vektoren $\{\vec{v}_1, \dots, \vec{v}_n\}$ heißt linear unabhängig, wenn sich die Gleichung

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i \vec{v}_i = 0 \quad (1.47)$$

nur mit $\alpha_i = 0$ für alle i erfüllen lässt

- Dimension von \mathbb{V} = maximale Anzahl der linear unabhängigen Vektoren in \mathbb{V} (vorerst soll n endlich sein)
- sei $n = \dim(\mathbb{V})$. Dann bildet jede Menge von n linear unabhängigen Vektoren $\vec{v}_1, \dots, \vec{v}_n$ eine Basis für \mathbb{V} , d.h. ein beliebiger Vektor in \mathbb{V} kann geschrieben werden als

$$\vec{v} = \sum_{i=1}^n \alpha_i \vec{v}_i \quad (1.48)$$

- die \vec{v}_i spannen den Raum \mathbb{V} auf
- die α_i sind die Komponenten von \vec{v} in dieser Basis

- Addition zweier Vektoren in derselben Basis: addiere die Komponenten
- Multiplikation mit Skalar: multipliziere jede Komponente mit dem Skalar
- wenn eine Untermenge \mathbb{U} der Elemente eines Vektorraumes \mathbb{V} wieder einen Vektorraum bilden, heißt dieser **Unterraum** (d.h. der Unterraum \mathbb{U} muss geschlossen sein).

Beispiel: \mathbb{R}^2 ist Unterraum von \mathbb{R}^3

- Es seien $\mathbb{V}_i^{n_i}$ und $\mathbb{V}_j^{n_j}$ Unterräume von \mathbb{V} mit Dimension n_i und n_j . Die **direkte Summe** $\mathbb{V}_i^{n_i} \oplus \mathbb{V}_j^{n_j}$ ist definiert als die Menge, die enthält:

1. alle Elemente von $\mathbb{V}_i^{n_i}$
2. alle Elemente von $\mathbb{V}_j^{n_j}$
3. alle möglichen Linearkombinationen von 1. und 2.

(Ohne die Elemente von 3. wäre die direkte Summe kein Vektorraum)

Beispiel: $\mathbb{R}_z^1 \oplus \mathbb{R}_{xy}^2 = \mathbb{R}^3$

1.2.2 Skalarprodukt

- Skalarprodukt ist eine skalare Funktion zweier Vektoren \vec{v}_i und \vec{v}_j , bezeichnet mit $\langle \vec{v}_i | \vec{v}_j \rangle$
- Eigenschaften:

$$\langle \vec{v}_i | \vec{v}_j \rangle \geq 0 \quad (1.49)$$

$$\langle \vec{v}_i | \vec{v}_j \rangle = \langle \vec{v}_i | \vec{v}_j \rangle^* \quad (1.50)$$

$$\langle \vec{v}_i | \alpha \vec{v}_j + \beta \vec{v}_k \rangle = \alpha \langle \vec{v}_i | \vec{v}_j \rangle + \beta \langle \vec{v}_i | \vec{v}_k \rangle \quad (1.51)$$

$$\Rightarrow \langle \alpha \vec{v}_i + \beta \vec{v}_j | \vec{v}_k \rangle = \alpha^* \langle \vec{v}_i | \vec{v}_k \rangle + \beta^* \langle \vec{v}_j | \vec{v}_k \rangle \quad (1.52)$$

- Norm eines Vektors:

$$|\vec{v}| \equiv \sqrt{\langle \vec{v} | \vec{v} \rangle} \quad (1.53)$$

- zwei Vektoren sind orthogonal, wenn ihr Skalarprodukt verschwindet
- eine Menge von Vektoren $\{\vec{e}_1, \dots, \vec{e}_n\}$ heißt **orthogonal**, wenn

$$\langle \vec{e}_i | \vec{e}_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.54)$$

- für zwei Vektoren $\vec{v} = \sum_{i=1}^n v_i \vec{e}_i$ und $\vec{v}' = \sum_{j=1}^n v'_j \vec{e}_j$ ist

$$\langle \vec{v} | \vec{v}' \rangle = \sum_{ij} v_i^* v'_j \langle \vec{e}_i | \vec{e}_j \rangle = \sum_i v_i^* v'_i \quad (1.55)$$

- **Cauchy - Schwarz'sche Ungleichung:**

$$|\langle \vec{v}_i | \vec{v}_j \rangle|^2 \leq |\vec{v}_i|^2 + |\vec{v}_j|^2 \quad (1.56)$$

- **Dreiecksungleichung:**

$$|\vec{v}_i + \vec{v}_j| \leq |\vec{v}_i| + |\vec{v}_j| \quad (1.57)$$

1.2.3 Dirac - Notation

- ein Vektor ist durch seine Komponenten in einer vorgegebenen Basis festgelegt
- am einfachsten: orthonormale Basis: $\vec{v} = \sum_i v_i \vec{e}_i$
 → eineindeutige Beziehung

- im Skalarprodukt

$$\langle v|v' \rangle = \sum_{i=1}^n v_i^* v'_i = (v_1^*, \dots, v_n^*) \begin{pmatrix} v'_1 \\ \vdots \\ v'_n \end{pmatrix} \quad (1.58)$$

d.h. \vec{v} wird durch zwei verschiedene n - Tupel repräsentiert, je nachdem, ob \vec{v} im Skalarprodukt links oder rechts steht.

- Dirac:

$$\text{”bra”} = \langle v| \quad (1.59)$$

$$\text{”ket”} = |v\rangle \quad (1.60)$$

$$\langle v| \leftrightarrow (v_1^*, \dots, v_n^*) \quad (1.61)$$

$$|v\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} v'_1 \\ \vdots \\ v'_n \end{pmatrix} \quad (1.62)$$

- bra und ket repräsentieren dasselbe Objekt
- zu jedem bra gibt es genau einen ket und umgekehrt:

$$|v\rangle = (\langle v|^*)^T = \langle v|^\dagger \quad (1.63)$$

- die Räume der bras und kets sind ”duale Räume” (eins - zu - eins Korrespondenz zwischen den Elementen)

- Notation für orthonormale Basisvektoren:

$$|e_i\rangle \equiv |i\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.64)$$

$$|e_i\rangle \equiv |i\rangle \leftrightarrow (0, \dots, 1, \dots, 0) \quad (1.65)$$

- Komponenten eines bras und kets:

$$|v\rangle = \sum_i |i\rangle v_i \quad (1.66)$$

$$\rightarrow \langle j|v\rangle = \sum_i \langle j|i\rangle v_i = v_j \quad (1.67)$$

$$\rightarrow |v\rangle = \sum_i |i\rangle \langle i|v\rangle \quad (1.68)$$

$$\langle v| = \sum_i v_i^* \langle i| \quad (1.69)$$

$$\rightarrow \langle v|j\rangle = \sum_i v_i^* \langle i|j\rangle = v_j^* \quad (1.70)$$

$$\rightarrow \langle v| = \sum_i \langle v|i\rangle \langle i| \quad (1.71)$$

1.2.4 Lineare Operatoren

- lineare Operatoren wirken auf einen bra (oder ket) und transformieren diesen in einen anderen bra (oder ket)

$$A|v\rangle = |v'\rangle \text{ bzw. } \langle v|A = \langle v'| \quad (1.72)$$

das Ergebnis ist jeweils wieder im selben Raum

- "linear" heißt

$$A(\alpha|v\rangle + \beta|y'\rangle) = \alpha A|y\rangle + \beta A|y'\rangle \quad (1.73)$$

und ähnliches für bras

- für zwei Operatoren A und B ist im Allgemeinen

$$AB|v\rangle \neq BA|v\rangle \quad (1.74)$$

$$\text{bzw. } (AB - BA)|v\rangle \neq 0 \quad (1.75)$$

Kommutator von A und B

$$[A, B] = AB - BA \quad (1.76)$$

- Wirkung des Operators ist gegeben durch seine "Matrizelemente" in einer bestimmten Basis:

$$A_{ij} = \langle i|A|j\rangle \quad (1.77)$$

aus $A|v\rangle = |v'\rangle$ folgt für die Komponenten des neuen kets $|v'\rangle$:

$$v'_i = \langle i|v'\rangle = \langle i|A|v\rangle = \langle i|A \sum_j v_j|j\rangle = \sum_j \langle i|A|j\rangle v_j = \sum_j A_{ij} v_j \quad (1.78)$$

- der **Projektionsoperator** für den ket $|i\rangle$ ist

$$P_i = |i\rangle\langle i|, \quad (1.79)$$

$$\text{denn } P_i|v\rangle = P_i \sum_j |j\rangle v_j = \sum_j |i\rangle \overbrace{\langle i|j\rangle}^{\delta_{ij}} v_j = |i\rangle v_i \quad (1.80)$$

d.h. von ket $|v\rangle$ bleibt nur die i -te Komponente übrig
 → der **Identitätsoperator** kann geschrieben werden als

$$I = \sum_{i=1}^n P_i = \sum_i |i\rangle\langle i| \quad (1.81)$$

- der adjungierte Operator A^\dagger ist definiert durch

$$A|v\rangle = |v'\rangle \leftrightarrow \langle v'| = \langle v|A^\dagger \quad (1.82)$$

dies impliziert: $A^\dagger_{ij} = A^*_{ji}$

- ein Operator A ist **hermitesch**, wenn $A = A^\dagger$

- ein Operator A ist **antihermitesch**, wenn $A = -A^\dagger$

- ein Operator U ist **unitär**, wenn $UU^\dagger = I$

- aktive und passive Transformationen:

Bei Transformation aller kets eines Raumes mit einem unitären Operator

$$|v\rangle \leftarrow U|v\rangle \text{ (aktive Transformation)} \quad (1.83)$$

werden die Matrixelemente eines Operators A modifiziert:

$$\langle v'|A|v\rangle \leftarrow \langle v'|UAU^\dagger|v\rangle \quad (1.84)$$

man hätte denselben Effekt, wenn man die Vektoren nicht transformieren würde, dafür aber den Operator

$$A \leftarrow U^\dagger AU \text{ (passive Transformation)} \quad (1.85)$$

1.2.5 Eigenwerte linearer Operatoren

- Eigenwerte und Eigenkets eines Operators sind definiert durch

$$A|v\rangle = \lambda|v\rangle \quad (1.86)$$

d.h. die Wirkung von A auf einen Eigenket ist nur eine Reskalierung

- Bestimmung der Eigenwerte:

$$(A - \lambda I)|v\rangle = 0, \quad (1.87)$$

falls inverser Operator existiert:

$$|v\rangle = \frac{1}{A - \lambda I}|0\rangle \quad (1.88)$$

dann wäre aber die rechte Seite $= |0\rangle$ und die linke Seite nicht

$$\rightarrow \det(A - \lambda I) \stackrel{!}{=} 0 \quad (1.89)$$

\rightarrow charakteristisches Polynom $\rightarrow n$ Lösungen für λ

- Entartung: mehrere Eigenwerte sind identisch
- wenn A hermitesch \rightarrow alle Eigenwerte reell
- für jeden hermiteschen Operator gibt es mindestens eine orthonormale Eigenbasis
- wenn U unitär \rightarrow Eigenwerte auf dem Einheitskreis, d.h. $\lambda \in \mathbb{C}$ und $|\lambda| = 1$
- zu jeder hermiteschen Matrix A kann man eine unitäre Matrix U finden, so dass $U^\dagger AU$ diagonal ist
- wenn A und B hermitesch sind und kommutieren, gibt es mindestens eine Basis, in der beide Operatoren diagonal sind

1.2.6 Funktionen linearer Operatoren

- Funktionen von Operatoren sind über ihre Taylorreihe definiert:

$$f(A) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n A^n \quad (1.90)$$

$$\text{mit } a_n = \frac{1}{n!} \left. \frac{d^n f(x)}{dx^n} \right|_{x=0} \quad (1.91)$$

$$\text{z.B. } e^A = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^n}{n!} \quad (1.92)$$

- am einfachsten wird dies in der Eigenbasis:

$$U^\dagger A U = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & \\ & \ddots & \\ & & \lambda_n \end{pmatrix} \quad (1.93)$$

$$U^\dagger A^m U = (U^\dagger A U)^m = \begin{pmatrix} \lambda_1^m & & \\ & \ddots & \\ & & \lambda_n^m \end{pmatrix} \quad (1.94)$$

nun summieren wir die Taylorreihe:

$$U^\dagger f(A) U = \begin{pmatrix} f(\lambda_1) & & \\ & \ddots & \\ & & f(\lambda_n) \end{pmatrix} \quad (1.95)$$

$$f(A) = U \begin{pmatrix} f(\lambda_1) & & \\ & \ddots & \\ & & f(\lambda_n) \end{pmatrix} U^\dagger \quad (1.96)$$

- Ableitung eines Operators nach einem Parameter:

$$\frac{dA(\theta)}{d\theta} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{A(\theta + h) - A(\theta)}{h} \quad (1.97)$$

in einer vorgegebenen Basis gilt:

$$\left[\frac{dA(\theta)}{d\theta} \right]_{ij} = \frac{d}{d\theta} A(\theta)_{ij} \quad (1.98)$$

- **Baker - Campbell - Hausdorff Formeln** für zwei Operatoren A und B

$$[e^A, B] = \left([A, B] + \frac{1}{2} [A, [A, B]] + \dots \right) e^A \quad (1.99)$$

falls A und B beide mit [A, B] kommutieren:

$$e^A e^B = \exp(A + B) \exp\left(\frac{1}{2} [A, B]\right) \quad (1.100)$$

$$\text{bzw. } e^A e^B = e^B e^A e^{[A, B]} \quad (1.101)$$

1.2.7 Verallgemeinerung auf unendliche Dimensionen

- betrachte Diskretisierung einer Funktion $f(x)$ im Intervall $[a, b]$ mit $f(a) = f(b) = 0$ und n Stützpunkten x_1, \dots, x_n . Diskrete Näherung f_n gegeben durch n Zahlen $f_n(x_i) = f(x_i)$ bzw.

$$|f\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} f_n(x_1) \\ \vdots \\ f_n(x_n) \end{pmatrix} \quad (1.102)$$

die Basisvektoren in diesem Beispiel sind

$$|x_i\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.103)$$

d.h. es gibt n orthonormale Achsen, eine für jeden Punkt x_i mit

$$\langle x_i, x_j \rangle = \delta_{ij} \text{ und } \sum_{i=1}^n |x_i\rangle \langle x_i| = I \quad (1.104)$$

in dieser Notation

$$|f_n\rangle = \sum_{i=1}^n f_n(x_i) |x_i\rangle \quad (1.105)$$

Skalarprodukt:

$$\langle f_n | g_n \rangle = \sum_{i=1}^n f_n^*(x_i) g_n(x_i) \quad (1.106)$$

- für $n \rightarrow \infty$: Summe \rightarrow Integral

$$\langle f | g \rangle = \int_a^b dx f^*(x) g(x) \rightarrow \text{Norm: } |f| = \sqrt{\langle f | f \rangle} \quad (1.107)$$

- für die Basisvektoren gilt

$$\int_a^b dx |x\rangle \langle x| = I \text{ und } \langle x | x' \rangle = \delta(x - x') \quad (1.108)$$

- Eigenschaften der δ - Funktion

$$\int dx' \delta(x - x') f(x') = f(x) \quad (1.109)$$

$$\frac{d}{dx} \int dx' \delta(x - x') f(x') = \frac{df(x)}{dx} \quad (1.110)$$

- Entwicklung in der $|x\rangle$ - Basis

$$|f\rangle = \int_a^b dx' f(x')|x'\rangle \rightarrow \langle x|f\rangle = f(x) \quad (1.111)$$

- die $|f\rangle$ bilden einen Funktionenraum
- lineare Operatoren wirken auf die Funktionen im Funktionenraum

$$A|f\rangle = |f'\rangle \quad (1.112)$$

Analogie: Funktion $\hat{=}$ Vektor, Operator $\hat{=}$ Matrix

- der zu A adjungierte Operator ist wieder definiert durch

$$A|f\rangle = |Af\rangle = |f'\rangle \quad (1.113)$$

$$\leftrightarrow \langle f'| = \langle Af| = \langle f|A^\dagger \quad (1.114)$$

$$\begin{aligned} \text{bzw. } \langle g|f'\rangle &= \langle g|Af\rangle = \langle g|AF\rangle = \int_a^b dx g^*(x)Af(x) & (1.115) \\ &= \langle f'|g\rangle^* = \langle f|A^\dagger|g\rangle^* = \langle f|A^\dagger g\rangle^* = \langle A^\dagger g|f\rangle \\ &= \int_a^b dx [A^\dagger g(x)]^* f(x) \end{aligned}$$

A ist hermitesch, wenn

$$\langle g|Af\rangle = \langle Ag|f\rangle \quad (1.116)$$

für alle f und g

- Beispiel: Ableitungsoperator

$$D|f\rangle = \left| \frac{df}{dx} \right\rangle \quad (1.117)$$

Matrizelemente von D in der $|x\rangle$ - Basis

$$\langle x|D|f\rangle = \langle x| \frac{df}{dx} \rangle = \frac{df}{dx}(x) \quad (1.118)$$

$$\int dx' \langle x|D|x'\rangle \langle x'|f\rangle = \int dx' \overbrace{\langle x|D|x'\rangle}^{\delta'(x-x')} f(x') = \frac{df}{dx}(x) \quad (1.119)$$

$$\Rightarrow \langle x|D|x'\rangle = D_{xx'} = \delta'(x-x') \quad (1.120)$$

in der $|x\rangle$ - Basis gilt

$$D_{x'x}^* = D_{x'x} = \delta'(x'-x) = -\delta'(x-x') = -D_{xx'} \quad (1.121)$$

d.h. für den Operator $K = -iD$ gilt $K_{xx'} = K_{x'x}^*$. Das ist aber noch nicht hinreichend dafür, dass K hermitesch ist

$$\langle g|Kf\rangle \stackrel{?}{=} \langle Kg|f\rangle = \langle f|Kg\rangle^* \quad (1.122)$$

$$\int_a^b dx \int_a^b dx' \langle g|x \rangle \overbrace{\langle x|K|x' \rangle}^{=-i\delta'(x-x')} \langle x'|f \rangle \stackrel{?}{=} \int_a^b dx \int_a^b dx' \langle f|x \rangle^* \langle x|K|x' \rangle^* \langle x'|g \rangle^* \quad (1.123)$$

$$\int_a^b dx g^*(x) \left[-i \frac{df}{dx} \right] \stackrel{?}{=} \int_a^b dx f(x) \left[i \frac{dg^*(x)}{dx} \right] \quad (1.124)$$

$$-if(x)g^*(x)|_a^b + i \int_a^b dx \frac{dg^*(x)}{dx} f(x) = i \int_a^b dx f(x) \frac{dg^*(x)}{dx} \quad (1.125)$$

K ist nur dann hermitesch, wenn der Oberflächenterm verschwindet:

$$f(x)g^*(x)|_a^b \stackrel{!}{=} 0 \quad (1.126)$$

d.h. K ist hermitesch im Raum der Funktionen, die Gleichung (1.126) erfüllen

- Eigenwertproblem für K

$$K|k \rangle = k|k \rangle \quad (1.127)$$

$$\langle x|K|k \rangle = k \langle x|k \rangle \quad (1.128)$$

$$\int dx \overbrace{\langle x|K|x' \rangle}^{=-i\delta'(x-x') \equiv \psi_k(x')} \overbrace{\langle x'|k \rangle}^{\equiv \psi_k(x')} = k \psi_k(x) \quad (1.129)$$

$$-i \frac{d}{dx} \psi_k(x) = k \psi_k(x) \quad (1.130)$$

$$\text{Lösung: } \psi_k(x) = \alpha e^{ikx}, \quad k \in \mathbb{R} \quad (1.131)$$

$$\text{Normierung: } |k \rangle \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \quad (1.132)$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \langle k|k' \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle k|x \rangle \langle x|k' \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi} \int dx \exp(i[k' - k]x) = \delta(k - k') \end{aligned} \quad (1.133)$$

Herleitung durch doppelte Fourier - Transformation

$$\begin{aligned} f(k) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx f(x) e^{-ikx} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx e^{-ikx} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk' f(k') e^{-ik'x} \\ &= \int dk' f(k') \overbrace{\frac{1}{2\pi} \int dx \exp[i(k' - k)x]}^{\delta(k-k')} \stackrel{!}{=} f(k) \end{aligned} \quad (1.134)$$

- in der Quantenmechanik spielt der **Hilbertraum** eine tragende Rolle. Formale Definition:

– linearer Vektorraum (Dimension endlich oder ∞)

- ein Skalarprodukt ist definiert (dieses induziert eine Norm)
- der Raum ist vollständig
 - * jede Cauchy - Folge von Elementen des Raumes konvergiert zu einem Element des Raumes
 - * Cauchy - Folge: Folge $\{S_n\}$, so dass für jedes $\epsilon > 0$ ein Index $N(\epsilon)$ existiert, so dass $|S_n - S_m| < \epsilon$ für $n, m > N(\epsilon)$

Beispiel: L^2 , Raum der quadratintegrierbaren Funktionen: $\langle f|f \rangle < \infty$

- physikalischer Hilbertraum: der Raum der Funktionen (oder Vektoren), die
 - auf 1 normiert werden können ("eigentliche Vektoren") oder
 - auf die δ - Funktion normiert werden können ("uneigentliche Vektoren"). Diese Normierung ist für $\psi_k(x)$ nur möglich, wenn k reell ist
 - betrachte nur reelle k
 - für reelles k kann Gleichung (1.126) erfüllt werden → K ist hermitesch
- Übergang $|x\rangle \rightarrow |k\rangle$ - Basis ist Fourier - Transformation

$$f(k) = \langle k|f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle k|x \rangle \langle x|f \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx e^{-ikx} f(x) \quad (1.135)$$

$$f(x) = \langle x|f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dk \langle x|k \rangle \langle k|f \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk e^{ikx} f(k) \quad (1.136)$$

- für den Operator $K = -iD$ gilt in der $|x\rangle$ - Basis und $|k\rangle$ - Basis:

$$K|f\rangle_x = -i \left| \frac{df}{dx} \right\rangle \quad K|f\rangle_k = |kf\rangle_k \quad (1.137)$$

letzteres folgt aus

$$K|f\rangle_k = K \int dk f(k) |k\rangle = \int dk f(k) K|k\rangle = \int dk f(k) k |k\rangle = |kf\rangle_k \quad (1.138)$$

- analog zu K in der $|k\rangle$ - Basis gibt es einen Operator X , der in der $|x\rangle$ - Basis diagonal ist:

$$X|x\rangle = x|x\rangle \quad (1.139)$$

d.h. die $|x\rangle$ sind die Eigenkets von X mit Eigenwert x , dann gilt:

$$X|f\rangle_x = |xf\rangle_x \quad (1.140)$$

Wirkung von X in der $|k\rangle$ - Basis

$$X|f\rangle_k = X \int dk f(k) |k\rangle = X \int dk f(k) \int dx |x\rangle \langle x|k\rangle \quad (1.141)$$

$$\begin{aligned} &= \int dk f(k) \int dx X|x\rangle \psi_k(x) = \int dk f(k) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx \underbrace{e^{-ikx}}_{=-i \frac{d}{dk} e^{ikx}} |x\rangle \\ &= \int dk f(k) \left(-i \frac{d}{dk} \right) \overbrace{\int dx |x\rangle \langle x|}^{=I} |k\rangle = \int dk f(k) \left(-i \frac{d}{dk} \right) |k\rangle \\ &= \int dk \left(i \frac{d}{dk} \right) |k\rangle = i \left| \frac{df}{dk} \right\rangle_k \end{aligned} \quad (1.142)$$

(dabei wurde im vorletzten Schritt eine partielle Integration angewendet und berücksichtigt, dass Oberflächenterme verschwinden)

→ X in $|x\rangle$ - Basis und K in $|k\rangle$ - Basis haben ähnliche Wirkung

- Kommutator

$$[X, K]|f\rangle = (XK - KX)|f\rangle_x = -ix \left| \frac{df}{dx} \right\rangle + i \left| \frac{d}{dx}[xf] \right\rangle \quad (1.143)$$

$$= -ix \left| \frac{df}{dx} \right\rangle + i|f\rangle + i \left| x \frac{df}{dx} \right\rangle = i|f\rangle$$

$$\Rightarrow [X, K] = iI \quad (1.144)$$

die Operatoren X und K sind komplementäre Operatoren

1.3 Die Postulate der Quantenmechanik

1.3.1 Die Postulate

- wir "definieren" die nichtrelativistische Quantenmechanik durch vier Postulate
- zunächst für einen Freiheitsgrad in einer Dimension

Klassische Mechanik		Quantenmechanik
Der Zustand eines Teilchens ist beschrieben durch Ort $x(t)$ und Impuls $p(t)$	I.	Der Zustand eines Teilchens ist beschrieben durch einen Vektor $ \psi(t)\rangle$ in einem Hilbertraum
Jede dynamische Variable ω ist die Funktion von x und p : $\omega = \omega(x, p)$	II.	Die unabhängigen klassischen Variablen x und p werden ersetzt durch hermitesche Operatoren X und P mit Matrixelementen $\langle x X x'\rangle = x\delta(x-x')$ und $\langle x P x'\rangle = -i\hbar\delta'(x-x')$. Die abhängigen klassischen Variablen $\omega(x, p)$ werden ersetzt durch hermitesche Operatoren $\Omega(X, P)$ mit Eigenwerten und Eigenvektoren gemäß $\Omega \omega\rangle = \omega \omega\rangle$
Wenn das Teilchen in einem Zustand ist, der durch x und p gegeben ist, ergibt die Messung von ω den Wert $\omega(x, p)$. Der Zustand des Teilchens bleibt unverändert.	III.	Wenn das Teilchen in einem Zustand $ \psi\rangle$ ist, ergibt die Messung der Größe, die dem Operator Ω entspricht, einen der Eigenwerte von Ω mit Wahrscheinlichkeit $P(\omega) \propto \langle\omega \psi\rangle ^2$. Der Zustand des Teilchens ändert sich infolge der Messung von $ \psi\rangle$ zu $ \omega\rangle$
Die zeitliche Änderung der Variablen x und p ist gegeben durch die Hamilton - Gleichungen $\dot{x} = \partial\mathfrak{H}/(\partial p)$, $\dot{p} = -\partial\mathfrak{H}/(\partial x)$. \mathfrak{H} ist die klassische Hamiltonfunktion	IV.	Der Zustandsvektor $ \psi(t)\rangle$ entwickelt sich gemäß der Schrödingergleichung $i\hbar\partial/(\partial t) \psi(t)\rangle = H \psi(t)\rangle$. $H(X, P)$ ist der quantenmechanische Hamiltonoperator

1.3.2 Diskussion der Postulate I - III

- wenn in der klassischen Mechanik ein Zustand (x, p) gegeben ist, wird in einem Experiment für die Variable ω der Wert $\omega(x, p)$ gemessen. Wenn in der Quantenmechanik ein Zustand durch $|\psi\rangle$ gegeben ist, sind für die Messung der Variablen, die ω entspricht, folgende Schritte nötig:

1. Konstruktion des entsprechenden quantenmechanischen Operators Ω nach Postulat IV.
2. Finden der Eigenwerte ω_i und der orthonormalen Eigenvektoren $|\omega_i\rangle$ von Ω
3. Entwicklung von $|\psi\rangle$ in dieser Basis

$$|\psi\rangle = \sum_i |\omega_i\rangle \langle\omega_i|\psi\rangle \quad (1.145)$$

4. die Wahrscheinlichkeit, im Experiment einen Wert ω zu messen, ist:

$$P(\omega) \propto |\langle \omega | \psi \rangle|^2 \quad (1.146)$$

ausgedrückt durch den Projektionsoperator $\mathbb{P}_\omega = |\omega\rangle\langle\omega|$:

$$\begin{aligned} P(\omega) &\propto \langle \psi | \omega \rangle \langle \omega | \psi \rangle = \langle \psi | \mathbb{P}_\omega | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \mathbb{P}_\omega \mathbb{P}_\omega | \psi \rangle = \langle \mathbb{P}_\omega \psi | \mathbb{P}_\omega \psi \rangle \end{aligned} \quad (1.147)$$

d.h. $|\psi\rangle$ wird auf $|\omega\rangle$ projiziert

- das einzigmögliche Ergebnis einer Messung von Ω ist einer der Eigenwerte von Ω . Quantenmechanik sagt nur die Wahrscheinlichkeit voraus, einen dieser Eigenwerte zu messen
- die statistischen Vorhersagen der Quantenmechanik kann man experimentell testen durch Mittelung über ein Ensemble von Teilchen im selben Zustand $|\psi\rangle$
- $P(\omega) \propto |\langle \omega | \psi \rangle|^2$ ist die relative Wahrscheinlichkeit. Absolute Wahrscheinlichkeit erhält man durch Normierung:

$$P(\omega_i) = \frac{|\langle \omega_i | \psi \rangle|^2}{\sum_j |\langle \omega_j | \psi \rangle|^2} = \frac{|\langle \omega_i | \psi \rangle|^2}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (1.148)$$

falls $|\psi\rangle$ normierbar ist, als für eigentliche kets (uneigentliche kets später)
 $\rightarrow |\psi\rangle$ und $\alpha|\psi\rangle$ sind physikalisch äquivalent $\hat{=}$ "Strahl" oder Richtung im Hilbertraum

- falls $|\psi\rangle$ ein Eigenzustand $|\omega_i\rangle$ ist, ergibt die Messung von Ω mit Wahrscheinlichkeit 1 den Wert ω_i
- für einen anderen Operator Λ gilt analog:
 - Finden von Eigenwerten λ_i und Eigenvektoren $|\lambda_i\rangle$
 - relative Wahrscheinlichkeit für λ_i ist $|\langle \lambda_i | \psi \rangle|^2$
 $\rightarrow |\psi\rangle$ enthält die statistische Vorhersage für alle Observablen
 - der **Erwartungswert** des Operators Ω in einem (normierten) Zustand $|\psi\rangle$ ist definiert in Analogie zum Mittelwert in der Statistik:

$$\begin{aligned} \langle \Omega \rangle &= \sum_i P(\omega_i) \omega_i = \sum_i |\langle \omega_i | \psi \rangle|^2 \omega_i = \sum_i \langle \psi | \omega_i \rangle \langle \omega_i | \psi \rangle \quad (1.149) \\ &= \sum_i \langle \psi | \Omega | \omega_i \rangle \langle \omega_i | \psi \rangle = \langle \psi | \Omega | \psi \rangle \end{aligned}$$

- * dazu muss man nur $|\psi\rangle$ kennen, die Eigenvektoren und -werte von Ω sind nicht nötig
- * falls $|\psi\rangle$ ein Eigenzustand von Ω ist, d.h. $\Omega|\psi\rangle = \omega|\psi\rangle$, gilt

$$\langle \Omega \rangle = \omega \quad (1.150)$$

- * der Erwartungswert entspricht einer Mittelung über ein Ensemble von vielen Teilchen im selben Zustand $|\psi\rangle$. Für ein einzelnes Teilchen wird man immer einen der Eigenwerte von Ω messen

* im Allgemeinen ist $\langle \Omega \rangle$ nicht gleich einem der Eigenwerte

– die **Unschärfe** von Ω entspricht der Standardabweichung in der Statistik:

$$\Delta\Omega = \sqrt{\langle (\Omega - \langle \Omega \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle \psi | (\Omega - \langle \Omega \rangle)^2 | \psi \rangle} \quad (1.151)$$

Beispiel: wenn für ein Teilchen $\langle X \rangle = a$ und $\Delta X = b$, ist das Teilchen in der Nähe von a lokalisiert, mit einer Streuung von der Größenordnung b .

1.3.3 Komplikationen

1. die Vorschrift $\Omega(X, P) = \omega(x \rightarrow X, p \rightarrow P)$ ist nicht eindeutig, da X und P nicht kommutieren

Beispiel: $\omega = xp \rightarrow \Omega = XP$ oder $\Omega = PX$? Antwort für diesen Fall: Symmetrisieren, d.h.

$$\Omega = \frac{1}{2}(XP + PX) \quad (1.152)$$

dadurch wird Ω auch hermitesch

allgemeiner Fall: Experiment muss entscheiden (bzw. Pfadintegral - Formalismus)

2. der Operator Ω kann entartet sein

Beispiel: $\omega_1 = \omega_2 = \omega$, was ist die Wahrscheinlichkeit $P(\omega)$?

- sei \mathbb{V}_ω der zweidimensionale Eigenraum zum Eigenwert ω mit Eigenbasis $|\omega, 1\rangle, |\omega, 2\rangle$
- wir nehmen an, dass ω_1 und ω_2 verschieden, aber infinitesimal benachbart sind

$$\begin{aligned} P(\omega) &= P(\omega_1 \text{ oder } \omega_2) = |\langle \omega, 1 | \psi \rangle|^2 + |\langle \omega, 2 | \psi \rangle|^2 \quad (1.153) \\ &= \langle \psi | \omega, 1 \rangle \langle \omega, 1 | \psi \rangle + \langle \psi | \omega, 2 \rangle \langle \omega, 2 | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | (|\omega, 1\rangle \langle \omega, 1| + |\omega, 2\rangle \langle \omega, 2|) | \psi \rangle \end{aligned}$$

$$\Rightarrow P(\omega) = \langle \psi | \mathbb{P}_\omega | \psi \rangle \quad (1.154)$$

→ wir können nun Postulat III durch

$$P(\omega) \propto \langle \psi | \mathbb{P}_\omega | \psi \rangle \quad (1.155)$$

ersetzen, wobei \mathbb{P}_ω der Projektionsoperator auf den zu ω gehörigen Eigenraum ist

3. das Spektrum von Ω kann kontinuierlich sein. In diesem Fall ist die Entwicklung von $|\psi\rangle$ in der $|\Omega$ - Basis:

$$|\psi\rangle = \int d\omega |\omega\rangle \langle \omega | \psi \rangle \quad (1.156)$$

- $\psi(\omega) = \langle \omega | \psi \rangle$ heißt **Wellenfunktion** im Ω - Raum
- $\psi(\omega)$ ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude, bei der Messung von Ω den Eigenwert ω zu finden
- die Wahrscheinlichkeitsdichte des Eigenwertes ω ist

$$P(\omega) = |\langle \omega | \psi \rangle|^2 = |\psi(\omega)|^2 \quad (1.157)$$

d.h. $P(\omega)d\omega$ ist die Wahrscheinlichkeit, einen Wert im Intervall $]\omega, \omega + d\omega[$ zu finden

- für normierbare $|\psi\rangle$:

$$\begin{aligned} \int d\omega P(\omega) &= \int d\omega |\langle\omega|\psi\rangle|^2 = \int d\omega \langle\psi|\omega\rangle\langle\omega|\psi\rangle & (1.158) \\ &= \langle\psi|I|\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = 1 \end{aligned}$$

für uneigentliche Kets ist

$$\langle\psi|\psi\rangle = 0 \quad (1.159)$$

→ wir interpretieren $P(\omega)$ als relative Wahrscheinlichkeitsdichte

Beispiel: Spektrum des Ortsoperators X

- $|\psi(x)|^2$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte, das Teilchen am Ort x zu finden (siehe 1.1.2.5)
- für Teilchen mit festem Impuls $p = \hbar k$:

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{ipx}{\hbar}\right) \text{ - ebene Welle} \quad (1.160)$$

$$\rightarrow |\psi_p(x)|^2 = \frac{1}{2\pi} \quad (1.161)$$

d.h. die relative Wahrscheinlichkeitsdichte ist konstant im gesamten Raum

→ die absolute Wahrscheinlichkeit, das Teilchen in einem endlichen Volumen zu finden, ist Null. Das ist unphysikalisch, da wir das Teilchen ja irgendwo messen. Statt ebenen Wellen sollten wir benutzen:

$$\psi_p(x) = \begin{cases} \approx \exp\left[\frac{ip_0x}{\hbar}\right] & \text{in einem großen Volumen} \\ \rightarrow 0 & \text{für } x \rightarrow \infty \end{cases} \quad (1.162)$$

→ Fouriertransformation hat ein scharfes Maximum bei $p = p_0$

→ Messung von P ergibt praktisch immer $p \approx p_0$

trotzdem benutzen wir ebene Wellen, da diese mathematisch einfacher zu behandeln sind

- in der klassischen Mechanik reichen zwei Variablen, $x(t)$ und $p(t)$, um den Zustand eines Teilchens zu beschreiben.

In der Quantenmechanik braucht man einen Ket $|\psi\rangle$ mit unendlich vielen Komponenten. Dieser enthält die relativen Wahrscheinlichkeiten für die Messung aller Operatoren, z.B.

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle \text{ für die Messung von } X \quad (1.163)$$

$$\psi(p) = \langle p|\psi\rangle \text{ für die Messung von } P \quad (1.164)$$

$$\psi(\omega) = \langle\omega|\psi\rangle \text{ für die Messung von } \Omega \quad (1.165)$$

4. der quantenmechanische Operator Ω hat keine klassische Entsprechung

Beispiel: Spin

Postulate sagen uns nicht, wie der quantenmechanische Operator aussehen muss

→ Intuition, semiklassische Analogie, Ausprobieren, ...

letztendlich entscheidet immer das Experiment

1.3.4 Kollaps des Zustandsvektors

- in der klassischen Mechanik gibt es das Konzept der **”idealen Messung”**: der Zustand des Teilchens wird durch die Messung nicht verändert
- in der Quantenmechanik entspricht eine ideale Messung dem Postulat III: vor der Messung ist das Teilchen in einem beliebigen Zustand $|\psi\rangle$ (Superposition von Eigenzuständen):

$$|\psi\rangle = \sum_i |\omega_i\rangle \langle \omega_i | \psi \rangle \quad (1.166)$$

nach der Messung ist es in einem der Eigenzustände $|\omega\rangle$ des Operators Ω : **”Kollaps des Zustandsvektors”**

- Beispiel: ein Teilchen sei in einem Impuls - Eigenzustand, also $|\psi\rangle = |p\rangle$
 1. Messung des Impulses durch Compton - Streuung

$$\Delta p_\gamma = p_\gamma - p'_\gamma \quad (1.167)$$

durch Messung von p_γ und p'_γ können wir p und $p' = p - \Delta p_\gamma$ bestimmen (Energie- und Impulserhaltung in einer Dimension)
ideale Messung entspricht dem Grenzwert $\Delta p_\gamma \rightarrow 0$, d.h. $p' = p$
→ ideale Messung des Impulses ändert den Impuls - Eigenzustand nicht

2. nun Messung der Position → ergibt einen der Eigenzustände $|x\rangle$. Entwicklung von $|x\rangle$ in der Impulsraumbasis:

$$|x\rangle = \int dp |p\rangle \langle p|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dp |p\rangle \exp\left(-\frac{ipx}{\hbar}\right) \quad (1.168)$$

→ alle kets $|p\rangle$ tragen bei, Teilchen ist nicht mehr in einem Impuls - Eigenzustand

→ selbst eine ideale Messung ändert den Zustand

Fazit: eine ideale Messung von Ω in der Quantenmechanik lässt nur die Eigenzustände von Ω unverändert

- Effekt einer Messung von Ω mit Ergebnis ω :

$$|\psi\rangle \rightarrow \frac{\mathbb{P}_\omega}{\sqrt{\langle \mathbb{P}_\omega \psi | \mathbb{P}_\omega \psi \rangle}} \quad (1.169)$$

\mathbb{P}_ω ist der Projektionsoperator auf den Eigenraum \mathbb{V}_ω

1.3.5 Kompatible und inkompatible Variablen

- bisher: ein Operator Ω
Was passiert, wenn man zwei Variablen (Operatoren) Ω und Λ messen will?
- Zustand vor der Messung: $|\psi\rangle$
Zustand nach der Messung von Ω : $|\omega\rangle$
Zustand nach der Messung von Λ : $|\lambda\rangle$ (unmittelbar nach der Messung von Ω)
- im Allgemeinen ist $|\omega\rangle$ kein Eigenzustand von $\Lambda \rightarrow |\lambda\rangle \neq |\omega\rangle$

- falls ω jedoch ein Eigenzustand von Λ ist, ändert die Messung von Λ den Zustand nicht mehr
 → gemeinsamer Eigenzustand $|\omega\lambda\rangle$
 dann gilt:

$$\Omega|\omega\lambda\rangle = \omega|\omega\lambda\rangle \quad (1.170)$$

$$\Lambda|\omega\lambda\rangle = \lambda|\omega\lambda\rangle \quad (1.171)$$

$$\rightarrow (\Omega\Lambda - \Lambda\Omega)|\omega\lambda\rangle = [\Omega, \Lambda]|\omega\lambda\rangle = 0 \quad (1.172)$$

- es gibt drei Fälle:

1. kompatible Operatoren

$$[\Omega, \Lambda] = 0 \quad (1.173)$$

→ wir können eine vollständige Basis von gemeinsamen Eigenzuständen $|\omega\lambda\rangle$ finden

2. inkompatible Operatoren: $[\Omega, \Lambda]$ ist ein Operator, der keinen Eigenwert = Null hat

→ es gibt keinen gemeinsamen Eigenzustand von Ω und Λ . Beispiel:

$$[X, P] = i\hbar I \quad (1.174)$$

(siehe 1.1.2.7 mit $P = \hbar K$)

→ X und P haben keine gemeinsamen Eigenzustände

3. $[\Omega, \Lambda] \neq 0$, aber mindestens ein Eigenwert = Null

→ man kann einen oder mehrere gemeinsame Eigenzustände von Ω und Λ finden, aber keine vollständige Basis

1.3.6 Schrödinger - Gleichung

zur Erinnerung

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad (1.175)$$

- zeitabhängige Schrödingergleichung

1.3.6.1 Konstruktion des Hamilton - Operators

- Beispiel 1: harmonischer Oszillator in einer Dimension

$$\mathfrak{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \rightarrow H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2 \quad (1.176)$$

- Beispiel 2: harmonischer Oszillator in drei Dimensionen

$$H = \frac{1}{2m} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{1}{2}m\omega^2 (X^2 + Y^2 + Z^2) \quad (1.177)$$

dies funktioniert für alle Probleme mit klassischen Analogien; bei Problemen mit Spin (keine klassische Analogie): improvisieren (später)

1.3.6.2 Allgemeine Lösungsmethode

- wir nehmen zunächst an, dass H nicht explizit von t abhängt
- wir betrachten zuerst die Eigenwertgleichung für H

$$H|E\rangle = E|E\rangle \quad (1.178)$$

- zeitunabhängige Schrödinger - Gleichung.

Wir nehmen an, dass wir diese Gleichung lösen können und alle E und $|E\rangle$ kennen

- die Schrödinger - Gleichung ist eine Differentialgleichung erster Ordnung \rightarrow eine Integrationskonstante z.B. $|\psi(0)\rangle$
- nun führen wir den **Propagator** $U(t)$ ein und schreiben

$$|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle \quad (1.179)$$

- $U(t)$ kann als Funktion der E und $|E\rangle$ ausgedrückt werden: dazu entwickelt man $|\psi(t)\rangle$ in der $|E\rangle$ - Basis:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_E |E\rangle \langle E|\psi(t)\rangle = \sum_E a_E(t)|E\rangle \quad (1.180)$$

nun wird $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H$ auf diese Gleichung angewendet

$$0 = \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \right) |\psi(t)\rangle = \sum_E \overbrace{(i\hbar \dot{a}_E - a_E E)}^{\stackrel{!}{=}0, \text{kets lin. unabh.}} |E\rangle \quad (1.181)$$

$$\rightarrow \dot{a}_E = -\frac{iE}{\hbar} a_E \quad (1.182)$$

$$\rightarrow a_E(t) = a_E(0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) \quad (1.183)$$

$$\langle E|\psi(t)\rangle = \langle E|\psi(0)\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) \quad (1.184)$$

$$\rightarrow |\psi(t)\rangle = \sum_E |E\rangle \langle E|\psi(0)\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) \quad (1.185)$$

$$= \left(\sum_E |E\rangle \langle E| \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) \right) |\psi(0)\rangle$$

$$\rightarrow U(t) = \sum_E |E\rangle \langle E| \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) \quad (1.186)$$

- die Zustände

$$|E(t)\rangle = |E\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) \quad (1.187)$$

heißen **stationäre Zustände**, denn die Wahrscheinlichkeitsdichte für einen beliebigen Operator Ω ist in solch einem Zustand zeitunabhängig:

$$\begin{aligned} P(\omega, t) &= |\langle \omega|E(t)\rangle|^2 = \left| \langle \omega|E\rangle \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E t\right) \right|^2 \\ &= |\langle \omega|E\rangle|^2 = P(\omega, 0) \end{aligned} \quad (1.188)$$

- $U(t)$ kann man auch als

$$U(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right) \quad (1.189)$$

schreiben

- $U(t)$ ist ein unitärer Operator: $U^\dagger U = I$
 $|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle$ entspricht einer "Rotation" im Hilbertraum, denn die Norm ändert sich nicht

$$\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \langle\psi(0)|U^\dagger U|\psi(0)\rangle = \langle\psi(0)|\psi(0)\rangle \quad (1.190)$$

1.3.6.3 Wahl der Basis

- Schrödinger - Gleichung kann in beliebiger Basis gelöst werden, aber es gibt meist eine Basis, in der die Lösung am einfachsten ist
- wegen $H = H(X, P)$ wählt man oft (aber nicht immer) die X - oder P - Basis, da dann einer der Operatoren diagonal ist
- die Ergebnisse lassen sich oft in der X - Basis am einfachsten interpretieren, da wir im Ortsraum leben. In der X - Basis und mit $H = T + V$ (T : kinetische Energie, V : potentielle Energie) ist die Schrödinger - Gleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x, t) = \left(-\frac{\hbar}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right)\psi(x, t) \quad (1.191)$$

- Beispiel, in dem die P - Basis am einfachsten ist

$$H = \frac{P^2}{2m} + fX \text{ - konstante Kraft in } X \text{ - Richtung} \quad (1.192)$$

zeitunabhängige Schrödinger - Gleichung in der X - bzw. P - Basis:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} - fX\right)\psi_E(x) = E\psi_E(x) \quad (1.193)$$

$$\left(\frac{P^2}{2m} - i\hbar f\frac{d}{dp}\right)\psi_E(p) = E\psi_E(p) \quad (1.194)$$

1.3.6.4 "Herleitung" der Schrödinger - Gleichung

- Schrödinger - Gleichung kann nicht formal hergeleitet werden ("neue Physik"), aber es gibt plausible Argumente
- Wellengleichung der Elektrodynamik (ohne Quellen) für die Komponenten des Viererpotentials $(A^\mu) = (\Phi, \vec{A})$

$$\left(\vec{\nabla}^2 - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\psi(x, t) = 0 \quad (1.195)$$

Lösung

$$\psi(x, t) = \int d^3k A(\vec{k})\exp\left(i[\vec{k}\vec{x} - \omega t]\right) \quad (1.196)$$

$$\text{mit } 0 = -k^2 + \frac{\omega^2}{c^2}$$

- Ableitungen nach \vec{x} und t wirken auf ψ wie folgt

$$\frac{\partial}{\partial x_n} \rightarrow ik_n \quad \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow -i\omega \quad (1.197)$$

für Photonen (Ruhemasse = 0) gilt $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ und $E = \hbar\omega$, daher

$$\vec{p} \rightarrow -i\hbar\vec{\nabla} \quad E \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \text{ - Ersetzungsregeln} \quad (1.198)$$

- für Photonen ist $E^2 = p^2c^2$, für massive Teilchen gilt aber

$$E^2 = m^2c^4 + p^2c^2, \text{ also } \frac{E^2}{c^2} - p^2 = m^2c^2 \quad (1.199)$$

damit wird aus Gleichung (1.195):

$$\left(\vec{\nabla}^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \psi(x, t) = \frac{m^2c^2}{\hbar^2} \psi(x, t) \text{ - Klein-Gordon-Gleichung} \quad (1.200)$$

diese Gleichung beschreibt freie relativistische Teilchen mit Spin = 0. Lösung hat wieder die Form von Gleichung (1.196) mit

$$(\hbar\omega)^2 = (mc^2)^2 = (\hbar kc)^2 \quad (1.201)$$

- freie Schrödinger - Gleichung (ohne Potential V) folgt als nichtrelativistischer Grenzfall der Klein - Gordon - Gleichung
- andere Möglichkeit der "Herleitung":
ein nichtrelativistisches Teilchen bewegt sich in einem Potential $V(\vec{x})$, dann gilt für Energie und Impuls \vec{p}

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{x}) \quad (1.202)$$

mit den Ersetzungsregeln für Energie und Impuls folgt

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{x}) \right) \psi(x, t) \quad (1.203)$$

das ist die Schrödinger - Gleichung im Ortsraum. In Operatoren - Schreibweise:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \left(\frac{P^2}{2m} + V(X) \right) |\psi(t)\rangle = H|\psi(t)\rangle \quad (1.204)$$

1.3.7 Kontinuitätsgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte

- die quantenmechanische Wahrscheinlichkeitsdichte (in drei Dimensionen) ist

$$|\psi(\vec{x}, t)|^2 \equiv \rho(\vec{x}, t) \quad (1.205)$$

Wie ändert sich ρ mit der Zeit?

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} |\psi|^2 = \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) = \dot{\psi}^* \psi + \psi^* \dot{\psi} \quad (1.206)$$

Schrödinger - Gleichung im Ortsraum mit $H = T + V$ (V ist reell, sonst wäre H nicht hermitesch)

$$i\hbar\dot{\psi} = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi + V\psi \quad (1.207)$$

$$-i\hbar\dot{\psi}^* = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi^* + V\psi^* \quad (1.208)$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \dot{\psi}^*\psi + \psi^*\dot{\psi} &= \frac{\hbar}{2mi} \left[(\vec{\nabla}^2\psi^*)\psi - \psi^*\vec{\nabla}^2\psi \right] \quad (1.209) \\ &= \frac{\hbar}{2im} \vec{\nabla} \left[(\vec{\nabla}\psi^*)\psi - \psi^*\vec{\nabla}\psi \right] \end{aligned}$$

nun definiere

$$\vec{J}(\vec{x}, t) = \frac{\hbar}{2im} \left[\psi^*\vec{\nabla}\psi - (\vec{\nabla}\psi^*)\psi \right] \quad (1.210)$$

damit folgt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial\rho(\vec{x}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla}\vec{J}(\vec{x}, t) = 0 \quad (1.211)$$

d.h. \vec{J} kann als Wahrscheinlichkeitsstromdichte interpretiert werden

- die Norm von ψ ist konstant:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle\psi|\psi\rangle &= \frac{d}{dt} \int d^3x |\psi|^2 = \frac{d}{dt} \int d^3x \rho(\vec{x}, t) \quad (1.212) \\ &= \int d^3x \dot{\rho}(\vec{x}, t) = - \int d^3x \vec{\nabla}\vec{J} = - \oint d\vec{\sigma} \vec{J} = 0 \end{aligned}$$

im vorletzten Schritt wurde der Gaußsche Satz verwendet. Im letzten Schritt wurde berücksichtigt, dass für normierbare ψ \vec{J} schnell genug abfällt

1.3.8 Heisenbergsche Unschärferelation

- Erinnerung

- in der klassischen Mechanik ist ein Teilchen durch $x(t)$ und $p(t)$ beschrieben, und jede dynamische Variable $\omega(x, p)$ kann im Prinzip beliebig genau gemessen werden
- in der Quantenmechanik ist ein Teilchen durch einen Zustandsvektor $|\psi\rangle$ im Hilbertraum beschrieben, und Quantenmechanik macht statistische Aussagen über die Messung eines Operators Ω in diesem Zustand, z.B.

$$\langle\Omega\rangle = \langle\psi|\Omega|\psi\rangle - \text{Erwartungswert} \quad (1.213)$$

$$\Delta\Omega = \sqrt{\langle\psi|(\Omega - \langle\Omega\rangle)^2|\psi\rangle} - \text{Unschärfe} \quad (1.214)$$

- wenn $|\psi\rangle = |\omega\rangle$ (Eigenzustand des Operators Ω), ist $\langle\Omega\rangle = \omega$ und $\Delta\Omega = 0$
- wenn wir zwei hermitesche Operatoren Ω und Λ für einen beliebigen Zustand messen, haben diese Unschärfen $\Delta\Omega$ und $\Delta\Lambda$, für welche gilt:

$$(\Delta\Omega)^2(\Delta\Lambda)^2 \geq \frac{1}{4}\langle\psi|i[\Omega, \Lambda]|\psi\rangle^2 \quad (1.215)$$

d.h. wenn zwei Operatoren nicht kommutieren, können wir sie nicht gleichzeitig beliebig genau messen

- Bemerkungen

- wenn Ω und Λ hermitesch sind, ist $i[\Omega, \Lambda]$ hermitesch, denn $[\Omega, \Lambda]$ ist antihermitesch:

$$[\Omega, \Lambda]^\dagger = (\Omega\Lambda - \Lambda\Omega)^\dagger = \Lambda\Omega - \Omega\Lambda = -[\Omega, \Lambda] \quad (1.216)$$

- die Unschärferelation hängt im Allgemeinen vom Zustand $|\psi\rangle$ ab
- für komplementäre Operatoren gilt

$$[\Omega, \Lambda] = i\hbar I, \text{ z.B. } X \text{ und } P \quad (1.217)$$

in diesem Fall gilt unabhängig vom Zustand $|\psi\rangle$

$$\Delta\Omega\Delta\Lambda \geq \frac{\hbar}{2}, \text{ insbesondere } \Delta X\Delta P \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.218)$$

- die Unschärferelation wird minimiert (d.h. aus \geq wird $=$) für Zustände $|\psi\rangle$, für die gilt:

$$(\Omega - \langle\Omega\rangle)|\psi\rangle = c(\Lambda - \langle\Lambda\rangle)|\psi\rangle \quad (1.219)$$

- Unschärferelation für Energie und Zeit

$$\Delta E\Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.220)$$

- dies folgt nicht aus Gleichung (1.195), denn die Zeit ist keine dynamische Variable, sondern ein Parameter
- "Herleitung" über Fouriertransformation

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int d\omega g(\omega) e^{-i\omega t} \quad (1.221)$$

$$g(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dt f(t) e^{-i\omega t} \quad (1.222)$$

und die Identifikation $E = \hbar\omega$

- Interpretation: wenn ein System nur für eine endliche Zeit Δt existiert, hat es eine Energieunschärfe ΔE
 → für eine kurze Zeit $\Delta t \approx \hbar/(\Delta E)$ kann der Energieerhaltungssatz verletzt werden

- Beispiel: Reichweite der starken Wechselwirkung (Kraft zwischen Nukleonen)

Modell: zwei Schlittschuhläufer werfen sich mit Schneebällen

- * A wirft am Punkt x_1 einen Schneeball auf B
- * A erfährt einen Rückstoß und ändert seine Bahn
- * B fängt den Schneeball am Punkt x_2 und ändert durch den Stoß auch seine Bahn
- * ein Beobachter, der den Schneeball nicht sehen kann, misst eine abstoßende Kraft zwischen A und B
- * falls A und B den Schneeball nur 10m weit werfen können, ist die Reichweite der Kraft 10m

So ähnlich wechselwirken Elementarteilchen miteinander: Nukleonen tauschen Pionen aus

- * Pionen haben eine Ruheenergie $m_\pi c^2$
- * ein Nukleon kann ein Pion erzeugen (und damit Energieerhaltung verletzen), wenn das Pion innerhalb der Zeit $\Delta t \approx \hbar(m_\pi c^2)$ vom anderen Nukleon absorbiert wird
- * Reichweite der Kraft

$$r = c\Delta t \approx \frac{\hbar}{m_\pi c} \approx 10^{-15} \text{ m} = 1 \text{ Fermi} \quad (1.223)$$

1.3.9 Klassischer Limes und Ehrenfest - Theorem

- wenn Quantenmechanik auf makroskopische Objekte angewendet wird, sollten die Ergebnisse der klassischen Mechanik reproduziert werden
- wir betrachten zuerst die Zeitentwicklung von Erwartungswerten

$$\frac{d}{dt}\langle\Omega\rangle = \frac{d}{dt}\langle\psi|\Omega|\psi\rangle = \langle\dot{\psi}|\Omega|\psi\rangle + \langle\psi|\dot{\Omega}|\psi\rangle + \langle\psi|\Omega|\dot{\psi}\rangle \quad (1.224)$$

wir nehmen an, dass Ω nicht explizit von t abhängt $\rightarrow \dot{\Omega} = 0$

$$\frac{d}{dt}\langle\Omega\rangle = \langle\dot{\psi}|\Omega|\psi\rangle + \langle\psi|\Omega|\dot{\psi}\rangle \quad (1.225)$$

Schrödingergleichung:

$$|\dot{\psi}\rangle = \frac{1}{i\hbar}H|\psi\rangle \text{ und} \quad (1.226)$$

$$\langle\dot{\psi}| = -\frac{1}{i\hbar}\langle\psi|H \quad (1.227)$$

$$\rightarrow \frac{d}{dt}\langle\Omega\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|\Omega H - H\Omega|\psi\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|[\Omega, H]|\psi\rangle \quad (1.228)$$

$$\frac{d}{dt}\langle\Omega\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|[\Omega, H]|\psi\rangle - \text{Ehrenfest - Theorem} \quad (1.229)$$

hierbei sei die Ähnlichkeit zur klassischen Mechanik beachtet:

$$\frac{d\omega}{dt} = \{\omega, \mathfrak{H}\} \quad (1.230)$$

$$\{\omega, \mathfrak{H}\} = \sum_i \left(\frac{\partial\omega}{\partial q_i} \frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial\omega}{\partial p_i} \frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial q_i} \right) \quad (1.231)$$

- nun betrachten wir $\frac{d}{dt}X$:

$$\frac{d}{dt}\langle X \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [X, H] \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [X, \frac{1}{2m}P^2] \rangle \quad (1.232)$$

$$\begin{aligned} [X, P^2] &= XP^2 - P^2X = (PX + [X, P])P - P(XP - [X, P]) \\ &= [X, P]P + P[X, P] = 2i\hbar P \end{aligned} \quad (1.233)$$

$$\rightarrow \frac{d}{dt}\langle X \rangle = \frac{\langle P \rangle}{2m} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial P} \right\rangle \quad (1.234)$$

Ableitung nach Operatoren ist über Taylorentwicklung definiert

- nun betrachten wir $\frac{d}{dt}P$:

$$\frac{d}{dt}\langle P \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [P, H] \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [P, V(X)] \rangle \quad (1.235)$$

der Kommutator lässt sich am einfachsten in der X - Basis berechnen:

$$P \rightarrow -i\hbar\frac{d}{dx} \text{ und } V(X) \rightarrow V(x) \quad (1.236)$$

$$[P, V]\psi = -i\hbar\frac{d}{dx}(V\psi) + i\hbar V\frac{d\psi}{dx} = -i\hbar\frac{dV}{dx}\psi \quad (1.237)$$

$$\rightarrow [P, V] = -i\hbar\frac{dV}{dx} = -i\hbar\frac{\partial H}{\partial x} \quad (1.238)$$

$$\rightarrow \frac{d}{dt}\langle P \rangle = \left\langle -\frac{\partial H}{\partial X} \right\rangle \quad (1.239)$$

- die Gleichungen für $\langle \dot{X} \rangle$ und $\langle \dot{P} \rangle$ sehen ähnlich aus wie die Hamiltongleichungen der klassischen Mechanik

$$\dot{x} = \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial p} \text{ und } \dot{p} = -\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x} \quad (1.240)$$

In welchem Grenzwert gehen die quantenmechanischen Gleichungen in die klassischen Hamiltongleichungen über?

- wir versuchen, einen "klassischen" Anfangswert zu konstruieren, d.h. Ort und Impuls sind wohldefiniert. Dies ist in der Quantenmechanik unmöglich, denn X und P sind inkompatible Variablen und haben keine gemeinsamen Eigenzustände. Es gibt aber Zustände $|x_0 p_0\rangle$, die näherungsweise Eigenzustände von X und P sind:

$$\langle X \rangle = x_0 \quad \Delta X \approx \Delta \quad (1.241)$$

$$\langle P \rangle = p_0 \quad \Delta P \approx \frac{\hbar}{\Delta} \quad (1.242)$$

wenn die Unschärfe für X und P auf der makroskopischen (klassischen) Skala klein sind, z.B.

$$|x_0 p_0 \Delta\rangle \rightarrow \psi_{x_0, p_0, \Delta}(x) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi\Delta^2}} \exp\left(-\frac{ip_0 x}{\hbar}\right) \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\Delta^2}\right) \quad (1.243)$$

für $\Delta X \approx 10^{-15}\text{m}$ (Größe eines Protons) ist $\Delta P \approx 10^{-14}\text{g cm/s}$
 \rightarrow für klassische Teilchen mit Masse 1g ist $\Delta v \approx 10^{-14}\text{cm/s}$. Solche Unschärfen sind klassisch nicht messbar

- für solch einen Zustand ist die Zeitentwicklung von x_0 und p_0 gegeben durch die klassische Hamiltongleichungen:

$$\dot{x}_0 = \frac{d}{dt}\langle X \rangle = \left\langle \frac{\partial H}{\partial P} \right\rangle \stackrel{?}{\approx} \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{X=x_0, P=p_0} = \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial p_0} \quad (1.244)$$

$$\dot{p}_0 = \frac{d}{dt}\langle P \rangle = \left\langle -\frac{\partial H}{\partial X} \right\rangle \stackrel{?}{\approx} -\left. \frac{\partial H}{\partial X} \right|_{X=x_0, P=p_0} = -\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x_0} \quad (1.245)$$

$$(1.246)$$

falls die beiden Näherungen gerechtfertigt sind. In diesem Fall gilt auch für alle abhängigen Variablen

$$\langle \Omega(X, P) \rangle \approx \Omega(x_0, p_0) = \omega(x_0, p_0) \quad (1.247)$$

d.h. alle Erwartungswerte sind gleich den klassischen Größen
 → klassische Mechanik als Grenzfall der Quantenmechanik, falls die Näherung gerechtfertigt ist

- die Näherung bedeutet, dass wir die Erwartungswerte der Funktionen $\partial H / (\partial P)$ und $-\partial H / (\partial X)$ durch Funktionen der Erwartungswerte x_0 und p_0 ersetzen. Dies ist gerechtfertigt, wenn die Fluktuationen um die Erwartungswerte klein sind. Für unser Beispiel $|x_0 p_0 \Delta\rangle$

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial P} \right\rangle = \left\langle \frac{P}{m} \right\rangle = \frac{\langle P \rangle}{m} = \frac{p_0}{m} = \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial p_0} \rightarrow \text{exakt} \quad (1.248)$$

$$\left\langle -\frac{\partial H}{\partial X} \right\rangle = \left\langle -\frac{dV}{dX} \right\rangle = \langle -V'(X) \rangle \stackrel{?}{\approx} -V'(x_0) = -\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x_0} \quad (1.249)$$

Taylorentwicklung von $-V = F$ in der X - Basis:

$$F(x) = F(x_0) + (x - x_0)F'(x_0) + \frac{1}{2}(x - x_0)^2 F''(x_0) + \dots \quad (1.250)$$

$$\langle F(x) \rangle = F(x_0) + \overbrace{\langle x - x_0 \rangle}^{=0} F'(x_0) + \frac{1}{2} \overbrace{\langle (x - x_0)^2 \rangle}^{=\Delta^2} F''(x_0) + \dots \quad (1.251)$$

d.h. die Näherung ist gut, wenn

$$\Delta^2 |F''(x_0)| \ll |F(x_0)| \quad (1.252)$$

→ die Kraft bzw. das Potential dürfen über die Unschärfe Δ des Zustandes nicht zu stark variieren. Für klassisches Potential und klassische "Zustände" ist diese Forderung erfüllt

1.4 Einfache eindimensionale Probleme

1.4.1 Freies Teilchen

- zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar|\dot{\psi}\rangle = H|\psi\rangle = \frac{P^2}{2m}|\psi\rangle \quad (1.253)$$

Lösung mit Hilfe der stationären Zustände (siehe Abschnitt 1.36.2)

$$|\psi\rangle = |E\rangle \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \quad (1.254)$$

- zeitunabhängige Schrödingergleichung zur Bestimmung von E und $|E\rangle$:

$$H|E\rangle = \frac{P^2}{2m}|E\rangle = E|E\rangle \quad (1.255)$$

die Eigenzustände $|p\rangle$ des Operators P sind auch Eigenzustände von P^2 und damit auch von H :

$$P^2|p\rangle = p^2|p\rangle \quad (1.256)$$

$$\rightarrow \frac{P^2}{2m}|p\rangle = \frac{p^2}{2m}|p\rangle = E|p\rangle \quad (1.257)$$

$$\rightarrow p = \pm\sqrt{2mE} \quad (1.258)$$

1. Spektrum des Hamiltonoperators (=Menge der Eigenwerte von E) ist kontinuierlich (in diesem Fall)
2. jeder Eigenwert $E = p^2/(2m)$ ist zweifach entartet mit orthonormalen Eigenvektoren $|+p\rangle$ und $|-p\rangle$

- physikalische Interpretation

- ein Teilchen mit Energie kann sich nach rechts oder links bewegen, mit Impuls $|p| = \sqrt{2mE}$
- Unterschied zur klassischen Mechanik: der Zustand

$$\alpha|p\rangle + \beta|-p\rangle, \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad (1.259)$$

beschreibt ein einzelnes Teilchen, das sich mit Wahrscheinlichkeit $|\alpha|^2$ nach rechts bzw. $|\beta|^2$ nach links bewegt

- Propagator

$$U(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dp |p\rangle\langle p| \exp\left(-\frac{ip^2t}{2m\hbar}\right) \quad (1.260)$$

in der X - Basis:

$$\begin{aligned} U(x, t; x') &= \langle x|U(t)|x'\rangle = \int dp \langle x|p\rangle\langle p|x'\rangle \exp\left(-\frac{ip^2t}{2m\hbar}\right) \quad (1.261) \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp \exp\left(\frac{ip}{\hbar}(x-x') - \frac{ip^2t}{2m\hbar}\right) \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar t}} \exp\left(\frac{im}{2\hbar t}(x-x')^2\right) \end{aligned}$$

und damit

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &= \langle x|\psi(t)\rangle = \langle x|U(t)|\psi(0)\rangle = \int dx' \langle x|U(t)|x'\rangle \langle x'|\psi(0)\rangle \quad (1.262) \\ &= \int dx' U(x, t; x')\psi(x, 0)\end{aligned}$$

dies ist die vollständige Lösung und beschreibt die Zeitentwicklung der Wellenfunktion für eine gegebene Anfangsbedingung $\psi(x, 0)$

- wenn das Teilchen zur Zeit $t = 0$ am Ort x_0 lokalisiert ist,

$$\psi(x, 0) = \delta(x - x_0), \quad (1.263)$$

folgt

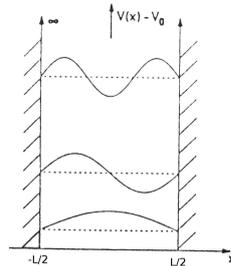
$$\psi(x, t) = U(x, t; x_0) \quad (1.264)$$

d.h. $U(x, t; x_0)$ in der X - Basis ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude, das Teilchen am Ort x zu finden, wenn es bei $t = 0$ am Ort x_0 war (daher der Name Propagator). Das Integral (1.263) ist eine gewichtete Summe der Beiträge von allen Orten x'

1.4.2 Potentialtopf

1.4.2.1 Unendlich hohe Wand

- Potential gegeben durch



$$V(x) = \begin{cases} 0 & , |x| < \frac{L}{2} \\ V_0 \rightarrow \infty & , |x| > \frac{L}{2} \end{cases} \quad (1.265)$$

- Eigenwertgleichung in der X - Basis:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0 \quad (1.266)$$

- zuerst Region III ($x > L/2$): wir nehmen an, dass V_0 endlich ($> E$). Lösung der Eigenwertgleichung

$$\psi(x) = Ae^{\kappa x} + Be^{-\kappa x} \quad (1.267)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{1}{\hbar^2}2m(V_0 - E)} \quad (1.268)$$

Lösung darf für $x \rightarrow \infty$ nicht divergieren: $A = 0$. Im Limes $V_0 \rightarrow \infty$ geht $\kappa \rightarrow \infty$ und damit

$$\psi_{III}(x) = 0 \quad (1.269)$$

- ähnlich in Region I ($x < L/2$): $\psi_I(x) = 0$
- in Region II ($|x| < L/2$): freies Teilchen, also:

$$\psi_{II}(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (1.270)$$

- wir fordern nun, dass ψ bei $x = \pm L/2$ stetig sein muss (Begründung siehe Abschnitt 1.4.3)

$$\psi_{II}\left(\frac{L}{2}\right) = Ae^{ik\frac{L}{2}} + Be^{-ik\frac{L}{2}} = 0 \quad (1.271)$$

$$\psi_{II}\left(-\frac{L}{2}\right) = Ae^{-ik\frac{L}{2}} + Be^{ik\frac{L}{2}} = 0 \quad (1.272)$$

in Matrixform:

$$\begin{pmatrix} e^{ik\frac{L}{2}} & e^{-ik\frac{L}{2}} \\ e^{-ik\frac{L}{2}} & e^{ik\frac{L}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.273)$$

nur nichttriviale Lösung für

$$0 \stackrel{!}{=} \det \begin{vmatrix} e^{ik\frac{L}{2}} & e^{-ik\frac{L}{2}} \\ e^{-ik\frac{L}{2}} & e^{ik\frac{L}{2}} \end{vmatrix} = e^{ikL} - e^{-ikL} = 2i \sin(kL) \quad (1.274)$$

$$\rightarrow kL = n\pi, \quad n = 0, \pm 1, \dots \quad (1.275)$$

- zugehörige Eigenfunktionen:

$$0 = Ae^{ik\frac{L}{2}} + Be^{-ik\frac{L}{2}} = Ae^{i\frac{n\pi}{2}} + Be^{-i\frac{n\pi}{2}} \quad (1.276)$$

$$= e^{-i\frac{n\pi}{2}} \left(A \overbrace{e^{in\pi}}^{=(-1)^n} + B \right) = e^{-i\frac{n\pi}{2}} [A(-1)^n + B] = 0$$

$$\rightarrow A = \pm B \quad (1.277)$$

d.h. wir erhalten zwei Familien von normierten Eigenfunktionen

$$\psi_n(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) & , n \text{ ungerade} \\ \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) & , n \text{ gerade} \end{cases} \quad (1.278)$$

mit Eigenwerten

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{(\hbar n\pi)^2}{2mL^2} = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \quad (1.279)$$

- wir haben zum erstenmal quantisierte Energieniveaus gefunden! Schrödingergleichung und Randbedingungen ergeben also eine Quantisierung der Energie
- die zugehörigen Eigenfunktionen sind gebundene Zustände, für diese gilt:

$$\lim_{|x| \rightarrow \infty} \psi(x) = 0 \quad (1.280)$$

- gebundene Zustände gibt es immer, wenn $E < V(\pm\infty)$ (wie man es klassisch auch erwarten würde)
- die zu gebundenen Zuständen gehörigen Energien sind immer quantisiert, während ungebundene Zustände ein kontinuierliches Spektrum haben (z.B. freies Teilchen)
- der Grund, dass man an die Wellenfunktion mehr Bedingungen stellt als sie freie Parameter hat ist hier z.B.
 - zwei Bedingungen ($\psi = 0$ für $x = \pm L/2$)
 - ein Parameter (A/B , denn ein gemeinsamer Faktor ist physikalisch irrelevant)

→ kann nur für bestimmte (quantisierte) Energien erfüllt werden. Bei freien Zuständen ist das nicht der Fall, da $\psi(x = \pm\infty) \neq 0$, und das gibt einen zusätzlichen Parameter

- der niedrigste (nichttriviale) Zustand ($n = 1$) hat Energie

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \neq 0 \quad (1.281)$$

klassisch wäre die niedrigste Energie Null. Dies kann man mit der Unschärfere-lation verstehen:

- für gebundene Zustände gilt $\langle P \rangle = 0$, sonst würde das Teilchen irgendwann nach $x = +\infty$ oder $x = -\infty$ driften
- damit ist in der Region II

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2m} \langle P \rangle = \frac{1}{2m} \langle (P - \langle P \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{2m} (\Delta P)^2 \quad (1.282)$$

- mit $\Delta X \Delta P \geq \hbar/2$ folgt

$$\langle H \rangle \geq \frac{\hbar^2}{8m(\Delta X)^2} \quad (1.283)$$

- wegen $|x| \leq L/2$ ist $\Delta X \leq L/2$ und damit

$$E = \langle H \rangle \geq \frac{\hbar^2}{2mL^2} \quad (1.284)$$

das ist zwar einen Faktor π^2 kleiner als E , aber die Größenordnung stimmt

1.4.2.2 Endlich hohe Wand

- wir untersuchen ein Teilchen in einem endlichen Potentialtopf

$$V(x) = \begin{cases} 0 & , |x| < a \\ V_0 & , |x| > a \end{cases} \quad (1.285)$$

- im Vergleich zum unendlichen Potentialtopf treten hier gebundene und ungebundene Zustände auf. Erstere haben notwendigerweise Energie $E \leq V_0$. Die niedrigen Zustände sollten denen im unendlichen Potentialtopf ähneln mit dem wichtigen Unterschied, dass sie am Rand nicht strikt verschwinden, sondern (mit exponentiellem Abfall) über den Topfrand hinaus reichen. Insbesondere wechseln sich in beiden Fällen gerade und ungerade Lösungen ab.

- Wir bestimmen zunächst die gebundenen Zustände und zeigen, dass k und $i\kappa$, die reelle bzw. komplexe Wellenzahl eines Zustandes innerhalb bzw. außerhalb des Potentialtopfes, der Beziehung

$$k^2 + \kappa^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2} \quad (1.286)$$

genügen und somit auf einem Kreis in der $k-\kappa$ -Ebene liegen. Wir zeigen weiter, dass die erlaubten Energien der geraden Lösungen die transzendente Gleichung

$$k \tan ka = \kappa \quad (1.287)$$

erfüllen, während die ungeraden Lösungen auf die Gleichung

$$k \cot ka = -\kappa \quad (1.288)$$

führen:

$$E = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}, E - V_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \rightarrow \kappa^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}, k^2 = \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} \quad (1.289)$$

$$\text{mit } q = i\kappa \quad (1.290)$$

$$\Rightarrow k^2 + \kappa^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2} \quad (1.291)$$

$$\Rightarrow \psi = \begin{cases} Ce^{\kappa x} & , x < -a \\ A \sin ka + B \cos ka & , |x| < a \\ De^{-\kappa x} & , x > a \end{cases} \quad (1.292)$$

Mit der Randbedingung $\psi \rightarrow 0$ für $x \rightarrow \pm\infty$ folgen aufgrund der Symmetrie zwei Gleichungen:

$$\psi(a-0) = \psi(a+0) \quad (1.293)$$

$$\psi'(a-0) = \psi'(a+0) \quad (1.294)$$

$$\stackrel{\text{gerade}}{\Rightarrow} Ce^{-\kappa a} = B \cos ka \quad (1.295)$$

$$-\kappa Ce^{-\kappa a} = -k B \sin ka \quad (1.296)$$

$$\left| \begin{array}{cc} e^{-\kappa a} & \cos ka \\ -\kappa e^{-\kappa a} & -k \sin ka \end{array} \right| \stackrel{!}{=} 0 \quad (1.297)$$

$$\Rightarrow 0 = -k \sin(ka)e^{-\kappa a} + \kappa \cos(ka)e^{-\kappa a} \quad (1.298)$$

$$\Rightarrow 0 = \kappa \cos(ka) - k \sin(ka) \quad (1.299)$$

$$\rightarrow \kappa = k \tan(ka) \quad (1.300)$$

$$\stackrel{\text{ungerade}}{\Rightarrow} \left| \begin{array}{cc} e^{-\kappa a} & \sin ka \\ -\kappa e^{-\kappa a} & -k \sin ka \end{array} \right| \stackrel{!}{=} 0 \quad (1.301)$$

$$\Rightarrow 0 = k \cos ka - \kappa \sin ka \quad (1.302)$$

$$\Rightarrow \kappa = -k \cot ka \quad (1.303)$$

- geht $V_0 \rightarrow \infty$, ergibt sich für die erlaubten Energien $\kappa \rightarrow \infty$ und damit die bekannte Randbedingung des unendlich hohen Potentialtopfes

1.4.3 Potentialstufe

- Potential gegeben durch

$$V(x) = \begin{cases} 0 & , x < 0 \\ V_0 & , x \geq 0 \end{cases} \quad (1.304)$$

- wir betrachten ein Teilchen mit Energie ≥ 0 , das sich von links auf die Stufe zubewegt
- klassische Mechanik: für $E < V_0$ wird das Teilchen reflektiert, für $E > V_0$ fliegt es weiter (mit reduzierter Geschwindigkeit)
- in der Quantenmechanik passiert etwas anderes:
 - Wellenpaket ψ_I bewegt sich von links auf die Stufe zu
 - an der Stufe teilt es sich in ein reflektiertes (ψ_R) und ein transmittiertes (ψ_T) Wellenpaket

im folgenden betrachten wir feste Energie bzw. festen Impuls, d.h. wir arbeiten mit ebenen Wellen statt mit Wellenpaketen (Wellenpaket kann als Superposition von ebenen Wellen konstruiert werden)

- zeitabhängige Schrödingergleichung in der X - Basis

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1.305)$$

wir definieren

$$k^2 \equiv \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad q^2 \equiv \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} \quad (1.306)$$

$$\rightarrow \psi'' + k^2\psi = 0 \text{ in Region I} \quad (1.307)$$

$$\psi'' + q^2\psi = 0 \text{ in Region II} \quad (1.308)$$

k ist immer reell, aber q wird für $E < V_0$ imaginär

- allgemeine Lösung (noch nicht normiert) in Region I:

$$\psi(x) = e^{ikx} + Re^{-ikx} \quad (1.309)$$

damit verbunden ist die Stromdichte (siehe Abschnitt 1.3.7):

$$j = \frac{\hbar}{2im}[\psi^*\psi' - \psi'^*\psi] = \frac{\hbar k}{m}[1 - |R|^2] \quad (1.310)$$

- Interpretation

- e^{ikx} ist die einfallende Welle mit Stromdichte $\hbar k/m$
- Re^{-ikx} ist die reflektierte Welle mit Stromdichte $|R|^2\hbar k/m$

- allgemeine Lösung in Region II: für $E \geq V_0$

$$\psi(x) = T e^{iqx} \quad (1.311)$$

mit Stromdichte

$$j = |T|^2 \frac{\hbar q}{m} \quad (1.312)$$

das ist nur die transmittierte Welle (eine einfallende Welle von rechts wäre durch e^{-iqx} beschrieben, aber in unserem Beispiel kommt das Teilchen von links)

- ψ und ψ' müssen bei $x = 0$ stetig sein:

$$1 + R = T \quad (1.313)$$

$$ik(1 - R) = iqT \quad (1.314)$$

- dass ψ stetig sein muss, folgt aus der Schrödingergleichung, denn wenn ψ unstetig wäre, würde ψ' unendlich sein und die Gleichung wäre nicht erfüllt
- ψ' ist stetig, weil

$$\psi'(\epsilon) - \psi'(-\epsilon) = \int_{-\epsilon}^{\epsilon} dx \psi''(x) = \int dx \frac{2m}{\hbar^2} \overbrace{[V(x) - E]\psi(x)}^{\text{endlich}} \quad (1.315)$$

- die beiden Gleichungen für R und T haben die Lösung

$$R = \frac{k - q}{k + q}, \quad T = \frac{2k}{k + q} \quad (1.316)$$

- Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0 + \frac{\partial j}{\partial x} = 0 \quad (1.317)$$

$$k(1 - |R|^2) = qT^2 \quad (1.318)$$

Lösung für R und T erfüllt diese Bedingung

- Unterschied zur klassischen Mechanik

- selbst für $E > V_0$ (d.h. q ist reell) wird ein gewisser Prozentsatz $|R|^2$ der Teilchen reflektiert (für $E \gg V_0$ geht $|R|^2$ aber gegen Null)
- für $E < V_0$ ist q imaginär \rightarrow in Region II ist

$$\psi(x) = T e^{-|q|x} \quad (1.319)$$

mit Stromdichte $j = 0$. In diesem Fall ist $|R|^2 = 1$, d.h. wir haben totale Reflektion, aber

$$T = \frac{2k}{k + i|q|} \neq 0, \quad (1.320)$$

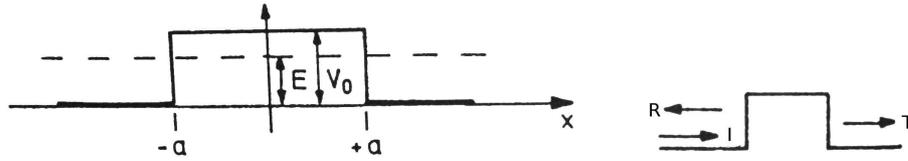
d.h. ein Teil der Welle kann in klassisch verbotene Region eindringen \rightarrow **Tunneleffekt** bei Potentialschwelle

1.4.4 Potentialschwelle und Tunnelphänomene

1.4.4.1 Potentialschwelle

- Potential gegeben durch

$$V(x) = \begin{cases} 0 & , |x| > a \\ V_0 & , |x| < a \end{cases} \quad (1.321)$$



wir nehmen wieder an, dass sich ein Teilchen mit $0 < E < V_0$ von links auf die Schwelle zu bewegt, d.h. klassisch würde das Teilchen von der Schwelle reflektiert werden

- Eigenwertgleichung

$$|x| < a \quad \psi'' - \kappa^2 \psi = 0 \quad \text{mit } \kappa^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \quad (1.322)$$

$$|x| > a \quad \psi'' + k^2 \psi = 0 \quad \text{mit } k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (1.323)$$

- allgemeine Lösung

$$|x| < a: \quad \psi(x) = Ae^{\kappa x} + Be^{-\kappa x} \quad (1.324)$$

$$x < -a: \quad \psi(x) = e^{ikx} + Re^{-ikx} \quad (1.325)$$

$$x > a: \quad \psi(x) = Te^{ikx} \quad (1.326)$$

- wir fordern, dass ψ und ψ' bei $x = \pm a$ stetig sind. Nach etwas Rechnung folgt

$$T = e^{-i2ka} \frac{2k\kappa}{2k\kappa \cosh(2\kappa a) - i(k^2 - \kappa^2) \sinh(2\kappa a)} \quad (1.327)$$

$$\Rightarrow |T|^2 = \frac{(2k\kappa)^2}{(k^2 - \kappa^2) \sinh^2(2\kappa a) + (2k\kappa)^2} > 0 \quad (1.328)$$

$|T|^2 > 0$, d.h. ein Teil der Wellenfunktion wird durchgelassen, obwohl die Energie des Teilchens kleiner ist als die Höhe der Potentialschwelle: **Tunneleffekt**

- für $\kappa a \gg 1$ (hohe bzw. breite Schwelle) ist

$$|T|^2 \approx \left(\frac{4\kappa k}{k^2 + \kappa^2} \right)^2 e^{-4\kappa a} \quad (1.329)$$

→ Transmissionskoeffizient bzw Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell abhängig von

$$\kappa a = \sqrt{\frac{2ma^2}{\hbar^2}(V_0 - E)} \quad (1.330)$$

nimmt also mit Höhe und Breite der Schwelle sehr schnell ab

- für komplizierte Potentiale kann man die Lösung nur noch näherungsweise erhalten, und zwar mit Hilfe der **Wentzel - Kramers - Brillouin - Methode** (WKB)
- einfache Näherung: wir betrachten eine beliebige Schwelle als Aneinanderreihung von schmalen, rechteckigen Schwellen mit Breite Δx . Für eine Schwelle der Breite Δx gilt

$$\ln |T|^2 \approx -(2\kappa)(2a) + 2 \ln \frac{(2\kappa a)(2ka)}{(ka)^2 + (\kappa a)^2} \approx -(2\kappa)(2a) = -2\kappa \Delta x \quad (1.331)$$

für mehrere Schwellen ist $|T|^2$ näherungsweise multiplikativ, also

$$\ln |T|^2 \approx \sum_i \ln |T_i|^2 \approx -2 \sum_i \kappa_i \Delta x \quad (1.332)$$

$$\approx -2 \int_{E < V(x)} dx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E]}$$

$$\Rightarrow |T|^2 \approx \exp \left(-2 \int_{E < V(x)} dx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E]} \right) \quad (1.333)$$

das ist eine gute Näherung, wenn sich $V(x)$ nicht zu schnell ändert

1.4.4.2 α - Zerfall

- ein α - Teilchen ist ein ${}^4\text{He}$ - Kern, d.h. je 2 Protonen und Neutronen
- Atomkerne können sich spontan durch Ausstrahlung eines α - Teilchens in andere Atomkerne umwandeln, z.B.

Reaktion	Halbwertszeit $\tau_{1/2}$	Energie E_α
${}^{212}\text{Po} \rightarrow \alpha + {}^{208}\text{Pb}$	$3 + 10^{-7} \text{ s}$	8.953 MeV
${}^{210}\text{Po} \rightarrow \alpha + {}^{206}\text{Pb}$	$1.2 * 10^7 \text{ s}$	5.408 MeV

Unterschied von $O(10^{14})$ in den Halbwertszeiten!

- $\tau_{1/2}$ ist mit E_α korreliert:

$$\ln \frac{1}{\tau_{1/2}} = c_1(Z) - c_2 \frac{Z}{\sqrt{E_\alpha}} - \text{Geiger - Nuttall - Gesetz} \quad (1.334)$$

zunächst experimentell gefunden, später mit dem Tunneleffekt erklärt \rightarrow großer Erfolg der Quantenmechanik

- stark vereinfachtes Modell:
 - "Elternkern" bestehend aus "Tochterkern" (Kernladungszahl Z) und α - Teilchen (Kernladungszahl 2)
 - diese wechselwirken über ein sphärisches Potential $V(r)$
 - wenn α - Teilchen außerhalb des Elternkernes ist ($r > R$): Coulombpotential zwischen α - Teilchen und Tochterkern

$$V(r) = \frac{2Ze^2}{r} > 0 \quad (1.335)$$

– innerhalb des Elternkernes ($r < R$): attraktives Kernpotential $-V_0$

- α - Teilchen ist für eine lange Zeit im Kern "quasi - gebunden", kann aber (für $E > 0$) durch die Potentialschwelle tunneln
- Halbwertszeit des Elternkerns wird bestimmt durch die Tunnelwahrscheinlichkeit

$$|T|^2 \equiv e^{-G}, \quad G = \frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \int_R^b dr \sqrt{\frac{2Ze^2}{r} - E} \quad (1.336)$$

mit $b = 2Ze^2/E$. Integral kann exakt gelöst werden:

$$\int_R^b dr \sqrt{\frac{1}{r} - \frac{1}{b}} = \sqrt{b} \left(\arccos \sqrt{\frac{R}{b}} - \sqrt{\frac{R}{b} - \frac{R^2}{b^2}} \right) \quad (1.337)$$

für $b \gg R$ (d.h. $E \ll$ Höhe der Coulombschwelle)

$$G \approx 4\sqrt{\frac{mZe^2b}{\hbar^2} \frac{\pi}{2}} \quad \text{mit } b = \frac{2Ze^2}{E} \quad (1.338)$$

$$G \approx \frac{2\pi Ze^2}{\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} = \text{const} \frac{Z}{\sqrt{E}} \quad (1.339)$$

- Tunneleffekt ist statistisch:
 - für ein einzelnes Teilchen ist die Wahrscheinlichkeit, beim Auftreffen auf die Schwelle zu tunneln, e^{-G}
 - um mit Wahrscheinlichkeit ≈ 1 zu tunneln, muss es $n \approx e^G$ mal auf die Schwelle treffen
 - Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Auftreffen auf die Schwelle ist $t \approx 2R/v$ mit der Geschwindigkeit v des α - Teilchens
 - Lebensdauer des Elternkerns ist

$$\tau \approx nt \approx \frac{2R}{v} e^G \quad (1.340)$$

und damit

$$\ln \frac{1}{\tau_{1/2}} = -\ln \tau_{1/2} \approx -\ln \frac{2R}{v} - G = c_1(Z) - c_2 \frac{Z}{\sqrt{E}} \quad (1.341)$$

(Radius R und Geschwindigkeit v des Elternkerns können von Z abhängen)

1.4.4.3 Feldemission und Rastertunnelmikroskopie

- Abschnitt 1.1.2.2: um Elektronen aus einem Metall herauszulösen, muss eine Arbeit W aufgewendet werden
- dies kann z.B. geschehen durch Strahlung ($\hbar\omega > W$) oder durch Wärme
- dritte Möglichkeit: Feldemission (Tunneleffekt)
- Elektronen sind Fermionen (maximal zwei Elektronen pro Energieniveau)
 - Energiezustände im Metall sind gefüllt bis zur Fermi - Kante ϵ_F

- durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes E wird das Potential außerhalb des Metalls geändert von W zu $W - eEx$
 → Potentialschwelle mit Breite $a = W/(Ee)$
 → Elektronen können durch diese tunneln mit

$$|T|^2 = \exp\left(-2 \int_0^a dx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}[W - eEx]}\right) = \exp\left(-\frac{4}{3}\sqrt{2}\sqrt{\frac{mW}{\hbar^2}} \frac{W}{eE}\right) \quad (1.342)$$

- Formel ist qualitativ richtig, aber zusätzliche Effekte, z.B. Störstelle an der Metalloberfläche
 → Änderung des lokalen elektrischen Feldes
- Tunnelwahrscheinlichkeit hängt sehr empfindlich davon ab, dies kann man aber technologisch ausnutzen: Rastertunnelmikroskop
 - zwischen Spitze und Oberfläche wird eine Spannung angelegt
 - ein Tunnelstrom fließt, wenn Abstand zwischen Spitze und Oberfläche wenige Atomdurchmesser beträgt
 - über einen Regelkreis wird Tunnelstrom konstant gehalten
 → Bewegung der Spitze erzeugt das Höhenprofil der Oberfläche

1.4.5 Periodische Potentiale

- Metalle haben im Allgemeinen eine kristalline d.h. räumlich periodische Struktur
- die Leitungselektronen bewegen sich in einem periodischen Potential mit Gitterkonstante a :

$$V(x) = V(x + a) \quad (1.343)$$

- der Hamiltonoperator ist invariant unter Translationen $x \rightarrow x + a$
- die Wellenfunktionen bei x und $x + a$ dürfen sich höchstens um eine Phase unterscheiden:

$$\psi(x + a) = e^{i\phi} \psi(x) \quad (1.344)$$

- **Kronig - Penney - Modell:** Vereinfachung: Reihe von δ - Funktionen

$$V(x) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\lambda}{a} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - na) \quad (1.345)$$

- für $x \neq na$ haben wir die freie Schrödingergleichung
 → Lösungen sind Linearkombinationen von $\sin kx$ und $\cos kx$

$$\psi_n(x) = A_n \sin k(x - na) + B_n \cos k(x - na) \quad (1.346)$$

$((n - 1)a < x < na)$

$$\psi_{n+1}(x) = A_{n+1} \sin k(x - (n + 1)a) + B_{n+1} \cos k(x - (n + 1)a) \quad (1.347)$$

$(na < x < (n + 1)a)$

- ψ muss stetig sein bei $x = na$:

$$B_n = -A_{n+1} \sin ka + B_{n+1} \cos ka \quad (1.348)$$

- ψ' ist bei $x = na$ unstetig, mit Sprung

$$\psi'(na + \epsilon) - \psi'(na - \epsilon) = \int_{na - \epsilon}^{na + \epsilon} dx \psi''(x) \quad (1.349)$$

$$\begin{aligned} &= \int dx \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E)\psi = \frac{\lambda}{a} \psi(na) \\ \rightarrow \frac{\lambda}{a} B_n &= kA_{n+1} \cos ka + kB_{n+1} \sin ka \\ &\quad - kA_n \cos ka \end{aligned} \quad (1.350)$$

- mit $g = \lambda/(ka)$ folgt nach kurzer Rechnung

$$\begin{pmatrix} A_{n+1} \\ B_{n+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos ka & g \cos ka + \sin ka \\ \sin ka & g \sin ka + \cos ka \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} \quad (1.351)$$

- Gleichung (1.344) ist erfüllt, wenn

$$A_{n+1} = e^{i\phi} A_n \text{ und } B_{n+1} = e^{i\phi} B_n \quad (1.352)$$

- durch Einsetzen in Gleichung (1.351) erhält man nach kurzer Rechnung:

$$\cos \phi = \cos ka + \frac{1}{2}g \sin ka = \cos ka + \frac{\lambda \sin ka}{2ka} \quad (1.353)$$

- wegen $|\cos \phi|^2 \leq 1$ folgen aus dieser Gleichung bestimmte Grenzen für die möglichen Werte von k bzw. die Energie $E = \hbar^2 k^2 / (2m)$ der Leitungselektronen im Metall
 → es gibt erlaubte Energiebänder und verbotene Regionen für k ("Bandstruktur")
- dieses Modell (plus Pauli - Prinzip) erklärt einige Eigenschaften von Metallen, Isolatoren und Halbleitern:
 - Isolatoren haben vollständig gefüllte Bänder
 → Elektronen können nicht beschleunigt werden, da keine Impulszustände verfügbar sind
 - Metalle haben teilweise gefüllte Bänder
 → Impulszustände sind verfügbar
 → wenn äußeres Feld angelegt wird, können Elektronen beschleunigt werden und Strom fließt
 - Halbleiter haben sehr kleine verbotene Regionen
 → Erhöhung der Temperatur kann Elektronen in erlaubtes Band heben
 → aus Isolator wird Leiter

1.4.6 Teilchen im elektromagnetischen Feld

Ergebnis für ein Teilchen mit Ladung q (ohne magnetisches Moment)

$$H = \frac{1}{2m} \left[\vec{P} - \frac{q}{c} \vec{A}(\vec{x}, t) \right]^2 + q\Phi(\vec{x}, t) \quad (1.354)$$

mit dem Skalarpotential Φ und dem Vektorpotential \vec{A}

1.4.7 Zwei Theoreme

1. Gebundene Zustände in einer Dimension sind nie entartet
2. Die Eigenfunktionen von H können in der Ortsraumbasis reell gewählt werden

1.4.8 Harmonischer Oszillator

- Potential ist

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (1.355)$$

- dies ist oft auch eine gute Näherung für ein allgemeines Potential in der Nähe eines Minimums bei $x = x_0$, dann dort ist

$$V(x) = V(x_0) + \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2 + \dots \quad (1.356)$$

1.4.8.1 Potenzreihenlösung in der X - Basis

- Eigenwertgleichung in der X - Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi(x) = E\psi(x) \quad (1.357)$$

Variablentransformation:

$$\epsilon = \frac{2E}{\hbar\omega}, \quad y = x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \quad (1.358)$$

(ϵ und y sind dimensionslos)

$$\rightarrow \psi''(y) + (\epsilon - y^2)\psi(y) = 0 \quad (1.359)$$

- wir untersuchen zuerst das asymptotische Verhalten von ψ für $y \rightarrow \pm\infty$: $\psi_0 \equiv \lim_{|y| \rightarrow \infty} \psi$. Für $y \rightarrow \pm\infty$ ist $y^2 \gg \epsilon$, damit gilt:

$$\psi_0'' - y^2\psi_0 = 0 \quad (1.360)$$

$$2\psi_0'\psi_0'' - y^2 2\psi_0\psi_0' = 0 \quad (1.361)$$

$$\frac{d}{dy}(\psi_0')^2 - y^2 \frac{d}{dy}\psi_0^2 = 0 \quad (1.362)$$

$$\frac{d}{dy} [\psi_0'^2 - y^2\psi_0^2] = -2y\psi_0^2 \quad (1.363)$$

nun nehmen wir an, dass die rechte Seite klein ist

$$\frac{d}{dy} [\psi_0'^2 - y^2\psi_0^2] = 0 \quad (1.364)$$

$$\rightarrow (\psi_0')^2 - y^2\psi_0^2 = 0 \quad (1.365)$$

$$\rightarrow \psi_0' = \sqrt{c + y^2\psi_0^2} \quad (1.366)$$

ψ_0 und ψ_0' müssen für $y \rightarrow \pm\infty$ verschwinden $\rightarrow c = 0$

$$\rightarrow \psi_0' = \pm y\psi_0 \quad (1.367)$$

$$\rightarrow \psi_0(y) = \exp\left(-\frac{1}{2}y^2\right) \quad (1.368)$$

Check der Näherung für $y \rightarrow \pm\infty$:

$$\left| \frac{d}{dy} (y^2 \psi_0^2) \right| = \left| \frac{d}{dy} (y^2 e^{-y^2}) \right| = |(2y - 2y^2)e^{-y^2}| \approx 2|y^3|e^{-y^2} \quad (1.369)$$

$$\gg |2ye^{-y^2}| = \text{rechte Seite} \quad (1.370)$$

- wir führen nun eine neue Funktion $h(y)$ ein, so dass

$$\psi(y) = h(y)\psi_0(y) = h(y)e^{-y^2/2} \quad (1.371)$$

die Differentialgleichung für $h(y)$ ist (nach kurzer Rechnung)

$$h'' - 2yh' + (\epsilon - 1)h = 0 \quad (1.372)$$

- Potenzreihenansatz für h :

$$h(y) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m y^m \quad (1.373)$$

Einsetzen in die Differentialgleichung liefert eine Rekursionsbeziehung für die Koeffizienten a_m :

$$\sum_{m=0}^{\infty} [m(m-1)a_m y^{m-2} - 2ma_m y^m + (\epsilon - 1)a_m y^m] = 0 \quad (1.374)$$

$$(m+1)(m+2)a_{m+2} = (2m - \epsilon + 1)a_m \quad (1.375)$$

→ gerade und ungerade Potenzreihen startend mit a_0 bzw. a_1

- Analyse der Koeffizienten für große m zeigt, dass für $y \rightarrow \infty$ die Potenzreihe gegen e^{y^2} konvergiert
→ nicht normierbar
→ Potenzreihe muss abbrechen

$$a_{m+2} = \frac{2m - \epsilon + 1}{(m+1)(m+2)} a_m \stackrel{!}{=} 0 \text{ für } m \geq n \quad (1.376)$$

$$\rightarrow \epsilon = 2n + 1 \quad (1.377)$$

d.h. eine der beiden Potenzreihen (gerade oder ungerade) bricht ab. Die andere muss durch die Wahl von $a_0 = 0$ oder $a_1 = 0$ zu Null gemacht werden

- es sind wieder nur diskrete (quantisierte) Energien möglich: mit $E = \hbar\epsilon/2$ folgt

$$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.378)$$

- die niedrigste Energie ist $\hbar\omega/2$ und nicht Null. Dies folgt auch aus der Unschärferelation
- die Polynome $h_n(y)$ sind bis auf Normierung die Hermite - Polynome $H_n(y)$

$$H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} \quad (1.379)$$

damit gilt für die Eigenfunktionen

$$\psi_n(y) = c_n H_n(y) e^{-y^2/2}, \quad c_n = \sqrt{\frac{1}{\sqrt{\pi} 2^n n!}} \quad (1.380)$$

diese sind entweder gerade oder ungerade

1.4.8.2 Operatormethode

- wir führen zwei Operatoren a und a^\dagger ein

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}X + i\sqrt{\frac{1}{2m\omega\hbar}}P \quad (1.381)$$

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}X - i\sqrt{\frac{1}{2m\omega\hbar}}P \quad (1.382)$$

- Kommutator

$$[a, a^\dagger] = -i\frac{1}{2\hbar}2[X, P] = 1 \quad (1.383)$$

- für $a^\dagger a$ gilt

$$a^\dagger a = \frac{m\omega}{2\hbar}X^2 + \frac{1}{2m\omega\hbar}P^2 + i\frac{1}{2\hbar}[X, P] = \frac{1}{\hbar\omega}H - \frac{1}{2} \quad (1.384)$$

$$\rightarrow H = \hbar\omega\hat{H} \quad (1.385)$$

$$\hat{H} = a^\dagger a + \frac{1}{2} \quad (1.386)$$

- die Eigenwerte von \hat{H} sind positiv, denn

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | a^\dagger a + \frac{1}{2} | \psi \rangle = \langle a\psi | a\psi \rangle + \frac{1}{2} \geq \frac{1}{2} \quad (1.387)$$

- außerdem gilt

$$[a, \hat{H}] = [a, a^\dagger a] = aa^\dagger a - a^\dagger a^2 = [a, a^\dagger]a = a \quad (1.388)$$

$$[a^\dagger, \hat{H}] = [a^\dagger, a^\dagger a] = (a^\dagger)^2 a - a^\dagger a a^\dagger = a^\dagger [a^\dagger, a] = -a^\dagger \quad (1.389)$$

- Eigenwertgleichung für \hat{H} :

$$\hat{H}|\epsilon\rangle = \epsilon|\epsilon\rangle \quad (1.390)$$

- die Operatoren a und a^\dagger erzeugen aus den Eigenzuständen $|\epsilon\rangle$ neue Eigenzustände mit niedrigerer oder höherer Energie

$$\hat{H}a|\epsilon\rangle = (a\hat{H} - [a, \hat{H}]|\epsilon\rangle = (a\hat{H} - a)|\epsilon\rangle = (\epsilon - 1)a|\epsilon\rangle \quad (1.391)$$

d.h. $a|\epsilon\rangle$ ist ein Eigenzustand von \hat{H} mit Eigenwert $\epsilon - 1$

$$\hat{H}a^\dagger|\epsilon\rangle = (a^\dagger\hat{H} - [a^\dagger, \hat{H}]|\epsilon\rangle = (a^\dagger\hat{H} + a^\dagger)|\epsilon\rangle = (\epsilon + 1)a^\dagger|\epsilon\rangle \quad (1.392)$$

d.h. $a^\dagger|\epsilon\rangle$ ist ein Eigenzustand von \hat{H} mit Eigenwert $\epsilon + 1$. a^\dagger und a heißen **Aufsteige- und Absteigeoperator**, oder Erzeugungs- und Vernichtungsoperator, denn sie erzeugen bzw. vernichten Energiequanten der Größe $\hbar\omega$

- da die Eigenwerte von \hat{H} positiv sind, kann das Absteigen $\epsilon \rightarrow \epsilon - 1 \rightarrow \dots$ nicht beliebig weit gehen, d.h. es muss einen niedrigsten Zustand $|\epsilon_0\rangle$ geben, für den

$$a|\epsilon_0\rangle = 0 \quad (1.393)$$

gilt, also

$$a^\dagger a |\epsilon_0\rangle = \left(\hat{H} - \frac{1}{2} \right) |\epsilon_0\rangle = 0 \quad (1.394)$$

$$\rightarrow \hat{H} |\epsilon\rangle = \frac{1}{2} |\epsilon_0\rangle, \text{ d.h. } \epsilon_0 = \frac{1}{2} \quad (1.395)$$

- von $|\epsilon_0\rangle$ kann man beliebig weit aufsteigen zu Zuständen $|\epsilon_n\rangle$ mit Eigenwerten

$$\epsilon_n = n + \frac{1}{2} \text{ bzw. } E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (1.396)$$

→ wir haben die Energieniveaus gefunden, ohne eine Differentialgleichung lösen zu müssen!

- Änderung der Notation:

$$|\epsilon_n\rangle \rightarrow |n\rangle, \text{ also } \hat{H}|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2} \right) |n\rangle \quad (1.397)$$

→ der Operator $a^\dagger a$ zählt die Anzahl der Energiequanten im Zustand $|n\rangle$

$$a^\dagger a |n\rangle = n |n\rangle \quad (1.398)$$

- wir wissen bereits, dass $a|n\rangle = c_n |n-1\rangle$. Was ist c_n ?

$$a|n\rangle = c_n |n-1\rangle \quad (1.399)$$

$$\langle n|a^\dagger = \langle n-1|c_n^* \quad (1.400)$$

$$\langle n|a^\dagger a|n\rangle = \langle n-1|n-1\rangle |c_n|^2 = |c_n|^2 \quad (1.401)$$

$$\langle n|n|n\rangle = n \langle n|n\rangle = n = |c_n|^2 \quad (1.402)$$

$$\rightarrow c_n = \sqrt{n} e^{i\phi}, \quad \phi \text{ beliebig} \quad (1.403)$$

der Einfachheit halber sei im folgenden $\phi = 0$, also

$$a|n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (1.404)$$

$$\rightarrow a^\dagger a|n\rangle = n|n\rangle = a^\dagger \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (1.405)$$

$$\rightarrow a^\dagger |n-1\rangle = \sqrt{n} |n\rangle \text{ bzw.} \quad (1.406)$$

$$a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (1.407)$$

und damit

$$|n\rangle = \frac{a^\dagger}{\sqrt{n}} |n-1\rangle = \frac{a^\dagger}{\sqrt{n}} \frac{a^\dagger}{\sqrt{n-1}} |n-2\rangle = \dots = \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle \quad (1.408)$$

- die Matrixelemente von a und a^\dagger in der $|n\rangle$ -Basis sind

$$\langle n'|a|n\rangle = \sqrt{n} \langle n'|n-1\rangle = \sqrt{n} \delta_{n', n-1} \quad (1.409)$$

$$\langle n'|a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1} \langle n'|n+1\rangle = \sqrt{n+1} \delta_{n', n+1} \quad (1.410)$$

- die Matrixelemente von X und P folgen aus

$$X = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger), \quad P = i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (a^\dagger - a) \quad (1.411)$$

- um die Eigenfunktionen zu finden, gehen wir zur X - Basis über: $\psi_n(x) = \langle n|x \rangle$

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} X + i\sqrt{\frac{1}{2m\omega\hbar}} P \quad (1.412)$$

$$\rightarrow a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \frac{d}{dx} \quad (1.413)$$

$$\text{mit } y = x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

$$\rightarrow a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(y + \frac{d}{dy} \right) \text{ und} \quad (1.414)$$

$$a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(y - \frac{d}{dy} \right) \quad (1.415)$$

aus $a|0\rangle = 0$ folgt

$$\left(y + \frac{d}{dy} \right) \psi_0(x) = 0 \rightarrow \psi_0(y) = A_0 e^{-y^2/2}, \quad A_0 = \frac{1}{\pi^{1/4}} \quad (1.416)$$

für höhere n gilt:

$$\psi_n(y) = \langle n|y \rangle = \langle y | \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle = \frac{A_0}{\sqrt{2^n n!}} \left(y - \frac{d}{dy} \right)^n e^{-y^2/2} \quad (1.417)$$

man kann zeigen, dass dies mit der Lösung in Abschnitt 1.4.8.1 übereinstimmt

1.4.9 Symmetrien

1.4.9.1 Allgemeine Betrachtungen

- Symmetrie = Invarianz eines Systems bezüglich einer Transformation U . Was bedeutet dies genau?

$$|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle = U|\psi\rangle \quad (1.418)$$

$$\langle\psi| \rightarrow \langle\psi'| = \langle\psi|U^\dagger \quad (1.419)$$

wir nehmen an, dass U ein unitärer Operator ist, so dass die Norm erhalten ist

$$\langle\psi'|\psi'\rangle = \langle\psi|U^\dagger U|\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle \quad (1.420)$$

Symmetrie (Invarianz unter U) bedeutet, dass sich die Matrixelemente des Hamiltonoperators nicht ändern

$$\langle\psi'|H|\psi'\rangle = \langle\psi|U^\dagger H U|\psi\rangle \stackrel{!}{=} \langle\psi|H|\psi\rangle \quad (1.421)$$

dies muss für alle ψ gelten

$$\rightarrow U^\dagger H U = U^{-1} H U = H \rightarrow [H, U] = 0 \quad (1.422)$$

- oft reicht es, eine infinitesimale Transformation zu betrachten

$$U = \exp\left(-\frac{i\epsilon}{\hbar} G\right) = I - \frac{i\epsilon}{\hbar} G + \dots \quad (1.423)$$

eine endliche Transformation kann dann aus vielen infinitesimalen Transformationen zusammengesetzt werden, denn mit $a = N\epsilon$ gilt:

$$U(a) = [U(\epsilon)]^N = \left(I - \frac{ia}{\hbar N} G \right)^N = \exp\left(-\frac{ia}{\hbar} G\right) \quad (1.424)$$

im letzten Schritt verwendeten wir: $N \rightarrow \infty$

- G heißt **Generator** der Transformation
- G ist hermitesch
→ entspricht einer quantenmechanischen Observablen. Deswegen arbeitet man in der Praxis meist mit dem Generator
- es gilt:

$$\text{wenn } [H, U] = 0 \quad (1.425)$$

$$\Rightarrow [H, G] = 0 \quad (1.426)$$

- wir nehmen an, dass U nicht explizit von der Zeit abhängt. Aus dem Ehrenfest - Theorem folgt dann sofort, dass $\langle U \rangle$ konstant ist:

$$\frac{d}{dt} \langle U \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [U, H] \rangle = 0 \Rightarrow \langle U \rangle = 0 \quad (1.427)$$

dies lässt sich analog für $\langle G \rangle$ wiederholen

- man kann aber eine noch viel stärkere Aussage machen:

- Eigenwert für G

$$G|\phi_n\rangle = \lambda_n|\phi_n\rangle \quad (1.428)$$

(die λ_n und $|\phi_n\rangle$ hängen nicht von der Zeit ab)

- ein beliebiger Zustand kann in den $|\phi_n\rangle$ entwickelt werden:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t) |\phi_n\rangle, \quad a_n(t) = \langle \phi_n | \psi(t) \rangle \quad (1.429)$$

- eine Symmetrie führt immer zu Erhaltungsgrößen:

$$[H, G] = 0 \Leftrightarrow |a_n(t)|^2 = \text{const} \quad (1.430)$$

- insbesondere: wenn der Zustand $|\psi(t=0)\rangle$ ein Eigenzustand $|\phi_m\rangle$ von G ist, gilt

$$|a_m(0)|^2 = \delta_{mn} = |a_n(t)|^2, \quad (1.431)$$

d.h. das System bleibt im Zustand $|\phi_m\rangle$

- die Eigenwerte λ_n von G heißen **gute Quantenzahlen**

1.4.9.2 Translationsinvarianz

- Translationen ($U = T$) sind definiert in der X - Basis durch

$$T(\epsilon)|x\rangle = |x + \epsilon\rangle \quad (1.432)$$

daraus folgt:

$$|\psi_\epsilon\rangle = T(\epsilon)|\psi\rangle = T(\epsilon) \int dx |x\rangle \langle x|\psi\rangle \quad (1.433)$$

$$\begin{aligned} &= \int dx |x + \epsilon\rangle \langle x|\psi\rangle = \int dx' |x'\rangle \langle x' - \epsilon|\psi\rangle, \quad x' = x + \epsilon \\ \rightarrow \langle x|\psi_\epsilon\rangle &= \langle x|T(\epsilon)|\psi\rangle = \langle x - \epsilon|\psi\rangle = \psi(x - \epsilon) \end{aligned} \quad (1.434)$$

- mit

$$T(\epsilon) = \exp\left(-\frac{i\epsilon}{\hbar}G\right) \approx I - \frac{i\epsilon}{\hbar}G + \dots \quad (1.435)$$

folgt bis zur zweiten Ordnung ϵ

$$\langle x|T(\epsilon)|\psi\rangle = \langle x|\psi\rangle - \frac{i\epsilon}{\hbar}\langle x|G|\psi\rangle + \dots \quad (1.436)$$

$$\begin{aligned} &= \psi(x - \epsilon) = \psi(x) - \epsilon \frac{\partial\psi}{\partial x} + \dots \\ \Rightarrow \langle x|G|\psi\rangle &= -i\hbar \frac{\partial\psi}{\partial x} = \int dx' \underbrace{[-i\hbar\delta(x - x')]}_{=\langle x|P|x'\rangle} \langle x'|\psi\rangle = \langle x|P|\psi\rangle \end{aligned} \quad (1.437)$$

$\rightarrow G = P$, d.h. Translationen werden erzeugt durch den Impulsoperator

- Translationsinvarianz (= Homogenität des Raumes) bedeutet

$$[H, P] = 0 \rightarrow \langle \dot{P} \rangle = 0 \quad (1.438)$$

- die a_n aus Abschnitt 1.4.9.1 sind

$$a_n(t) = \langle p|\psi(t)\rangle = \psi(p, t) \quad (1.439)$$

d.h. die Impulsverteilung $|\psi(p, t)|^2$ ist eine Erhaltungsgröße

1.4.9.3 Zeitliche Invarianz

- wir kennen bereits den Zeitentwicklungsoperator

$$U(t) = \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right) \quad (1.440)$$

d.h. zeitliche Translationen ($\epsilon = t$) werden erzeugt durch den Hamiltonoperator

- wenn H nicht explizit von der Zeit abhängt (= homogenität der Zeit), gilt:

$$\frac{d}{dt}\langle H \rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle [H, H] \rangle = 0 \rightarrow \langle H \rangle = \text{const} \quad (1.441)$$

d.h. Energieerhaltung

- die $|a_n(t)|^2$ sind die Wahrscheinlichkeiten, die Energiewerte E_n zu messen. Diese sind konstant

1.4.9.4 Rotationsinvarianz

- Einzelheiten in Abschnitt 1.5
- Rotationen werden erzeugt durch den Drehimpulsoperator
- Rotationsinvarianz (= Isotropie des Raumes) ergibt Drehimpulserhaltung

1.4.9.5 Parität

- Parität ist eine diskrete Operation
- klassisch: Reflexion am Ursprung

$$x \rightarrow -x \text{ und } p \rightarrow -p \quad (1.442)$$

- in der Quantenmechanik definieren wir den **Paritätsoperator** Π durch

$$\Pi|x\rangle = |-x\rangle \quad (1.443)$$

daraus folgt

$$\langle x|\Pi|\psi\rangle = \psi(-x) \text{ und } \Pi|p\rangle = |-p\rangle \quad (1.444)$$

- wegen

$$\Pi^2|x\rangle = \Pi|-x\rangle = |x\rangle \text{ ist } \Pi^2 = I \quad (1.445)$$

daraus folgt

- Π ist hermitesch und unitär
- die Eigenwerte von Π sind ± 1
- wenn $|\psi\rangle$ ein Eigenzustand von Π ist, sind die Eigenfunktionen in der X - bzw. P -Basis gerade oder ungerade (für eine beliebige Basis gilt dies nicht)
- wenn $[H, \Pi] = 0$, ist die Parität bzw. Paritätsverteilung der Zustände erhalten
- alle bekannten Wechselwirkung erhalten Energie, Impuls und Drehimpuls, aber die schwache Wechselwirkung verletzt Paritätserhaltung.
D.h. wenn ein bekanntes physikalisches Phänomen existiert, dann existiert auch dessen verschobene oder rotierte Version, aber nicht notwendigerweise dessen reflektierte Version, falls die schwache Wechselwirkung beteiligt ist.

1.5 Zentralkraftproblem und Drehimpuls

1.5.1 Rotationen in zwei Dimensionen

- eine Rotation R ist gegeben durch eine Winkel ϕ und eine Rotationsachse \hat{a} :

$$R = R(\phi, \hat{a}) \quad (1.446)$$

Konvention: $\phi > 0$: Rotation entgegen dem Uhrzeigersinn

- wir betrachten eine Rotation in der $x - y$ - Ebene (d.h. um die \hat{z} - Achse) um einen Winkel ϕ_0 , also $R(\phi_0, \hat{z})$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi_0 & -\sin \phi_0 \\ \sin \phi_0 & \cos \phi_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (1.447)$$

- in zwei Dimensionen haben wir in der Quantenmechanik zwei Operatoren im Ortsraum: X, Y
→ ein Zustand im Ortsraum ist gegeben durch $|x, y\rangle$
- in Analogie mit der klassischen Mechanik definieren wir den mit der Rotation R verbundenen quantenmechanischen Operator $U[R]$ durch

$$U[R]|x, y\rangle = |x \cos \phi_0 - y \sin \phi_0, x \sin \phi_0 + y \cos \phi_0\rangle \quad (1.448)$$

- wie sieht der Operator $U[R]$ aus?
→ wir schreiben U als $U = \exp(-i\phi_0 L_z / \hbar)$ mit L_z , dem Generator von infinitesimalen Transformationen um die z - Achse (siehe Abschnitt 1.4.9.1)
- um L_z zu bestimmen, betrachten wir eine infinitesimale Transformation

$$U[R(\epsilon \hat{z})] = I - \frac{i\epsilon}{\hbar} L_z + \dots \quad (1.449)$$

bis zur Ordnung ϵ gilt:

$$U[R]|x, y\rangle = |x - y\epsilon, x\epsilon + y\rangle \quad (1.450)$$

$$\begin{aligned} \rightarrow U^\dagger[R]|x, y\rangle &= U^{-1}[R]|x, y\rangle = U[-R]|x, y\rangle & (1.451) \\ &= |x + y\epsilon, -x\epsilon + y\rangle \end{aligned}$$

$$\langle x, y|U[R] = \langle x - y\epsilon, -x\epsilon + y| \quad (1.452)$$

$$\langle x, y|I - \frac{i\epsilon}{\hbar} L_z|\psi\rangle = \psi(x + y\epsilon, -x\epsilon + y) \quad (1.453)$$

$$\langle x, y|\psi\rangle - \frac{\epsilon}{\hbar} \langle x, y|L_z|\psi\rangle = \psi(x, y) + \frac{\partial \psi}{\partial x} \epsilon y + \frac{\partial \psi}{\partial y} (-x\epsilon) + \dots \quad (1.454)$$

$$\rightarrow \langle x, y|L_z|\psi\rangle = \left[x \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) - y \left(-\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \right] \psi(x, y) \quad (1.455)$$

ähnlich wie in Abschnitt 1.4.9.2 folgt daraus für L_z in der $X - Y$ - Basis

$$L_z = x \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right) - y \left(-\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (1.456)$$

bzw. ohne Bezug auf eine Basis

$$L_z = XP_y - YP_x \quad (1.457)$$

→ wir können L_z identifizieren mit der z -Komponente des Drehimpulsoperators

$$\vec{L} = \vec{X} \times \vec{P} \quad (1.458)$$

- in Polarkoordinaten ($x = r \cos \phi$, $y = r \sin \phi$)

$$\frac{\partial}{\partial \phi} = \frac{\partial x}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial y} = -y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y} \quad (1.459)$$

$$\rightarrow L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (1.460)$$

1.5.2 Eigenwertproblem für L_z

- Eigenwertgleichung

$$L_z |l_z\rangle = l_z |l_z\rangle \quad (1.461)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \psi(r, \phi) = l_z \psi(r, \phi) \text{ - Polarkoordinaten} \quad (1.462)$$

$$\rightarrow \psi_{l_z}(r, \phi) = R(r) \exp\left(-\frac{il_z}{\hbar} \phi\right) \quad (1.463)$$

$R(r)$ ist eine beliebige (normierbare) Funktion von r

- um die möglichen Werte von l_z einzuschränken, benutzen wir die Forderung, dass L_z hermitesch sein muss (siehe Abschnitt 1.2.7)

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | L_z | \psi_2 \rangle &\stackrel{!}{=} \langle \psi_2 | L_z | \psi_1 \rangle^* \quad (1.464) \\ \int_0^\infty r dr \int_0^{2\pi} d\phi \psi_1^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}\right) \psi_2 &= \left[\int_0^\infty r dr \int_0^{2\pi} d\phi \psi_2^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}\right) \psi_1 \right]^* \\ &= \int_0^\infty r dr \int_0^{2\pi} d\phi \psi_2 \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}\right) \psi_1^* \\ &= i\hbar \int_0^\infty r dr [\psi_1^*(r, \phi) \psi_2(r, \phi)]_0^{2\pi} \\ &\quad + \int_0^\infty r dr \int_0^{2\pi} d\phi \psi_1^* \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}\right) \psi_2 \quad (1.465) \end{aligned}$$

dies ist erfüllt, wenn für jedes ψ gilt:

$$\psi(r, 2\pi) = \psi(r, 0) \rightarrow 1 = \exp\left(\frac{il_z}{\hbar} 2\pi\right) \quad (1.466)$$

$$\rightarrow l_z = m\hbar \quad \text{mit} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.467)$$

daraus folgt auch, dass die Wellenfunktion eindeutig ist, wenn $\phi \rightarrow \phi + 2\pi$

- die orthonormalen Eigenfunktionen von L_z sind

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (1.468)$$

1.5.3 Rotationen in drei Dimensionen

- Vektoroperatoren \vec{V} sind definiert durch ihr Verhalten unter passiven Transformationen (siehe Abschnitt 1.2.4)

$$V'_i = U^\dagger [R] V_i U [R] = \sum_j \frac{\partial x'_i}{\partial x_j} V_j = \sum_j R_{ij} V_j \quad (1.469)$$

für einen Vektoroperator gilt

- seine Komponenten sind Operatoren im Hilbertraum
- er transformiert sich wie ein Vektor

- in Analogie zu Abschnitt 1.5.1 werden Rotationen um die x -, y - und z -Achse generiert durch

$$L_x = YP_z - ZP_y \quad (1.470)$$

$$L_y = ZP_x - XP_z \quad (1.471)$$

$$L_z = XP_y - YP_x \quad (1.472)$$

$$\text{d.h. } \vec{L} = \vec{X} \times \vec{P} \quad (1.473)$$

$$\text{bzw. } L_i = \sum_{j,k} \epsilon_{ijk} X_j P_k \text{ mit } \epsilon_{123} = 1 \quad (1.474)$$

ϵ_{ijk} wechselt das Vorzeichen, wenn zwei Indizes vertauscht werden

- eine endliche Rotation um eine beliebige Achse $\hat{\theta}$ und einen beliebigen Winkel θ ist gegeben durch

$$U [R(\hat{\theta})] = \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \hat{\theta} \vec{L} \right) \quad (1.475)$$

- die Komponenten von \vec{L} erfüllen folgende Kommutationen

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z \quad (1.476)$$

$$[L_y, L_z] = i\hbar L_x \quad (1.477)$$

$$[L_z, L_x] = i\hbar L_y \quad (1.478)$$

$$\text{bzw. } [L_i, L_j] = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} L_k \quad (1.479)$$

- der Operator

$$L^2 = \vec{L} \vec{L} = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (1.480)$$

kommutiert mit allen drei Komponenten von \vec{L} :

$$[L^2, L_i] = 0, \quad i = 1, 2, 3 \quad (1.481)$$

1.5.4 Eigenwertproblem für L^2 und L_z

- da die L_i nicht miteinander kommutieren, können wir keine gemeinsame Basis von Eigenzuständen der L_i finden
- wegen Gleichung (1.481) können wir aber eine gemeinsame Basis von L^2 und einem der L_i finden, z.B. L^2 und L_z
- wir bezeichnen die gemeinsamen Eigenzustände von L^2 und L_z mit $|\alpha\beta\rangle$, d.h.

$$L^2|\alpha\beta\rangle = \alpha|\alpha\beta\rangle \quad (1.482)$$

$$L_z|\alpha\beta\rangle = \beta|\alpha\beta\rangle \quad (1.483)$$

- wir definieren Aufsteige - und Absteigeoperatoren

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y \quad (1.484)$$

für diese gilt:

$$[L_z, L_{\pm}] = \pm\hbar L_{\pm} \quad (1.485)$$

$$[L^2, L_{\pm}] = 0 \quad (1.486)$$

- wenn L_{\pm} auf $|\alpha\beta\rangle$ angewandt wird, entsteht wieder ein gemeinsamer Eigenzustand von L^2 und L_z , mit demselben Eigenwert von L^2 und einem Eigenwert von L_z , der um \hbar höher bzw. kleiner ist

$$L^2(L_{\pm}|\alpha\beta\rangle) = L_{\pm}L^2|\alpha\beta\rangle = \alpha L_{\pm}|\alpha\beta\rangle \quad (1.487)$$

$$L_z(L_{\pm}|\alpha\beta\rangle) = (L_{\pm}L_z + [L_z, L_{\pm}]|\alpha\beta\rangle) = (\beta \pm \hbar)L_{\pm}|\alpha\beta\rangle \quad (1.488)$$

$$\rightarrow L_{\pm}|\alpha\beta\rangle = C_{\pm}(\alpha, \beta)|\alpha, \beta \pm \hbar\rangle \quad (1.489)$$

mit einem Proportionalitätsfaktor C_{\pm}

- aus

$$\langle\alpha\beta|L^2 - L_z|\alpha\beta\rangle = \langle\alpha\beta|L_x^2 + L_y^2|\alpha\beta\rangle \geq 0 \quad (1.490)$$

folgt

$$\alpha - \beta^2 \geq 0 \text{ bzw. } \beta^2 \leq \alpha \quad (1.491)$$

- da β^2 eine obere Grenze hat, muss es einen Zustand $|\alpha\beta_{max}\rangle$ geben, dessen Eigenwert von L_z nicht erhöht werden kann

$$L_+|\alpha\beta_{max}\rangle = 0 \quad (1.492)$$

nun benutzen wir

$$L_-L_+ = (L_x - iL_y)(L_x + iL_y) \quad (1.493)$$

$$= L_x^2 + L_y^2 + i[L_x, L_y] = L^2 - L_z^2 - \hbar L_z$$

$$\rightarrow L_-L_+|\alpha\beta_{max}\rangle = (L^2 - L_z^2 - \hbar L_z)|\alpha\beta_{max}\rangle$$

$$= \underbrace{\alpha - \beta_{max}^2 - \hbar\beta_{max}}_{=0}|\alpha\beta_{max}\rangle \stackrel{!}{=} 0$$

$$\rightarrow \alpha = \beta_{max}(\beta_{max} + \hbar) \quad (1.494)$$

analog gibt es einen Zustand $|\alpha\beta_{min}\rangle$ mit

$$L_-|\alpha\beta_{min}\rangle = 0 \quad (1.495)$$

und nach ähnlicher Rechnung folgt

$$\alpha = \beta_{min}(\beta_{min} - \hbar) \quad (1.496)$$

diese beiden Gleichungen ergeben $-\beta_{max} = \beta_{min}$

- wir gelangen von $|\alpha\beta_{min}\rangle$ zu $|\alpha\beta_{max}\rangle$ in k Schritten von \hbar (L_+ wird k - mal angewandt)

$$\beta_{max} - \beta_{min} = 2\beta_{max} = k\hbar \quad (1.497)$$

$$\rightarrow \beta_{max} = \hbar \frac{k}{2} \text{ mit } k = 0, 1, 2, \dots \quad (1.498)$$

$$\alpha = \hbar^2 \frac{k}{2} \left(\frac{k}{2} + 1 \right) \quad (1.499)$$

- Nebenbemerkung

- für gerade k ($k = 2m$) sind die Eigenwerte von L_z gleich $m\hbar$ wie zuvor
- für ungerade k ($k = 2m + 1$) sind die Eigenwerte von L_z gleich

$$\frac{m+1}{2}\hbar \quad (1.500)$$

- letzteres hätten wir nicht gefunden, wenn wir mit den expliziten Ausdrücken für die L_i gearbeitet hätten
- Hinweis auf einen neuen quantenmechanischen Operator (Spin)
- im Allgemeinen

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (1.501)$$

(Gesamtdrehimpuls = Bahndrehimpuls + Spin)

- \vec{S} und \vec{J} müssen jeweils dieselben Kommutationsrelationen haben wie \vec{L}
- im folgenden nur $k = 2m$ (Bahndrehimpuls); Spin wird später behandelt

- Änderung der Notation: $|\alpha\beta\rangle \rightarrow |lm\rangle$, $\beta_{max} = \hbar l$

$$L^2|lm\rangle = \hbar^2 l(l+1)|lm\rangle, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (1.502)$$

$$L_z|lm\rangle = \hbar m|lm\rangle, \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l \quad (1.503)$$

die Quantenzahl l heißt **Drehimpuls** des Zustandes $|lm\rangle$

- Eigenfunktionen im Ortsraum

- Problem wird am einfachsten in Kugelkoordinaten gelöst

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta \quad (1.504)$$

– für die Operatoren folgt daraus nach kurzer Rechnung

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (\text{siehe Abschnitt 1.5.2}) \quad (1.505)$$

$$L_{\pm} = \hbar e^{\pm i\phi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (1.506)$$

– $L^2 = L_- L_+ + L_z^2 + \hbar L_z$ und L_z enthalten keine Ableitungen nach r
 → Eigenfunktionen von L^2 hängen nur von θ und ϕ ab

– die orthonormalen Eigenfunktionen von L_z hängen nur von ϕ ab

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (1.507)$$

– wir bezeichnen die gemeinsamen Eigenfunktionen von L^2 und L_z mit $Y_{lm}(\theta, \phi)$

– da die Eigenfunktionen von L_z nur von ϕ abhängen, muss Y_{lm} die Form

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi) \quad (1.508)$$

haben

– für den höchsten Zustand (mit $m = l$) gilt

$$L_+ Y_{ll} = 0 \quad (1.509)$$

$$\begin{aligned} \hbar e^{i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \Theta_{ll} e^{il\phi} &= \hbar e^{i(l+1)\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - l \cot \theta \right) \Theta_{ll}(\theta) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (1.510)$$

Differentialgleichung für Θ_{ll} :

$$\left(\frac{\partial}{\partial \theta} - l \cot \theta \right) \Theta_{ll}(\theta) = 0 \quad (1.511)$$

die Lösung dieser Differentialgleichung ist

$$\Theta_{ll}(\theta) = \text{const.} \sin^l \theta \quad (1.512)$$

– die anderen Zustände (noch nicht normiert) folgen durch Anwendung von L_- :

$$Y_{lm} = \text{const.} (L_-)^{l-m} \sin^l \theta e^{il\phi}, \quad m = -l, \dots, l \quad (1.513)$$

die Y_{lm} heißen **Kugelflächenfunktionen**. Nach kurzer Rechnung folgt inklusive Normierung

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (1.514)$$

mit den zugeordneten Legendre - Polynomen

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} \sqrt{1-x^2}^m \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} [(x^2-1)^l] \quad (1.515)$$

– es gilt

$$Y_{l, -m} = (-1)^m Y_{lm}^* \quad (1.516)$$

– Orthonormalitätsbedingung

$$\langle Y_{l'm'} | Y_{lm} \rangle = \overbrace{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta}^{\int d\Omega} Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (1.517)$$

– jede Funktion von θ, ϕ kann in den Y_{lm} entwickelt werden

$$g(\theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l C_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.518)$$

mit Koeffizienten

$$C_{lm} = \langle Y_{lm} | g \rangle = \int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \phi) g(\theta, \phi) \quad (1.519)$$

– explizite Ausdrücke für die Y_{lm} :

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (1.520)$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad (1.521)$$

$$Y_{1, \pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad (1.522)$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (1.523)$$

$$Y_{2, \pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} \quad (1.524)$$

$$Y_{2, \pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm i2\phi} \quad (1.525)$$

1.5.5 Rotationsinvariante Probleme

- Schrödingergleichung im Ortsraum in drei Dimensionen

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}^2 \psi(\vec{x}) + V(\vec{x}) \psi(\vec{x}) = E \psi(\vec{x}) \quad (1.526)$$

mit der Masse μ des Teilchens (m ist der Eigenwert von L_z/\hbar)

- oft hängt das Potential nur von $r = |\vec{x}|$ ab

$$V(\vec{x}) = V(r) \quad (1.527)$$

in diesem Fall sind Kugelkoordinaten am einfachsten

- Laplace - Operator in Kugelkoordinaten

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (1.528)$$

- aus Abschnitt 1.5.4: $L_z = -i\hbar\partial/(\partial\phi)$. Für L^2 gilt (siehe Abschnitt 1.5.4):

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = L_- L_+ + \hbar L_z + L_z^2 \quad (1.529)$$

$$\text{mit } L_{\pm} = \hbar e^{\pm i\phi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (1.530)$$

folgt nach kurzer Rechnung

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (1.531)$$

- daraus folgt für $\vec{\nabla}^2$

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{\hbar^2 r^2} L^2 \quad (1.532)$$

- Rotationssymmetrie heißt, dass

$$[H, \vec{L}] = 0 \quad (1.533)$$

$$\text{außerdem } [H, L^2] = 0 \quad (1.534)$$

$$\text{und } [L^2, L_z] = 0 \quad (1.535)$$

→ wir können ein System gemeinsamer Eigenfunktionen ψ_{Elm} der drei Operatoren H , L^2 und L_z finden:

$$H\psi_{Elm} = E\psi_{Elm} \quad (1.536)$$

$$L^2\psi_{Elm} = \hbar^2 l(l+1)\psi_{Elm} \quad (1.537)$$

$$L_z\psi_{Elm} = \hbar m\psi_{Elm} \quad (1.538)$$

- Separationsansatz:

$$\psi_{Elm}(r, \theta, \phi) = R_{Elm}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.539)$$

$$\begin{aligned} H\psi_{Elm} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \right) R_{Elm} Y_{lm} - \frac{1}{\hbar^2 r^2} L^2 R_{Elm} Y_{lm} \right] \\ &\quad + V(r) R_{Elm} Y_{lm} \\ &= \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R_{Elm} - \frac{l(l+1)}{r^2} R_{Elm} \right] \right. \\ &\quad \left. + V(r) R_{Elm} \right\} Y_{lm} \\ &\stackrel{!}{=} E R_{Elm} Y_{lm} \end{aligned} \quad (1.540)$$

daraus folgt die Radialgleichung für R_{Elm} (hängt nicht von der Quantenzahl m ab)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] + V(r) \right\} R_{El}(r) = E R_{El}(r) \quad (1.541)$$

→ die Eigenwerte von H sind $(2l+1)$ -fach entartet, denn es gibt $2l+1$ linear unabhängige Eigenfunktionen ($R_{El}Y_{lm}$ für $m = -l, \dots, l$) zum selben Eigenwert E

- nun führen wir eine Hilfsfunktion ein:

$$U_{El}(r) = rR_{El}(r) \quad (1.542)$$

damit wird aus der Radialgleichung

$$\overbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right]}{\equiv D_l} U_{El} \equiv D_l U_{El} = E U_{El} \quad (1.543)$$

diese Gleichung ähnelt der eindimensionalen Schrödingergleichung mit drei Unterschieden:

1. r geht von 0 bis ∞
2. zusätzlich zum Potential V gibt es eine repulsive Zentrifugalbarriere $l(l+1)\hbar^2/(2\mu r^2)$ (außer für $l=0$)
3. die Randbedingungen sind anders
 - D_l soll hermitesch sein

$$\langle U_1 | D_l | U_2 \rangle \stackrel{!}{=} \langle U_2 | D_l | U_1 \rangle^* \quad (1.544)$$

$$\int_0^\infty r^2 dr R_1^* D_l R_2 \rightarrow$$

$$\int_0^\infty dr U_1^* D_l U_2 \stackrel{!}{=} \int_0^\infty dr U_2 D_l U_1^* \quad (1.545)$$

$$\rightarrow \int dr U_1^* \frac{d^2}{dr^2} U_2 \stackrel{!}{=} \int dr U_2 \frac{d^2}{dr^2} U_1^* \quad (1.546)$$

$$[U_1^* U_2']_0^\infty - \int dr U_1^* U_2' \stackrel{!}{=} [U_2 U_1'^*]_0^\infty - \int dr U_2 U_1'^* \quad (1.547)$$

$$\rightarrow [U_1^* U_2 - U_1'^* U_2']_0^\infty \stackrel{!}{=} 0 \quad (1.548)$$

alternativ:

- H ist hermitesch:

$$\langle \psi_1 | H | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | H | \psi_1 \rangle^* \quad (1.549)$$

$$\int d\Omega \int_0^\infty dr r^2 \psi_1^* H \psi_2 = \int d\Omega \int_0^\infty dr r^2 \psi_2 H \psi_1^* \quad (1.550)$$

dies muss für beliebige ψ_1 und ψ_2 gelten, insbesondere für solche, die denselben Eigenwert l haben

→ die Terme mit $V(r)$ und $1/r^2$ sind auf beiden Seiten gleich. Es verbleiben Ableitungen nach r :

$$\int r^2 dr R_1^* \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) \right] R_2 = \int dr r^2 R_2 \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) \right] R_1^*$$

$$\text{mit } R = \frac{U}{r} \text{ folgt}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) \frac{U}{r} &= \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \left(\frac{U'}{r} - \frac{U}{r^2} \right) \quad (1.551) \\
&= \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (U' r - U) \\
&= \frac{1}{r^2} (U'' r + U' - U') = \frac{U''}{r}
\end{aligned}$$

und damit

$$\int dr U_1^* U''_2 = \int dr U_2^* U''_1 \quad (1.552)$$

$$[U_1^* U'_2]_0^\infty - \int dr U_1^* U'_2 = [U_2^* U'_1]_0^\infty - \int dr U_2^* U'_1 \quad (1.553)$$

$$\rightarrow [U_1^* U'_2 - U_2^* U'_1] \stackrel{!}{=} 0 \quad (1.554)$$

– damit

$$\int r^2 dr |R|^2 = \int dr |U|^2 \quad (1.555)$$

normierbar ist (auf 1 oder die δ -Funktion) muss gelten

$$\lim_{r \rightarrow \infty} U = \begin{cases} 0 & \text{für gebundene Zustände} \\ e^{ikr} & \text{für ungebundene Zustände} \end{cases} \quad (1.556)$$

in beiden Fällen verschwindet die Gleichung (1.554) an der oberen Grenze ($r \rightarrow \infty$; für ungebundene Zustände Grenzwertbildung wie in Abschnitt 1.3.3)

– untere Grenze: wir betrachten nur solche Potentiale, für die $r^2 V(r) \rightarrow 0$ für $r \rightarrow 0$. Dann gilt für $r \rightarrow 0$:

$$U''_l \approx \frac{l(l+1)}{r^2} U_l \quad (1.557)$$

(hängt nicht mehr von E ab) mit Lösungen

$$U_l \propto \begin{cases} r^{l-1} & \text{„reguläre Lösung“} \\ r^{-l} & \text{„irreguläre Lösung“} \end{cases} \quad (1.558)$$

zurück zu Gleichung (1.554)

$$[U_1^* U'_2 - U_2^* U'_1]_0^\infty = 0 \quad (1.559)$$

$$\text{wenn } \lim_{r \rightarrow 0} U = c, \quad c = \text{const.} \quad (1.560)$$

* Fall 1: $l > 0 \rightarrow$ irreguläre Lösung ausgeschlossen (nicht konstant), reguläre Lösung liefert $c = 0$

* Fall 2: $l < 0 \rightarrow$ reguläre Lösung liefert $c = 0$, irreguläre Lösung ist konstant und ergibt $\psi \propto 1/r$

$$\vec{\nabla}^2 \frac{1}{r} = -4\pi \delta(\vec{x}) \Rightarrow \vec{\nabla}^2 \psi \propto \delta(\vec{x}), \quad (1.561)$$

aber damit lässt sich die Schrödingergleichung bei $x = 0$ nicht erfüllen \rightarrow muss ausgeschlossen werden

in beiden Fällen überlebt nur die reguläre Lösung $\rightarrow c = 0$ und damit

$$U_l \propto r^{l+1} \rightarrow 0 \text{ für } r \rightarrow 0 \quad (1.562)$$

dies ist unabhängig von $V(r)$

1.5.6 Harmonischer Oszillator in drei Dimensionen

- isotropischer harmonischer Oszillator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}^2 + \frac{1}{2}\mu\omega^2 (x^2 + y^2 + z^2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}^2 + \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2 \quad (1.563)$$

- Separationsansatz:

$$\psi_{Elm}(r, \theta, \phi) = \frac{U_{El}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.564)$$

- Radialgleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 r^2 + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \right] U_{El} = EU_{El} \quad (1.565)$$

- für $r \rightarrow \infty$ dominiert der r^2 - Term und wir finden wie in Abschnitt 1.4.8.1

$$U \propto \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right), \quad y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} r \quad (1.566)$$

- wir schreiben nun

$$U(y) = v(y)e^{-y^2/2} \quad \text{und} \quad \epsilon = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (1.567)$$

→ Differentialgleichung für $v(y)$ (wie in Abschnitt 1.4.8.1)

$$v'' - 2yv' + \left[\epsilon - 1 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] v = 0 \quad (1.568)$$

wegen $U_l \propto y^{l+1}$ für $y \ll 1$ setzen wir an

$$v(y) = y^{l+1} \sum_{k=0}^{\infty} c_k y^k \quad (1.569)$$

→ einsetzen in die Differentialgleichung für v

→ Rekursionsrelation für die Koeffizienten c_k

- Potenzreihe muss abbrechen (siehe Abschnitt 1.4.8.1)

→ diskrete Energieniveaus

$$E = \left(2k + l + \frac{3}{2} \right) \hbar\omega, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (1.570)$$

- die Energie hängt nun ab von der Hauptquantenzahl $n = 2k + l$

$$E = \left(n + \frac{3}{2} \right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.571)$$

für gegebenes n sind die erlaubten Werte von l :

$$l = n - 2k = n, n - 2, \dots, 0 \text{ oder } 1 \quad (1.572)$$

die ersten vier Energieniveaus sind

$n = 0$	$l = 0$	$m = 1$	Entartung = 1
$n = 1$	$l = 1$	$m = 0, \pm 1$	Entartung = 3
$n = 2$	$l = 0, 2$	$m = 0, \pm 1, \pm 2$	Entartung = 6
$n = 3$	$l = 1, 3$	$m = 0, \pm 1; 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$	Entartung = 10

- Entartungen folgen immer aus Symmetrien
 - für gegebenes l sind die Zustände zu $m = -l, \dots, l$ entartet. Dies folgt aus der Rotationsinvarianz $[H, \vec{L}] = 0$
 - für gegebenes n sind die Zustände zu $l = n, n - 2, \dots, 0$ oder 1 entartet
 → es muss eine zusätzliche Symmetrie geben, aus der diese Entartung folgt (wird manchmal auch "zufällige Entartung" genannt, da die zugrunde liegende "versteckte Symmetrie" nicht sofort offensichtlich ist)
 Was ist diese zusätzliche Symmetrie? Wir definieren die Operatoren

$$\vec{a} = \frac{1}{\sqrt{2\mu\hbar\omega}} (\mu\omega\vec{X} + i\vec{P}) \quad (1.573)$$

$$\vec{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\mu\hbar\omega}} (\mu\omega\vec{X} - i\vec{P}) \quad (1.574)$$

damit folgt

$$H = \frac{1}{2\mu}\vec{P}^2 + \frac{1}{2}\mu\omega^2\vec{X}^2 = \hbar\omega \left(\vec{a}^\dagger\vec{a} + \frac{3}{2} \right) \quad (1.575)$$

d.h. H ist das Längenquadrat eines dreidimensionalen komplexen Vektors
 → invariant unter Rotationen in \mathbb{C}^2 . Das ist eine höhere Symmetrie als die Rotation in \mathbb{R}^3
 → höhere Entartung

1.5.7 Wasserstoffatom

1.5.7.1 Eigenwertproblem

- Wasserstoffatom besteht aus einem Proton (Masse m_p , Position \vec{r}_p) und einem Elektron (m_e, \vec{r}_e)
- wie in der klassischen Mechanik kann das Zweikörperproblem auf ein Einkörperproblem reduziert werden

$$\vec{R} = \frac{m_p\vec{r}_p + m_e\vec{r}_e}{m_p + m_e} \text{ - Schwerpunktskoordinate} \quad (1.576)$$

$$\vec{r} = \vec{r}_p - \vec{r}_e \text{ - Abstand} \quad (1.577)$$

klassische Hamiltonfunktion

$$\begin{aligned} \mathfrak{H} &= \frac{1}{2}m_p|\dot{\vec{r}}_p|^2 + \frac{1}{2}m_e|\dot{\vec{r}}_e|^2 + V(\vec{r}_p - \vec{r}_e) \\ &= \frac{1}{2}(m_p + m_e)|\dot{\vec{R}}|^2 + \frac{1}{2}\frac{m_p m_e}{m_p + m_e}|\dot{\vec{r}}|^2 + V(\vec{r}) \end{aligned} \quad (1.578)$$

gleichförmige Bewegung des Schwerpunktes kann ignoriert werden
 → wir betrachten nur das Einkörperproblem mit reduzierter Masse

$$\mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} \approx m_e, \text{ da } m_p \gg m_e \quad (1.579)$$

- Hamiltonoperator

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}^2 - \frac{e^2}{r} \quad (1.580)$$

- Separationsansatz

$$\psi_{Elm}(r, \theta, \phi) = \frac{U_{El}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.581)$$

- Radialgleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{e^2}{r} + \frac{l(l+1)}{2\mu r} \right] U_{El} = EU_{El} \quad (1.582)$$

die typischen Dimensionen des Problems sind

$$a_B = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.53 \text{ \AA} - \text{Bohrscher Radius} \quad (1.583)$$

$$R_y = \frac{e^2}{2a_B} = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \approx 13.6 \text{ eV} - \text{Rydberg} \quad (1.584)$$

mit $y = r/a_B$ und $\epsilon = E/R_y$ wird aus der Radialgleichung

$$\left[\frac{d^2}{dy^2} + \frac{2}{y} - \frac{l(l+1)}{y^2} + \epsilon \right] U = 0 \quad (1.585)$$

bzw. mit $\epsilon = -\beta^2 < 0$ (d.h. wir betrachten nur gebundene Zustände)

$$\left[\frac{d^2}{dy^2} + \frac{2}{y} - \frac{l(l+1)}{y^2} - \beta^2 \right] U = 0 \quad (1.586)$$

- Verhalten für große y

$$U'' = \beta^2 U \rightarrow U \propto e^{-\beta y}, \quad (e^{-\beta y} \text{ nicht normierbar}) \quad (1.587)$$

Verhalten für kleine y :

$$U \propto y^{l+1} \quad (\text{siehe Abschnitt 1.5.5}) \quad (1.588)$$

→ wir schreiben

$$U_{El}(y) = y^{l+1} e^{-\beta y} v_{El}(y) \quad (1.589)$$

und erhalten eine Differentialgleichung für v :

$$y v'' + 2(l+1 - \beta y) v' + 2[1 - \beta(l+1)] v = 0 \quad (1.590)$$

- Potenzreihenansatz für v :

$$v_{El}(y) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k y^k \quad (1.591)$$

Einsetzen in die Differentialgleichung

$$0 \stackrel{!}{=} \sum_{k=0}^{\infty} c_k \left[\underbrace{k(k-1)y^{k-1} + 2k(l+1)y^{k-1}}_{k \rightarrow k+1} + 2[-k\beta + 1 - \beta(l+1)]y^k \right]$$

$$c_{k+1} = 2c_k \frac{\beta(k+l+1) - 1}{(k+1)[k+2(l+1)]} \quad (1.592)$$

für $k \rightarrow \infty$ ist

$$\frac{c_{k+1}}{c_k} \rightarrow \frac{2\beta}{k} \quad (1.593)$$

dies ist das asymptotische Verhalten der Taylorreihe von $e^{2\beta y}$
 → Lösung wäre nicht normierbar
 → Potenzreihe muss für ein bestimmtes k ($k = n_r$) abbrechen:

$$\beta \stackrel{!}{=} \frac{1}{n_r + l + 1} \quad (1.594)$$

- nun definieren wir die **Hauptquantenzahl** $n = n_r + l + 1$

$$\rightarrow E_n = \epsilon R_y = -\beta^2 R_y = -\frac{R_y}{n^2} = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad (1.595)$$

die Energie hängt nur von n ab. Für gegebenes n sind die erlaubten Werte von l

$$l = n - n_r - 1 = n - 1, n - 2, \dots, 0 \quad (1.596)$$

und für gegebenes l sind die erlaubten Werte von m

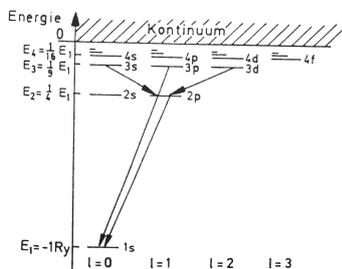
$$m = -l, \dots, l \quad (1.597)$$

→ die Entartung von E_n ist

$$\sum_{l=0}^n \sum_{m=-l}^l 1 = \sum_l (2l + 1) = n^2 \quad (1.598)$$

d.h. der zur Hauptquantenzahl n gehörige Eigenwert ist n^2 - fach entartet

- l heißt **Nebenquantenzahl** oder Drehimpuls
 m heißt **magnetische Quantenzahl**
 n_r heißt **radiale Quantenzahl**
- spektroskopische Notation:
 - die Zustände zu $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ heißen s, p, d, f, g, h, \dots Zustände
 → $1s$ ist der Zustand mit $n = 1, l = 0$
 $2s$ und $2p$ sind die Zustände mit $n = 2$ und $l = 0$ bzw. $l = 1$
 - m wird weggelassen



- Wellenfunktionen

– Potenzreihe für $v(y)$ bricht ab für

$$n_r = n - l - 1 \quad (1.599)$$

die Polynome, die aus der Rekursionsformel für die c_k folgen, heißen **zugeordnete Laguerre - Polynome**. Für diese gilt:

$$L_p^0(x) = e^x \frac{d^p}{dx^p} (e^{-x} x^p) \quad (1.600)$$

$$L_p^k(x) = (-1)^k \frac{d^k}{dx^k} L_{p+k}^0(x) \quad (1.601)$$

die Radialwellenfunktion ist

$$R_{nl}(y) \propto \exp\left(-\frac{y}{n}\right) \left(\frac{y}{n}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2y}{n}\right) \quad (1.602)$$

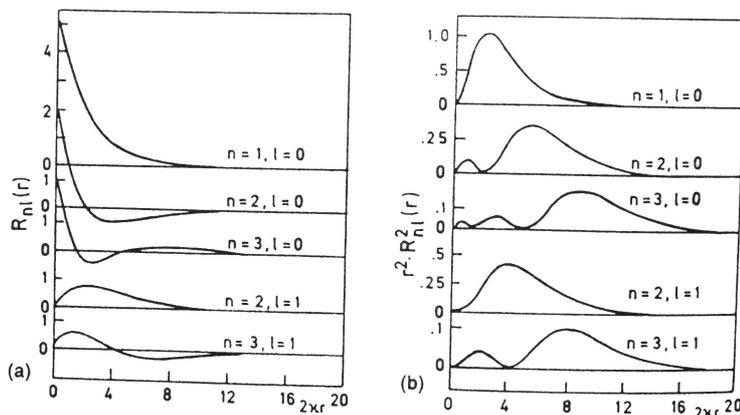
– die orthonormalen Wellenfunktionen sind

$$\begin{aligned} \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = & \frac{1}{a_B^{3/2}} \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{(n+l)!}} \left(\frac{2r}{na_B}\right) L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_B}\right) \\ & * \exp\left(-\frac{r}{na_B}\right) Y_{lm}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (1.603)$$

– die Radialwellenfunktion R_{nl} hat $n + l - 1$ Nullstellen. Die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte ist

$$P(r) = r^2 R_{nl}^2(r) \quad (1.604)$$

und wandert mit zunehmendem n nach außen



– man kann zeigen, dass

$$\langle r \rangle_{nlm} = \int d^3r |\psi_{nlm}(\vec{r})|^2 r = \frac{1}{2} a_B [3n^2 - l(l+1)] \quad (1.605)$$

→ die "Größe des Wasserstoffatoms" im Zustand $|nlm\rangle$ ist für große n proportional zu $n^2 a_B$

1.5.7.2 Entartung

- für festes l sind die Zustände zu $m = -l, \dots, l$ entartet. Dies folgt wieder aus der Rotationsinvarianz $[H, \vec{L}] = 0$
- für festes n sind die Zustände zu $l = 0, \dots, n - 1$ entartet. Dies ist wieder eine zufällige Entartung, die es nur für $V(r) \propto 1/r$ gibt
- Was ist die zusätzliche ("versteckte") Symmetrie?
in der klassischen Mechanik ist für ein $1/r$ - Potential der Runge - Lenz - Vektor konstant:

$$\vec{n} = \frac{1}{\mu} \vec{p} \times \vec{l} - \frac{e^2}{r} \vec{r} \quad (1.606)$$

→ in der Quantenmechanik gibt es einen Vektoroperator \vec{N} , der mit H kommutiert:

$$\vec{N} = \frac{1}{2\mu} [\vec{P} \times \vec{L} - \vec{L} \times \vec{P}] - \frac{e^2 \vec{R}}{\sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2}} \quad (1.607)$$

$$\rightarrow [H, \vec{N}] = 0 \quad (1.608)$$

1.5.7.3 Diskussion und Vergleich mit Experiment

- einige wichtige Konstanten

$$m_e c^2 = 0.511 \text{ MeV} \approx 0.5 \text{ MeV} \quad (1.609)$$

$$m_p c^2 = 938 \text{ MeV} \approx 1 \text{ GeV} \quad (1.610)$$

$$\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1836} \approx \frac{1}{2000} \quad (1.611)$$

$$\rightarrow \mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{m_p}} \approx m_e \quad (1.612)$$

$$\hbar c = 1973 \text{ eV} \overset{\circ}{\text{Å}} \approx 2 \text{ keV} \overset{\circ}{\text{Å}} = 200 \text{ MeV fm} \quad (1.613)$$

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137.04} = \frac{1}{137} - \text{Feinstrukturkonstante} \quad (1.614)$$

α ist dimensionslos, hat also immer denselben Wert, egal welche Einheiten wir wählen

→ viele Versuche, den Wert $1/137$ zu erklären, aber bisher erfolglos

- daraus folgen die typischen Dimensionen des Problems:

$$R_y = \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = 13.6 \text{ eV} - \text{Grundzustandsenergie} \quad (1.615)$$

$$a_B = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.53 \overset{\circ}{\text{Å}} - \text{typ. Größe des H-Atoms} \quad (1.616)$$

$$\lambda_e = \alpha a_B = \frac{\hbar}{m_e c} \approx 0.004 \overset{\circ}{\text{Å}} - \text{Compton-Wellenlänge} \quad (1.617)$$

- λ_e ist ein Maß dafür, wie stark das Elektron lokalisiert ist:

- um die Position des Elektrons mit Genauigkeit ΔX zu messen, z.B. durch Compton - Streuung (siehe Abschnitt 1.3.4), brauchen wir Photonen mit Impuls $\Delta P \approx \hbar/\Delta X$ bzw. Energie $\Delta E \approx \hbar c/\Delta X$
- die Energie des Photons darf aber nicht größer sein als $2m_e c^2$, da sonst ein Elektron - Positron - Paar erzeugt werden könnte

$$\Delta E \approx \frac{\hbar c}{\Delta X} < 2m_e c^2 \quad (1.618)$$

$$\rightarrow \Delta X \geq \frac{\hbar}{2m_e c} \approx \lambda_e \quad (1.619)$$

in der Berechnung des H-Atoms haben wir angenommen, dass das Elektron punktförmig ist. Dies ist streng genommen falsch, aber wegen $\lambda_e \ll \lambda_{aB}$ eine gute Näherung

- die Energieeigenwerte sind

$$E_n = -\frac{R_y}{n^2} = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2} \quad (1.620)$$

dies folgt auch aus dem **Bohr'schen Atommodell**:

1. klassische Bewegungsgleichung für ein Elektron auf einer Kreisbahn im Coulombpotential des Protons:

$$F = \frac{e^2}{r^2} = ma = \frac{mv^2}{r} \quad (1.621)$$

$$\rightarrow mv^2 r = e^2 \quad (1.622)$$

$$\rightarrow E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r} = -\frac{1}{2}mv^2 \quad (1.623)$$

2. wir postulieren, dass der Drehimpuls ein ganzzahliges Vielfaches von \hbar sein muss:

$$mvr = n\hbar \quad (1.624)$$

$$\rightarrow mv^2 r = n\hbar v = e^2 \quad (1.625)$$

$$\rightarrow v = \frac{e^2}{n\hbar} \quad (1.626)$$

$$\rightarrow E = -\frac{1}{2}mv^2 = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{R_y}{n^2} \quad (1.627)$$

dieses Modell mischt aber klassische und quantenmechanische Vorstellungen (z.B. Kreisbahnen) und ist historisch überholt. Man beachte:

$$\frac{v}{c} = O(\alpha) \quad (1.628)$$

- die Energieniveaus können nicht direkt gemessen werden, sondern nur die Energiedifferenzen zwischen den Niveaus
 - wenn dem H-Atom Energie zugeführt wird (z.B. in Form von Strahlung), kann das Elektron von einem Zustand $|n'\rangle$ zu einem angeregten Zustand $|n\rangle$ übergehen (mit $n > n'$)

- nach einer Weile "fällt" das Elektron vom angeregten Zustand $|n\rangle$ zurück und emittiert dabei ein Photon mit Energie

$$\hbar\omega_{nn'} = E_n - E_{n'} \quad (1.629)$$

- die Frequenz des Photons kann gemessen werden:

$$\omega_{nn'} = -\frac{R_y}{\hbar} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) = \frac{R_y}{\hbar} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.630)$$

- für festes n' erhält man als Funktion von n verschiedene Frequenzen:

$$\begin{aligned} n' = 1 &\rightarrow \omega_{n1} = \frac{R_y}{\hbar} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) && \text{Lyman - Serie} \\ n' = 2 &\rightarrow \omega_{n2} = \frac{R_y}{\hbar} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) && \text{Balmer - Serie} \\ n' = 3 &\rightarrow \omega_{n3} = \frac{R_y}{\hbar} \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{n^2} \right) && \text{Paschen - Serie} \end{aligned}$$

- die theoretischen Werte stimmen sehr gut mit dem Experiment überein \rightarrow großer Erfolg der Quantenmechanik. Es gibt aber kleine Abweichungen, die verschiedene Ursachen haben:

1. statt $\mu = m_e$ sollte man $\mu = m_e m_p / (m_e + m_p)$ benutzen
2. Feinstrukturkorrekturen:
 - (a) wir haben nichtrelativistisch gerechnet \rightarrow eine vollständige relativistische Rechnung (Dirac - Gleichung) ergibt Korrekturen in Potenzen von $v/c \approx \alpha$, beginnend mit α^2
 - (b) es gibt keine Spin - Bahn - Wechselwirkung, die auch Korrekturen der Größenordnung α^2 ergibt (Gesamtdrehimpuls $J = L + S$)
3. Hyperfeinstruktur: Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten von Proton und Elektron
4. es gibt Quantenfluktuationen des elektromagnetischen Feldes

- Messung der Wellenfunktionen

- wir nehmen an, dass wir für eine kurze Zeit ϵ eine externe Störung einschalten, z.B. ein äußeres elektrisches Feld, d.h.

$$H = H_0 + H_1 \quad (1.631)$$

mit H_0 : ungestörtes System, H_1 : Störung

- in der Zeit ϵ ändert sich der Zustand des Systems von $|nlm\rangle$ zu $|\psi(\epsilon)\rangle$:

$$\begin{aligned} |\psi(\epsilon)\rangle &= U(\epsilon)|nlm\rangle = \exp\left(-\frac{iH\epsilon}{\hbar}\right)|nlm\rangle \\ &\approx \left(I - \frac{i}{\hbar}\epsilon H\right)|nlm\rangle = \left(I - \frac{i\epsilon}{\hbar}(H_0 + H_1)\right)|nlm\rangle \\ &= \left(1 - \frac{i\epsilon}{\hbar}E_n\right)|nlm\rangle - \frac{i\epsilon}{\hbar}H_1|nlm\rangle \end{aligned} \quad (1.632)$$

die Wahrscheinlichkeit, dass sich das System nach der Zeit ϵ in einem anderen Zustand $|n'l'm'\rangle$ befindet, ist

$$|\langle n'l'm'|\psi(\epsilon)\rangle|^2 = \left| -\frac{i\epsilon}{\hbar}\langle n'l'm'|H_1|nlm\rangle \right|^2 \quad (1.633)$$

- die Übergangsrate zwischen den beiden Zuständen wird kontrolliert durch das Matrixelement $\langle n'l'm'|H_1|nlm\rangle$
- dies ist ein Integral über \mathbb{R}^3 , in dem die Wellenfunktionen vorkommen
- die in der Quantenmechanik vorhergesagten Wellenfunktionen können durch Vergleich mit den experimentell beobachteten Übergangsraten getestet werden

1.5.7.4 Schalenmodell der Atome

- ein Atom besteht aus einem Kern mit Kernladungszahl Z und Z Elektronen
- wenn die Wechselwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigt wird, ist der Hamiltonoperator

$$H = \sum_{i=1}^Z \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) \quad (1.634)$$

- die Schrödingergleichung $H\psi = E\psi$ kann durch einen Produktansatz gelöst werden

$$\bar{\psi}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_Z) = \prod_{i=1}^Z Z\psi_{n_i l_i m_i}(\vec{x}_i) \rightarrow E = \sum_i E_{n_i} \quad (1.635)$$

- für das Schalenmodell der Atome brauchen wir zusätzlich noch
 1. den Spin, d.h. ein Elektron kommt in zwei Zuständen vor (Spin oben oder Spin unten)
 - Entartung verdoppelt
 2. das Pauli - Prinzip, d.h. jeder Quantenzustand kann nur einmal besetzt sein
- die Elektronen besetzen nun nacheinander die Zustände niedrigster Energie
 - $Z = 2$: zwei $n = 1$ Zustände mit $l = 0$ und Spin oben/unten $\hat{=}$ Konfiguration $(1s)^2$
 - $n = 1$ Schale gefüllt für Helium
 - $Z = 10$: alle $n = 1$ und $n = 2$ Zustände besetzt $\hat{=}$ Konfiguration $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$
 - $n = 1$ und $n = 2$ Schale gefüllt für Neon
- die chemischen Eigenschaften der Atome werden wesentlich durch die Konfiguration der Elektronen in der äußeren Schale bestimmt
- für eine quantitative Beschreibung der Atome muss das Modell verbessert werden:
 - Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen
 - Entartung der l - Zustände wird aufgehoben
 - Kopplung der Drehimpulse
 - Entartung der Spinzustände wird aufgehoben
 - Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten von Proton und Elektron
 - Entartung der m - Zustände wird aufgehoben

1.6 Drehimpuls und Spin

1.6.1 Was ist Spin?

- Spin ist ein quantenmechanischer Freiheitsgrad, den es in der klassischen Mechanik nicht gibt
→ die Wellenfunktion eines Teilchens enthält eine zusätzliche (diskrete) Spinvariable σ , d.h.

$$\psi_0 \psi_\sigma(x, y, z) \quad (1.636)$$

- Spin kann man am besten verstehen als eine Art Drehimpuls:

- wir nehmen an, wir präparieren ein Elektron in einem Zustand $|\psi\rangle$ mit Impuls Null, d.h.

$$\vec{P}|\psi\rangle = 0 \rightarrow \vec{L}|\psi\rangle = 0 \quad (1.637)$$

- eine Messung von L_z sollte Null ergeben
- wenn man ein Experiment durchführt, das den Drehimpuls in z -Richtung mißt, findet man aber ein Ergebnis von $\pm\hbar/2$
→ das Elektron muss einen intrinsischen Drehimpuls haben, der nicht von seiner Bewegung auf einer Bahn stammt
- dies ist ähnlich wie beim (klassischen) Kreisel ("spinning top"), daher der Name Spin
- das klassische Modell des Kreisels ist aber aus vielen Gründen nicht anwendbar
 - * wenn man das gemessene magnetische Moment eines Elektrons aus der Rotation der Ladungsverteilung des Elektrons herleiten wollte, müßte sich das Elektron mit Überlichtgeschwindigkeit drehen
 - * ein punktförmiges Teilchen könnte nie einen Spin haben
 - * im klassischen Grenzwert ($\hbar \rightarrow 0$) würde der Spin verschwinden
→ wir betrachten Spin als eine intrinsische quantenmechanische Eigenschaft des Teilchens

- Gesamtdrehimpuls \vec{J} setzt sich zusammen aus Bahndrehimpuls \vec{L} und \vec{S}

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (1.638)$$

- Eigenwertgleichung für S^2 und S_z

$$S^2|\psi\rangle = \hbar^2 s(s+1)|\psi\rangle \quad (1.639)$$

$$S_z|\psi\rangle = \hbar s_z|\psi\rangle, \quad s_z = -s, \dots, s \quad (1.640)$$

- die Spinquantenzahl s eines Teilchens ist unveränderlich, aber die Spinausrichtung s_z kann sich ändern
- in der Natur kommen Elementarteilchen mit folgenden Spins vor:

Spin 1/2	z.B. Elektron, Neutrinos, Quarks
Spin 1	z.B. Photon, Gluonen
hypothetisch:	
Spin 0	Higgs - Boson
Spin 2	Graviton in Quantengravitation

- zusammengesetzte Teilchen können diese oder andere Spins haben, z.B.

Spin 0	Pion
Spin 1/2	Proton, Neutron
Spin 3/2	Δ - Baryon

- im folgenden betrachten wir nur Teilchen mit Spin 1/2, d.h. $s = 1/2$ und $s_z = \pm 1/2$. Als Beispiel für ein Spin 1/2 - Teilchen wählen wir das Elektron

1.6.2 Kinematik des Spins

- wir haben bereits im Abschnitt 1.5.4 gesehen, dass der Drehimpulsoperator halbzahligke Eigenwerte haben kann
→ Ergebnisse von Abschnitt 1.5.4 sind auch auf \vec{J} und \vec{S} anwendbar
- die Komponenten von \vec{S} müssen dieselben Kommutationsrelationen haben wie die Komponenten von \vec{L} bzw. \vec{J} :

$$[S_i, S_j] = i\hbar \sum_k \epsilon_{ijk} S_k \quad (1.641)$$

- wegen $s_z = -s, \dots, s$ gibt es für $s = 1/2$ zwei orthogonale Zustände

$$|ss_z\rangle = \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \text{ und } \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (1.642)$$

diese beiden Zustände spannen einen zweidimensionalen Raum auf

- Notation für die Einheitsvektoren

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |\uparrow\rangle \quad (1.643)$$

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |\downarrow\rangle \quad (1.644)$$

- Matrixform des Operators S_z in dieser Darstellung

$$\left. \begin{array}{l} S_z |\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle \\ S_z |\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle \end{array} \right\} \begin{array}{l} \langle \uparrow | S_z | \uparrow \rangle = \frac{\hbar}{2} \\ \langle \downarrow | S_z | \uparrow \rangle = 0 \end{array} \quad \begin{array}{l} \langle \uparrow | S_z | \downarrow \rangle = 0 \\ \langle \downarrow | S_z | \downarrow \rangle = -\frac{\hbar}{2} \end{array} \quad (1.645)$$

$$\rightarrow S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.646)$$

- um die Matrixform von S_x und S_y zu finden, betrachten wir die Operatoren $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$ von Abschnitt 1.5.4:

$$S_+ |\uparrow\rangle = 0 \quad S_+ |\downarrow\rangle = c |\uparrow\rangle \quad (1.647)$$

$$\rightarrow \langle \uparrow | S_+ | \uparrow \rangle = 0 \quad \langle \uparrow | S_+ | \downarrow \rangle = c \quad (1.648)$$

$$\langle \downarrow | S_+ | \uparrow \rangle = 0 \quad \langle \downarrow | S_+ | \downarrow \rangle = 0 \quad (1.649)$$

$$\Rightarrow S_+ = \begin{pmatrix} 0 & c \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.650)$$

$$\langle \uparrow | S_- = 0 \quad \langle \downarrow | S_- = \langle \uparrow | c^* \quad (1.651)$$

$$\rightarrow \langle \uparrow | S_- | \uparrow \rangle = 0 \quad \langle \uparrow | S_- | \downarrow \rangle = 0 \quad (1.652)$$

$$\langle \downarrow | S_- | \uparrow \rangle = c^* \quad \langle \downarrow | S_- | \downarrow \rangle = 0 \quad (1.653)$$

$$\Rightarrow S_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ c^* & 0 \end{pmatrix} \quad (1.654)$$

um c zu berechnen, betrachten wir das Matricelement

$$\langle \downarrow | S_- S_+ | \downarrow \rangle = |c|^2 \langle \uparrow | \uparrow \rangle = |c|^2 \quad (1.655)$$

$$\begin{aligned} S_- S_+ &= (S_x - iS_y)(S_x + iS_y) = S_x^2 + S_y^2 + i[S_x, S_y] \\ &= S_x^2 + S_y^2 - \hbar S_z = S^2 - S_z^2 - \hbar S_z \end{aligned} \quad (1.656)$$

und damit

$$|c|^2 = \langle \downarrow | S^2 - S_z^2 - \hbar S_z | \downarrow \rangle \quad (1.657)$$

$$= \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - \hbar^2 \left(-\frac{1}{2} \right)^2 - \hbar \left(-\frac{\hbar}{2} \right) = \hbar^2 \left(\frac{3}{4} - \frac{1}{4} + \frac{1}{2} \right) = \hbar^2$$

ohne Beschränkung der Allgemeinheit wählen wir c reell und positiv $\rightarrow c = \hbar$

$$S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.658)$$

$$S_x = \frac{1}{2}(S_+ + S_-) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.659)$$

$$S_y = \frac{1}{2i}(S_+ - S_-) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{pmatrix} \quad (1.660)$$

- außerdem folgt

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \hbar^2 \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) I \quad (1.661)$$

dies zeigt, dass die Größe des Spins ($s = 1/2$) für das Elektron immer gleich ist, denn

$$S^2 \psi = \hbar^2 \frac{3}{4} \psi \quad (1.662)$$

für alle Zustände si des Elektrons

$\rightarrow s = 1/2$ ist intrinsische Eigenschaft des Elektrons (wie Masse oder Ladung)

- ein Elektron ist beschrieben durch eine Wellenfunktion mit zwei Komponenten

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_+(x, y, z) \\ \psi_-(x, y, z) \end{pmatrix} = \psi_+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \psi_- \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.663)$$

- eine solche Wellenfunktion heißt **Spinor**. Bisher hatten wir betrachtet:

- Skalar: eine Komponente
- Vektor im \mathbb{R}^3 : drei reelle Komponenten

im Gegensatz dazu hat ein Spinor zwei komplexe Komponenten

- der Spinoperator \vec{S} wirkt nicht auf die Ortskoordinaten, sondern nur auf die zwei Spinkomponenten der Wellenfunktion
 → \vec{S} kommutiert mit X, Y, Z und auch mit P_x, P_y, P_z
 → wir können eine Basis von gemeinsamen Eigenzuständen finden: $|xyzs_z\rangle$
- ein Zustand im Hilbertraum ist in dieser Basis

$$|\psi\rangle \xrightarrow{\vec{X}-S_z\text{-Basis}} \begin{pmatrix} \psi_+(x, y, z) \\ \psi_-(x, y, z) \end{pmatrix} \quad (1.664)$$

- und die Normierungsbedingung ist

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \sum_{s_z} \int d^3x \langle \psi | xyzs_z \rangle \langle xyzs_z | \psi \rangle \quad (1.665)$$

$$1 = \int d^3x (|\psi_+(x, y, z)|^2 + |\psi_-(x, y, z)|^2) \quad (1.666)$$

die Größen $|\psi_{\pm}|^2$ sind Wahrscheinlichkeitsdichten, das Elektron bei $\vec{x} = (x, y, z)$ mit Spinprojektion $s_z = \pm \hbar/2$ zu finden

- der Hilbertraum ist nun doppelt so groß:
 V_s sei der Hilbertraum für die Spin - Freiheitsgrade ($\dim = 2$). V_0 sei der Hilbertraum für die restlichen Freiheitsgrade ($\dim = \infty$ im Allgemeinen)
 → der Hilbertraum V_e des Elektrons ist das direkte Produkt der beiden Räume

$$V_e = V_s \otimes V_0 \quad (1.667)$$

anschauliche Bedeutung:

direktes Produkt von zwei Räumen V_1 und V_2 heißt, dass an jedem Punkt von V_1 eine Kopie des Raumes V_2 existiert (und umgekehrt)

- für die Spin-1/2-Algebra benutzt man die **Pauli - Matrizen** $\vec{\sigma}$:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.668)$$

→ der Spinoperator kann geschrieben werden als

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \quad (1.669)$$

(die drei Komponenten der Vektoren \vec{S} und $\vec{\sigma}$ sind jeweils 2×2 - Matrizen)

- Eigenschaften der Pauli - Matrizen:

1. für die Produkte gilt

$$\sigma_i \sigma_j = i \sigma_k \quad (1.670)$$

mit $i, j, k =$ zyklische Permutation von x, y, z . Und damit sind die Kommutatoren

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i \sigma_k \quad (1.671)$$

mit $i, j, k =$ zyklische Permutation von x, y, z

2. die Spuren verschwinden

$$\text{tr}\sigma_i = 0, \quad i = x, y, z \quad (1.672)$$

3. die Quadrate sind gleich der Einheitsmatrix

$$\sigma_i^2 = I \quad (1.673)$$

bzw. allgemeiner für einen reellen Einheitsvektor \hat{n} :

$$(\vec{\sigma}\hat{n})^2 = I \quad (1.674)$$

4. sie antikommutieren miteinander

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = \sigma_i\sigma_j + \sigma_j\sigma_i = 0, \quad i \neq j \quad (1.675)$$

und damit

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{ij}I \quad (1.676)$$

5. die Einheitsmatrix I kann als vierte Pauli - Matrix σ_0 betrachtet werden, dann folgt aus 4

$$\text{tr}(\sigma_\alpha\sigma_\beta) = 2\delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = 0, x, y, z \quad (1.677)$$

→ jede 2×2 - Matix M kann als Linearkombination der vier Paulimatrizen geschrieben werden:

$$M = \sum_{\alpha=0,x,y,z} m_\alpha\sigma_\alpha, \quad m_\alpha = \frac{1}{2}\text{tr}(M\sigma_\alpha) \quad (1.678)$$

wenn M hermitesch ist, sind die Koeffizienten m_α reell, ansonsten sind sie komplex

6. für Vektoroperatoren \vec{A} und \vec{B} , die mit $\vec{\sigma}$ kommutieren gilt:

$$(\vec{A}\vec{\sigma})(\vec{B}\vec{\sigma}) = (\vec{A}\vec{B})I + i(\vec{A} \times \vec{B})\vec{\sigma} \quad (1.679)$$

7. für Rotationen im Spinorraum gilt

$$U[R(\vec{\theta})] = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\vec{\theta}\vec{S}\right) = \exp\left(-\frac{i}{2}\vec{\theta}\vec{\sigma}\right) \quad (1.680)$$

$$= \exp\left(-i\frac{\theta}{2}\hat{\theta}\vec{\sigma}\right)$$

$$U[R(\vec{\theta})] = \cos\frac{\theta}{2}I - i\sin\frac{\theta}{2}\hat{\theta}\vec{\sigma} \quad (1.681)$$

1.6.3 Dynamik des Spins

- klassische Elektrodynamik: Wechselwirkung zwischen einem magnetischen Dipolmoment $\vec{\mu}$ und einem Magnetfeld \vec{B} ist beschrieben durch

$$\mathfrak{H}_{WW} = -\vec{\mu}\vec{B} \quad (1.682)$$

für ein Teilchen mit Ladung q , das sich auf einer Kreisbahn bewegt, ist

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2mc} \vec{L} \quad (1.683)$$

das Verhältnis

$$\gamma = \frac{|\vec{\mu}|^2}{\vec{L}} \quad (1.684)$$

heißt **gyromagnetisches Verhältnis**

- Magnetfeld und Bahndrehimpuls (kein Spin) in der Quantenmechanik: Hamiltonoperator für ein Teilchen im Magnetfeld $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{P} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 = \frac{P^2}{2m} - \frac{q}{2mc} (\vec{p}\vec{A} - \vec{A}\vec{P}) + \frac{q^2 A^2}{2mc^2} \quad (1.685)$$

nun betrachten wir den folgenden Fall:

- Coulomb - Eichung ($\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$)
- \vec{B} sei so klein, dass der \vec{A}^2 - Term in H vernachlässigt werden kann
- \vec{B} zeige in z - Richtung und sei konstant:

$$\vec{A} = \frac{B}{2} \begin{pmatrix} -y \\ x \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow \vec{B} = B\hat{z} \quad (1.686)$$

damit folgt

$$\begin{aligned} (\vec{P}\vec{A})|\psi\rangle \rightarrow -i\hbar\vec{\nabla}(\vec{A}\psi) &= -i\hbar [(\vec{\nabla}\vec{A}) + \vec{A}(\vec{\nabla}\psi)] \\ &= -i\hbar(\vec{A}\vec{\nabla})\psi \rightarrow (\vec{A}\vec{P})\psi \end{aligned} \quad (1.687)$$

und somit

$$\begin{aligned} H_{WW} &= -\frac{q}{2mc} 2\vec{A}\vec{P} = -\frac{q}{2mc} B(-yP_x + xP_y) \\ &= -\frac{q}{2mc} BL_z \end{aligned} \quad (1.688)$$

$$H_{WW} = -\frac{q}{2mc} \vec{L}\vec{B} \quad (1.689)$$

genau wie im klassischen Fall

- wegen der Quantisierung des Drehimpulses ist

$$\mu_z = \frac{q}{2mc} L_z = \frac{q\hbar}{2mc} n, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1.690)$$

die Größe

$$\mu_B = \frac{|q|\hbar}{2mc} \quad (1.691)$$

heißt **Bohr - Magneton** des Teilchens

- analog sollte auch mit dem Spin des Teilchens ein magnetisches Moment verbunden sein:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{S} \quad (1.692)$$

mit einer Konstanten γ . Beim Bahndrehimpuls war $\gamma = q/(2mc)$, für den Spin führen wir einen zusätzlichen Faktor g ein und schreiben

$$\vec{\mu} = g \frac{q}{2mc} \vec{S} \quad (1.693)$$

$$\rightarrow H_{WW} = -\vec{\mu} \vec{B} = -\gamma \vec{S} \vec{B} = -g \frac{q}{2mc} \vec{S} \vec{B} = -g \frac{q\hbar}{4mc} \vec{\sigma} \vec{B} \quad (1.694)$$

der Faktor g folgt nicht aus unserer bisherigen Theorie. Für Elektron gilt:

- klassisch wäre $g = 1$
- relativistische Quantenmechanik (Diracgleichung) liefert $g = 2$
- QED liefert Korrekturen zu $g = 2$ in Potenzen von α :

$$g = 2 \left[1 + \frac{\alpha}{2\pi} + \dots \right] \quad (1.695)$$

Vorhersage der QED bis $O(\alpha^4)$: $g = 2 * 1.001159652201(27)$

- experimenteller Wert: $g = 2 * 1.001159652188(4)$

- Dynamik des Spins im Magnetfeld

$$|\psi(t)\rangle = U(t)|\psi(0)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} |\psi(0)\rangle \quad (1.696)$$

$$H = -\vec{\mu} \vec{B} = -\gamma \vec{S} \vec{B} \quad (1.697)$$

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \gamma [\vec{S} \vec{B}] t\right) |\psi(0)\rangle \quad (1.698)$$

Ende von Abschnitt 1.6.2: Rotation im Spinorraum ist gegeben durch

$$U = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \theta \vec{S}\right) \quad (1.699)$$

$\rightarrow \vec{S}$ präzisiert um \vec{B} mit der Kreisfrequenz $\gamma |\vec{B}|$

- dieser Effekt kann ausgenutzt werden, um den g -Faktor des Elektrons zu messen: "parametrische Resonanzmethode"
- wenn man sowohl Spin als auch Bahndrehimpuls berücksichtigt, erhält man die Schrödingergleichung für ein Teilchen mit Spin 1/2 im elektromagnetischen Feld. Diese heißt **Pauli - Gleichung**:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = H_p |\psi\rangle \quad (1.700)$$

$$\text{mit } H_p = \frac{1}{2m} \left(\vec{P} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 + q\Phi - g \frac{q\hbar}{4mc} \vec{\sigma} \vec{B} \quad (1.701)$$

Diskussion:

- H_p ist eine 2×2 -Matrix
 \rightarrow die Pauligleichung ist eine Gleichung für eine Wellenfunktion mit zwei Komponenten

- die Pauligleichung ist nichtrelativistisch. Die korrekte relativistische Gleichung heißt **Dirac - Gleichung**, diese ist eine Gleichung für eine Wellenfunktion mit vier Komponenten
- experimenteller Nachweis des Spins: Stern - Gerlach - Experiment (vereinfacht dargestellt)

- ein Teilchenstrahl wird durch ein inhomogenes Magnetfeld geschickt und an einem Detektor gemessen
- \vec{B} sei in z - Richtung, und $\partial B_z / (\partial z) < 0$
- klassische Kraft:

$$\begin{aligned}\vec{F} &= -\vec{\nabla}\mathcal{H} = \vec{\nabla}(\vec{\mu}\vec{B}) & (1.702) \\ &= (\vec{\mu}\vec{\nabla})\vec{B} + (\vec{B}\vec{\nabla})\vec{\mu} + \vec{\mu} \times (\vec{\nabla} \times \vec{B}) + \vec{B} \times (\vec{\nabla} \times \vec{\mu}) \\ &= (\vec{\mu}\vec{\nabla})\vec{B}, \text{ da } \vec{\mu} = \text{const.}, \vec{\nabla} \times \vec{B} = 0\end{aligned}$$

$$\vec{F} = \mu_z \frac{\partial B_z}{\partial z} \hat{z} \quad (1.703)$$

- da im klassischen Fall μ_z beliebig sein kann, würde man am Detektor eine kontinuierliche Spur erwarten (Fall A). Tatsächlich findet man diskrete Punkte
 - magnetisches Moment und damit Drehimpuls ist quantisiert (z.B. für Spin 1/2: $2s + 1 = 2$, also zwei Punkte)
- wenn man das Teilchen in einem Zustand mit $l = 0$ präpariert, kann man die Existenz des Spins zeigen z.B. mit H-Atomen im Grundzustand mit Elektronenspin nach oben:

$$\psi_{in} = \psi_y(\vec{R})\psi_{100}(\vec{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.704)$$

mit dem Wellenpaket ψ_y , das die Bewegung des Schwerpunktes \vec{R} beschreibt (Protonenspin kann vernachlässigt werden, da $\mu_p \propto \mu_e m_e / m_p \ll \mu_e$)
Elektronenspin nach oben → μ_z nach unten → Kraft nach oben

$$\rightarrow \psi_{out} = \psi_{y,+z}(\vec{R})\psi_{100}(\vec{r}) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.705)$$

d.h. das Wellenpaket hat nun auch eine Geschwindigkeitskomponente in $+z$ - Richtung. Analog für Spinor nach unten

$$\psi_{in} = \psi_y(\vec{R})\psi_{100}(\vec{r}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.706)$$

$$\rightarrow \psi_{out} = \psi_{y,-z}(\vec{R})\psi_{100}(\vec{r}) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.707)$$

bzw. allgemein

$$\psi_{in} = \psi_y(\vec{R})\psi_{100}(\vec{r}) \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (1.708)$$

$$\begin{aligned}\rightarrow \psi_{out} &= \psi_{y,+z}(\vec{R})\psi_{100}(\vec{r}) \begin{pmatrix} \alpha \\ 0 \end{pmatrix} & (1.709) \\ &+ \psi_{y,-z}(\vec{R})\psi_{100}(\vec{r}) \begin{pmatrix} 0 \\ \beta \end{pmatrix}\end{aligned}$$

d.h. durch den Stern - Gerlach - Magneten werden die beiden Spinpolarisationen getrennt

- wenn man einen der beiden Anteile herausfiltert, erhält man einen spinpolarisierten Strahl

1.6.4 Kopplung bzw. Addition von Drehimpulsen

1.6.4.1 einfaches Beispiel

- wir betrachten ein System aus zwei Spin 1/2 Teilchen (Bahndrehimpuls ignoriert)
- der Hilbertraum $V = V_1 \otimes v_2$ des Systems hat Dimension $2 * 2 = 4$ und wird von vier Vektoren aufgespannt:

$$|s_1, m_q\rangle \otimes |s_2, n_2\rangle \equiv |s_1 m_1 s_2 m_2\rangle \quad (1.710)$$

mit $s_i = 1/2$ und $m_i = \pm 1/2$ für $i = 1, 2$ ("Produktbasis"). Für diese gilt

$$S_i^2 |s_1 m_1 s_2 m_2\rangle = \hbar^2 s_i (s_i + 1) |s_1 m_1 s_2 m_2\rangle \quad (1.711)$$

$$s_{iz} |s_1 m_1 s_2 m_2\rangle = \hbar m_i |s_1 m_1 s_2 m_2\rangle \quad (1.712)$$

- Notation für die vier Basisvektoren:

$$|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle \quad (1.713)$$

- Fragestellung: Was sind die möglichen Werte für den Gesamtspin des Systems und dessen z - Komponente?
- der Operator für den Gesamtspin ist

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 \quad (1.714)$$

mit z - Komponente

$$S_z = S_{1z} + S_{2z} \quad (1.715)$$

- in der Produktbasis sind dies 4×4 - Matrizen

$$\vec{S} = \vec{S}_1 \otimes I + I \otimes \vec{S}_2 \quad (1.716)$$

$$\vec{S}_z = S_{1z} \otimes I + I \otimes S_{2z} \quad (1.717)$$

- da S_z mit S_1^2, S_2^2, S_{1z} und S_{2z} kommutiert, ist die Produktbasis eine Eigenbasis von S_z , d.h. S_z ist diagonal

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.718)$$

d.h. die erlaubten Eigenwerte von S_z sind $\hbar m$ mit $m = 1, 0, 0, -1$

- für S^2 gilt

$$S^2 = (\vec{s}_1 + \vec{s}_2)(\vec{S}_1 + \vec{S}_2) = S_1^2 + S_2^2 + 2\vec{S}_1\vec{S}_2 \quad (1.719)$$

S^2 kommutiert mit S_1^2 und S_2^2 , aber nicht mit S_{1z} und S_{2z} . Die explizite Form von S^2 in der Produktbasis ist

$$S^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (1.720)$$

→ die Zustände $|\uparrow\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\downarrow\rangle$ sind Eigenzustände von S^2 (mit $s = 1$). Die Zustände $|\uparrow\downarrow\rangle$ und $|\downarrow\uparrow\rangle$ sind keine Eigenzustände von S^2

- wir müssen nun die Untermatrix

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.721)$$

diagonalisieren (= Basistransformation)

→ die Linearkombinationen

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle \pm |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (1.722)$$

sind Eigenzustände von S^2 mit $s = 1$ bzw. $s = 0$

→ S^2 und S_z sind diagonal in der "Gesamtspinbasis", bestehend aus den Zuständen

$$\left. \begin{array}{l} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{array} \right\} \begin{array}{ll} s = 1 & m = 1 \\ s = 1 & m = 0 \\ s = 1 & m = -1 \end{array} \quad \text{Spin - Triplet} \quad (1.723)$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \end{array} \right\} \begin{array}{ll} s = 0 & m = 0 \end{array} \quad \text{Spin - Singlet} \quad (1.724)$$

- die Triplet - Zustände sind symmetrisch unter Teilchenaustausch ($1 \leftrightarrow 2$), der Singlet - Zustand ist antisymmetrisch unter Teilchenaustausch
- das Problem der Drehimpulskopplung ist im Wesentlichen das Finden einer Basistransformation:
Produktbasis (S_i^2 und S_{iz} diagonal) → Gesamtspinbasis (S_i^2 , S^2 , S_z diagonal)
symbolisch: $1/2 \otimes 1/2 = 1 \oplus 0$
- welche der beiden Basen wir benutzen, hängt vom physikalischen Problem ab, z.B.

– zwei Spins, die mit einem externen Magnetfeld $\vec{B} = B\hat{z}$ wechselwirken:

$$H = -(\gamma_1\vec{S}_1 + \gamma_2\vec{S}_2)\vec{B} = -\gamma_1 S_{1z} B - \gamma_2 S_{2z} B \quad (1.725)$$

→ Produktbasis

– zwei Spins, die miteinander wechselwirken:

$$H = a\vec{S}_1\vec{S}_2 = \frac{a}{2} (S^2 - S_1^2 - S_2^2) \quad (1.726)$$

→ Gesamtspinbasis

1.6.4.2 Allgemeines Problem

- wir wollen zwei beliebige Drehimpulse \vec{J}_1 und \vec{J}_2 koppeln:

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2 \quad (1.727)$$

- diese können ganz- oder halbzahlig sein
- \vec{J}_1 und \vec{J}_2 kommutieren miteinander
- ohne Beschränkung der Allgemeinheit sei $j_1 \geq j_2$

Fragestellung: Was sind die Eigenwerte und Eigenzustände von J^2 und J_z ?

- wir müssen eine Transformation von der Produktbasis

$$|j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle = |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \quad (1.728)$$

zur Gesamtbasis

$$|j_1 j_2 j m\rangle \quad (1.729)$$

finden.

- eine solche Transformation ist durch eine unitäre Matrix U gegeben. Symbolisch:

$$(\text{Gesamtspinbasis})_i = \sum_j \underbrace{U_{ij}}_{(*)} \underbrace{(\text{Produktzustand})_j}_{(**)} \quad (1.730)$$

konkret:

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} \underbrace{|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle}_{(**)} \underbrace{\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j m\rangle}_{=C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m)} \quad (1.731)$$

die Matrixelemente von U , d.h. die $C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m)$ heißen **Clebsch - Gordon - Koeffizienten**. Diese können ohne Beschränkung der Allgemeinheit reell gewählt werden (d.h. U ist orthogonale Matrix)

- wir müssen nun folgende Fragen beantworten:
 - welche Werte von j und m sind erlaubt?
 - was sind die Multiplizitäten der Werte von j und m ?
 - wie werden die Clebsch - Gordon - koeffizienten berechnet?
- im Abschnitt 1.6.4.1 hatten wir gesehen, dass Spin-1/2 und Spin-1/2 zu Spin-0 koppeln können
→ Vermutung: Spin- j_1 und Spin- j_2 können koppeln zu

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, j_1 - j_2 + 1, j_1 - j_2 \quad (1.732)$$

wir nehmen an, dass jeder dieser j - Werte genau einmal vorkommt, mit $(2j + 1)$ möglichen Werten für m ($m = -j, \dots, j$). Für die Dimension der Räume folgt daraus

$$\dim(\text{Produktraum}) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \quad (1.733)$$

$$\dim(\text{Gesamtspinraum}) = \sum_{j=j_1-j_2}^{j_1+j_2} (2j + 1) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \quad (1.734)$$

d.h. wir haben

$$j_1 \otimes j_2 = (j_1 + j_2) \oplus (j_1 + j_2 - 1) \oplus \dots \oplus (j_1 - j_2) \quad (1.735)$$

und die möglichen Zustände im Gesamtspinraum sind

$$|j_1 j_2 j m\rangle, \quad j_1 - j_2 \leq j \leq j_1 + j_2 \quad \text{und} \quad -j \leq m \leq j \quad (1.736)$$

(genauere Begründung folgt aus der weiteren Rechnung)

- Wirkung von J_z in beiden Basen:

$$\begin{aligned} J_z |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle &= (J_{1z} + J_{2z}) |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \\ &= \hbar(m_1 + m_2) |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \end{aligned} \quad (1.737)$$

$$J_z |j_1 j_2 j m\rangle = \hbar m |j_1 j_2 j m\rangle \quad (1.738)$$

$$\rightarrow \hbar m |j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} \hbar(m_1 + m_2) |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m)$$

- Fall 1: $m = 0$:

$$0 = \sum_{m_1} \sum_{m_2} \hbar(m_1 + m_2) |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) \quad (1.739)$$

da die Zustände $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ linear unabhängig sind, muss $m_1 + m_2 = 0$ oder $C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) = 0$ sein, d.h. auf der rechten Seite von Gleichung (1.731) kommen nur Terme mit $m_1 + m_2 = 0$ vor

- Fall 2: $m \neq 0$:

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} \frac{M_1 + M_2}{m} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) \quad (1.740)$$

aus Gleichung (1.731) folgt $m_1 + m_2 \stackrel{!}{=} m$ wegen der linearen Unabhängigkeit der Zustände $|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$

→ auf der rechten Seite von (1.731) kommen nur Terme mit $m_1 + m_2 = m$ vor

→ Doppelsumme über m_1 und m_2 reduziert sich auf einfache Summe

- Algorithmus zur Bestimmung der Clebsch - Gordon - Koeffizienten:

1. Maximalwert von m und j :

$$m_{max} 0(m_1)_{max} + (m_2)_{max} = j_1 + j_2 = j_{max} \quad (1.741)$$

Einschub aus Abschnitt 1.5.4

$$J_{\pm} |j m\rangle = C_{\pm} |j, m \pm 1\rangle \quad (1.742)$$

$$\langle j m | J_{\pm} = \langle j, m \pm 1 | C_{\pm}^* \quad (1.743)$$

$$\rightarrow \langle j m | J_{\mp} J_{\pm} |j m\rangle = |C_{\pm}|^2 \quad (1.744)$$

$$J_{\mp} J_{\pm} = (J_x \mp i J_y)(J_x \pm i J_y) \quad (1.745)$$

$$= J_x^2 + J_y^2 \pm i \underbrace{[J_x, J_y]}_{=i\hbar J_z}$$

$$= J^2 - J_z^2 \mp \hbar J_z$$

$$\rightarrow |C_{\pm}|^2 = \hbar^2 [j(j+1) - m^2 \mp m] \quad (1.746)$$

$$\rightarrow C_{\pm} = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \quad (1.747)$$

für j_{max} und m_{max} gibt es in (1.731) nur einen möglichen Beitrag:

$$|j_1, j_2, j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle = |j_1 j_1 j_2 j_2\rangle \quad (1.748)$$

der Clebsch - Gordon - Koeffizient muss eins sein, damit der Zustand normiert ist (+1 ist Konvention)

2. wir wenden J_- auf den höchsten Zustand (1.748) an:

$$\begin{aligned} J_- |j_1, j_2, j_1 + j_2, j_1 + j_2\rangle &= (j_{1-} + J_{2-}) |j_1 j_1 j_2 j_2\rangle \\ \sqrt{2(j_1 + j_2)} |j_1, j_2, j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle &= \sqrt{2j_1} |j_1, j_1 - 1, j_2, j_2\rangle \\ &\quad + \sqrt{2j_2} |j_1, j_1, j_2, j_2 - 1\rangle \end{aligned}$$

daraus kann man zwei Clebsch - Gordon - koeffizienten ablesen

$$C(j_1, j_2, j_1 + j_2; j_1 - 1, j_2, j_1 + j_2 - 1) = \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} \quad (1.749)$$

$$C(j_1, j_2, j_1 + j_2; j_1, j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1) = \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} \quad (1.750)$$

durch wiederholte Anwendung von J_- erniedrigt man m bzw m_1 und m_2 und findet somit die weiteren Clebsch - Gordon - Koeffizienten für $j_{max} = j_1 + j_2$

3. wir betrachten nun den Gesamtspinzustand mit dem nächstkleineren j - Wert (d.h. $j = j_1 + j_2 - 1$) und dem Maximalwert von m für dieses j :

$$|j_1, j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle \quad (1.751)$$

- wegen $m_1 + m_2 = m$ kann sich dieser Zustand nur aus den Zuständen $|j_1, j_1 - 1, j_2, j_2\rangle$ und $|j_1, j_1, j_2, j_2 - 1\rangle$ zusammensetzen
- außerdem muss der Zustand orthogonal sein zu $|j_1, j_2, j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1\rangle$, der aus denselben beiden Zuständen zusammengesetzt ist. Da die zwei Zustände $|j_1, j_1 - 1, j_2, j_2\rangle$ und $|j_1, j_1, j_2, j_2 - 1\rangle$ einen zwei-dimensionalen Raum aufspannen, bleibt nur eine Möglichkeit:

$$\begin{aligned} |j_1, j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle &= \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}} |j_1, j_1 - 1, j_2, j_2\rangle \\ &\quad + \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}} |j_1, j_1, j_2, j_2 - 1\rangle \end{aligned}$$

dies liefert die ersten beiden Clebsch - Gordon - Koeffizienten für $j = j_1 + j_2 - 1$, die weiteren Koeffizienten für diesen Wert von j findet man wieder durch Anwendung von J_- wie in Schritt 2

4. der nächste Wert von j ist $j = j_1 + j_2 - 2$

- der Zustand mit $m = j_1 + j_2 - 2$ ist Superposition von drei Produktzuständen
- die Clebsch - Gordon - Koeffizienten sind bestimmt durch
 - (a) Orthogonalität zu den zwei schon bekannten Zuständen mit demselben m , aber höheren j - Werten

(b) Normierung auf eins

– die Zusammensetzung der Zustände mit kleineren m - Werten erhält man wieder durch Anwendung von J_-

5. wir folgen diesem Algorithmus, bis $j = j_1 - j_2$ erreicht ist

• Clebsch - Gordon - Koeffizienten sind z.B. im "Particle Data Book" tabuliert

• Zusammenfassung:

– Clebsch - Gordon - Koeffizienten sind reell (Konvention)

– $C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) \neq 0$ nur für $j_1 - j_2 \leq j \leq j_1 + j_2$ (Dreiecksregel)

– $C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) \neq 0$ nur für $-j \leq m \leq j$, $m_1 + m_2 = m$

– $C(j_1 j_2 j; j_1(j_2 - 1)j)$ ist positiv (Konvention)

–

$$C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) = (-1)^{j_1 + j_2 - j} C(j_1 j_2 j; (-m_1)(-m_2)(-m)) \quad (1.752)$$

→ wir müssen nur bis $m = 0$ bzw. $m = 1/2$ rechnen, der Rest folgt aus dieser Symmetrie

1.6.4.3 Anwendung: Spin - Bahn - Kopplung und Feinstruktur

• im H-Atom bewegt sich das Elektron mit Geschwindigkeit \vec{v} um das Proton

• im Ruhesystem des Elektrons bewegt sich das Proton mit Geschwindigkeit $-\vec{v}$ um das Elektron und erzeugt dadurch am Ort des Elektrons ein Magnetfeld

$$\vec{B} = \frac{e}{c} \frac{-\vec{v} \times \vec{r}}{r^3} = \frac{e}{mcr^3} \vec{r} \times \vec{p} = \frac{e}{mcr^3} \vec{L} \quad (1.753)$$

• das magnetische Moment des Elektrons wechselwirkt klassisch

$$\mathfrak{H}_{so} = -\vec{\mu} \vec{B} = -\frac{e}{mcr^2} \vec{\mu} \vec{L}, \quad so : \text{Spin-Orbit} \quad (1.754)$$

Quantenmechanik: für das Elektron

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{mc} \vec{S}, \quad g \approx 2 \quad (1.755)$$

und damit

$$H_{so} \stackrel{?}{=} \frac{e^2}{m^2 c^2 r^3} \vec{L} \vec{S} \quad (1.756)$$

der konkrete quantenmechanische Operator hat jedoch einen zusätzlichen Faktor 1/2, dieser folgt daraus, dass sich das Elektron klassisch nicht auf einer "geraden" Linie bewegt ("Thomas - Präzession") und ergibt sich aus der relativistischen Theorie (Dirac - Gleichung)

$$H_{so} = \frac{e^2}{2m^2 c^2 r^3} \vec{L} \vec{S} \quad (1.757)$$

der Hamiltonoperator für das H-Atom ist also

$$H = H_0 + H_{so} = \frac{P^2}{2m} - \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{2m^2 c^2 r^3} \vec{L} \vec{S} \quad (1.758)$$

- ohne den $\vec{L}\vec{S}$ - Term haben wir $|lm_lsm_s\rangle$ oder $|lsjm_j\rangle$ als Eigenzustände
- nun gilt

$$J^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L}\vec{S} \quad (1.759)$$

$$\rightarrow \vec{L}\vec{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2) \quad (1.760)$$

deswegen sind die $|lsjm_j\rangle$ Eigenzustände zu $\vec{L}\vec{S}$

$$\vec{L}\vec{S}|lsjm_j\rangle = \frac{1}{2}\hbar^2[(j+1)j + l(l+1) - s(s+1)]|lsjm_j\rangle \quad (1.761)$$

- wegen $s = 1/2$ sind die möglichen Werte von j

$$j = \begin{cases} l + \frac{1}{2} \\ l - \frac{1}{2} \end{cases} \text{ für } l > 0, \quad j = \frac{1}{2} \text{ für } l = 0 \quad (1.762)$$

und damit

$$j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) = \begin{cases} l \\ -l - 1 \end{cases} \quad (1.763)$$

außer $l = 0$, dort

$$\vec{L}\vec{S}|l = 0, s, j, m_j\rangle = 0 \quad (1.764)$$

dies führt zu einer Aufspaltung der bisher entarteten Spinzuständen

$$\Delta E_{so} = \langle lsjm_j | H_{so} | lsjm_j \rangle = \frac{\hbar^2 e^2}{4m^2 c^2} \langle lsjm_j | \frac{1}{r^3} | lsjm_j \rangle \begin{cases} l \\ -l - 1 \end{cases} \quad (1.765)$$

$$= \frac{1}{4} \alpha^4 m c^2 \left\langle \frac{a_B^3}{r^3} \right\rangle_{nl} \begin{cases} l \\ -l - 1 \end{cases} \quad (l \neq 0) \quad (1.766)$$

$$\left\langle \frac{a_B^3}{r^3} \right\rangle_{nl} = \int_0^\infty dr r^2 R_{nl}^2(r) \frac{a_B^3}{r^3} = \frac{1}{n^3 l (l + \frac{1}{2}) (l + 1)} \quad (1.767)$$

$$\Delta E_{so} = \frac{1}{4} \frac{\alpha^4 m c^2}{n^3 l (l + \frac{1}{2}) (l + 1)} \begin{cases} l \\ -l - 1 \end{cases} \quad (\text{für } l \neq 0) \quad (1.768)$$

- zusätzlich zur Spin - Bahn - Kopplung gibt es einen anderen $O(\alpha^4)$ - Effekt rein relativistischer Natur, denn die kinetische Energie ist

$$T = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} - m c^2 \simeq \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3 c^4} + \dots \quad (1.769)$$

dies liefert einen weiteren Korrekturterm

$$H_t = -\frac{P^4}{8m^3 c^4} \quad (1.770)$$

$$\Delta E_T = -\frac{1}{8m^3 c^4} \langle nlm | P^4 | nlm \rangle \quad (1.771)$$

$$\begin{aligned} P^4 &= 4m^2 \left(\frac{P^2}{2m} \right)^2 = 4m^2 \left(H_0 + \frac{e^2}{r} \right)^2 \\ &= 4m^2 \left(H_0^2 + 2\frac{e^2}{r} H_0 + \frac{e^4}{r^2} \right) \end{aligned} \quad (1.772)$$

d.h. wir müssen die Erwartungswerte $\langle 1/r \rangle_{nl}$ und $\langle 1/r^2 \rangle_{nl}$ berechnen. Aus dem Virialsatz folgt

$$-\left\langle \frac{e^2}{r} \right\rangle_{nl} = 2E_n^0 \quad (1.773)$$

man kann zeigen, dass

$$\left\langle \frac{e^4}{r^2} \right\rangle = \frac{4n(E_n^0)^2}{l + \frac{1}{2}} \quad (1.774)$$

$$\Delta E_T = -\frac{1}{2}\alpha^4(mc^2) \left[\frac{1}{n^3(l + \frac{1}{2})} - \frac{3}{4n^4} \right] \quad (1.775)$$

- die Summe von ΔE_{so} und ΔE_T ergibt die Feinstruktur

$$\Delta E_{FS} = -\frac{\alpha^4(mc^2)}{2n^3} \left[\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right] \quad (1.776)$$

dies gilt für $j = l \pm 1/2$ und auch für $l = 0$

- modifizierte spektroskopische Notation: $^{2s+1}L_J$
 (dies ist auch nützlich für Atome mit mehreren Elektronen, bei denen sich die Spins zu einem Gesamtspin S addieren)
 Hier ist allerdings $2S + 1 = 2$

1.7 Näherungsmethoden

1.7.1 Zeitunabhängige Störungstheorie

1.7.1.1 Störungstheorie ohne Entartung

- Annahme: wir kennen die Lösung der Schrödingergleichung für ein Problem mit Hamiltonoperator H_0

$$H_0|\phi_n\rangle = E_n^0|\phi_n\rangle \quad (1.777)$$

Die E_n^0 sollen nicht entartet sein

- oft kommt zu H_0 eine Störung hinzu

$$H = H_0 + \lambda H_1 \quad (1.778)$$

Beispiel: $H_0 \hat{=} \text{H-Atom}$ mit Coulombpotential, $H_1 \propto \vec{L}\vec{S}$. Die Schrödingergleichung für das komplette System ist

$$(H_0 + \lambda H_1)|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (1.779)$$

- die $|\phi_n\rangle$ bilden eine vollständige Basis: wir entwickeln die $|\psi_n\rangle$ in den bekannten $|\phi_n\rangle$

$$|\psi_n\rangle = N(\lambda) \left[|\phi_n\rangle + \sum_{k \neq n} c_{nk}(\lambda) |\phi_k\rangle \right] \quad (1.780)$$

für $\lambda \rightarrow 0$ geht $|\psi_n\rangle \rightarrow |\phi_n\rangle$, daher ist

$$N(0) = 1, \quad c_{nk}(0) = 0 \quad (1.781)$$

- wir setzen an:

$$c_{nk}(\lambda) = \lambda c_{nk}^1 + \lambda^2 c_{nk}^2 + \dots \quad (1.782)$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots \quad (1.783)$$

$$N(\lambda) = 1 + \lambda N^1 + \dots \quad (1.784)$$

- Einsetzen in die Schrödingergleichung (1.779) erlaubt potenzweisen Vergleich der Koeffizienten

- Ordnung λ^0 :

$$H_0|\phi_n\rangle = E_n^0|\phi_n\rangle \quad (1.785)$$

- Ordnung λ^1 :

$$H_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^1 |\phi_k\rangle + H_1 |\phi_n\rangle = E_n^0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^1 |\phi_k\rangle + E_n^1 |\phi_n\rangle \quad (1.786)$$

$$\text{wegen } H_0 |\phi_k\rangle = E_k^0 |\phi_k\rangle \quad (1.787)$$

$$\langle \phi_n | \rightarrow E_n^1 |\phi_n\rangle = H_1 |\phi_n\rangle + \sum_{k \neq n} c_{nk}^1 (E_k^0 - E_n^0) |\phi_k\rangle \quad (1.788)$$

$$E_n^1 = \langle \phi_n | H_1 | \phi_n \rangle \quad (1.789)$$

sehr wichtige Formel: Energieänderung des n-ten Zustandes ist in 1. Ordnung gleich dem Matrixelement der Störung im ungestörten n-ten Zustand

- wenn wir für $m + n$ das Skalarprodukt mit $\langle \phi_m |$ bilden, folgt

$$0 = \langle \phi_m | H_1 | \phi_n \rangle + (E_m^0 - E_n^0) c_{nm}^1 \quad (1.790)$$

$$\xrightarrow{m \rightarrow k} c_{nk}^1 = \frac{\langle \phi_k | H_1 | \phi_n \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \quad (1.791)$$

- Normierungsfaktor

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \psi_n | \psi_n \rangle = N^2(\lambda) \left[\langle \phi_n | + \sum_{k' \neq n} c_{nk'}^*(\lambda) \langle \phi_{k'} | \right] \left[| \phi_n \rangle + \sum_{k \neq n} c_{nk}(\lambda) | \phi_k \rangle \right] \\ &= N^2(\lambda) \left[1 + \sum_{k \neq n} |c_{nk}(\lambda)|^2 \right] = N^2(\lambda) \left[1 + \lambda^2 \sum_{k \neq n} |c_{nk}^1|^2 + \dots \right] \end{aligned} \quad (1.792)$$

$$\rightarrow N = 1 \text{ in dieser Ordnung } (\lambda^1) \quad (1.793)$$

- die 2. Ordnung in λ ist

$$\begin{aligned} H_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^2 | \phi_k \rangle + H_1 \sum_{k \neq n} c_{nk}^1 | \phi_k \rangle &= E_n^0 \sum_{k \neq 0} c_{nk}^2 | \phi_k \rangle \\ &+ E_n^1 \sum_{k \neq n} c_{nk}^1 | \phi_k \rangle + E_n^2 | \phi_n \rangle \end{aligned} \quad (1.794)$$

Skalarprodukt mit $\phi_n |$:

$$\begin{aligned} E_n^2 &= \sum_{k \neq n} c_{nk}^1 \langle \phi_n | H_1 | \phi_k \rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k | H_1 | \phi_n \rangle \langle \phi_n | H_1 | \phi_k \rangle}{E_n^0 - E_k^0} \\ &= \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \phi_n | H_1 | \phi_k \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0} \end{aligned} \quad (1.795)$$

- auch eine wichtige Formel, denn manchmal verschwindet E_n^1 aus Symmetriegründen
- für den Grundzustand sind alle Nenner negativ, deswegen ist auch $E_{n=0}^2$ negativ
- wenn alle Matrixelemente von H_1 ungefähr gleich groß sind, haben benachbarte Energieniveaus einen größeren Einfluß auf E_n^2 (Nenner ist kleiner)
- wenn m und n benachbarte Energieniveaus sind (mit $m < n$) führt die Energieverschiebung 2. Ordnung zu einer Niveaubabstößung:

$$E_n^0 - E_m^0 > 0 \quad (1.796)$$

Energieniveau E_n wird aufgrund des m -ten Niveaus nach oben verschoben, Energieniveau E_m wird aufgrund des n -ten Niveaus nach unten verschoben

- die Summe über n in dem Ausdruck für E_n^2 ist im Allgemeinen nicht einfach zu berechnen, aber
 - oft gibt es **Auswahlregeln**, die besagen, dass bestimmte Matrixelemente gleich Null sein müssen

- manchmal funktioniert folgender Trick: wenn man einen Operator Ω finden kann, für den

$$H_1|\phi_n\rangle = [\Omega, H_0]|\phi_n\rangle \quad (1.797)$$

gilt, dann ist

$$\begin{aligned} E_n^2 &= \sum_{k \neq n} \langle \phi_n | H_1 | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \Omega H_0 - H_0 \Omega | \phi_n \rangle \frac{1}{E_n^0 - E_k^0} \quad (1.798) \\ &= \sum_{k \neq n} \langle \phi_n | H_1 | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \Omega | \phi_n \rangle \\ &= \sum_k \langle \phi_n | H_1 | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \Omega | \phi_n \rangle - \langle \phi_n | H_1 | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \Omega | \phi_n \rangle \\ &= \langle \phi_n | H_1 \Omega | \phi_n \rangle - \langle \phi_n | H_1 | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \Omega | \phi_n \rangle \end{aligned}$$

d.h. man muss nur drei Matrixelemente ausrechnen (Ω kann von n abhängen, muss aber nicht)

1.7.1.2 Beispiel: quadratischer Stark - Effekt

- wir berechnen den Effekt eines äußeren elektrischen Feldes $\vec{E} = E\hat{z}$ auf die Energieniveaus des H-Atoms
- der ungestörte Hamiltonoperator ist

$$H_0 = \frac{P^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \quad (1.799)$$

- für die Störung gilt klassisch

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}_1 &= -e\Phi(\vec{r}_1) + e\Phi(\vec{r}_2) = e[\Phi(\vec{r}_2) - \Phi(\vec{r}_1)] \quad (1.800) \\ &= e(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \cdot \vec{\nabla} \Phi = e\vec{r} \vec{E} = -\vec{\mu}_e \vec{E} \\ &\quad \vec{r}_1 : \text{Elektron, } \vec{r}_2 : \text{Proton} \\ &\quad \vec{E} = -\vec{\nabla} \Phi, \quad \vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \\ &\quad \vec{\mu}_e = -e\vec{r} : \text{el. Dipolmoment} \end{aligned}$$

und damit in der Quantenmechanik

$$H_1 = -\vec{\mu}_e \vec{E} = eEz \quad (1.801)$$

(ähnlich wie $-\vec{\mu} \vec{B}$)

- Energieverschiebung des Grundzustandes in 1. Ordnung:

$$E_{100}^1 = \langle \psi_{100} | eEz | \psi_{100} \rangle = eE \int d^3r z |\psi_{100}(\vec{r})|^2 = 0 \quad (1.802)$$

weil $\psi_{100}(\vec{r})$ rotationssymmetrisch ist, d.h. das ungestörte Atom hat kein mittleres elektrisches Dipolmoment $\langle \vec{\mu}_e \rangle$, denn

$$E_{100}^1 = -\langle \psi_{100} | \vec{\mu}_e \vec{E} | \psi_{100} \rangle = -\langle \vec{\mu}_e \rangle_{100} \vec{E} = 0 \quad (1.803)$$

- 2. Ordnung

$$E_{100}^2 = e^3 E^2 \sum_{n>1,l,m} \frac{|\langle \psi_{nlm} | Z | \psi_{100} \rangle|^2}{E_{100}^0 - E_{nlm}^0} \quad (1.804)$$

- in diesem Fall gibt es Auswahlregeln:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{nlm} | Z | \psi_{100} \rangle &= \int d^3r R_{nl}(r) Y_{lm}^*(\theta, \phi) r \cos \theta R_{10}(r) Y_{00}(\theta, \phi) \quad (1.805) \\ &= \int_0^\infty r^2 dr R_{nl}(r) \frac{r}{\sqrt{3}} \underbrace{\int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{10}(\theta, \phi)}_{=\delta_{l1} \delta_{m0}} \\ &\propto \delta_{l1} \delta_{m0} \end{aligned}$$

$$\text{mit } Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10} \quad (1.806)$$

d.h. die Summe über n, l, m reduziert sich auf eine Summe über n

- der Trick aus Abschnitt 1.7.1.1 funktioniert auch:

$$H_1 |\psi_{100}\rangle = [\Omega, H_0] |\psi_{100}\rangle \quad (1.807)$$

in der Ortsraumbasis ist dies eine Differentialgleichung für Ω mit Lösung

$$\Omega = -\frac{ma_B e E}{\hbar^2} \left(\frac{1}{2} r^2 + a_B r \right) \cos \theta \quad (1.808)$$

dies liefert

$$E_{100}^2 = \langle \psi_{100} | H_1 \Omega | \psi_{100} \rangle + 0 = \langle \psi_{100} | e E Z \Omega | \psi_{100} \rangle = -\frac{9}{4} a_B^3 E^2 \quad (1.809)$$

dies ist quadratisch in E , daher quadratischer Stark - Effekt

- während das ungestörte Atom kein elektrisches Dipolmoment hat, induziert das elektrische Feld im gestörten Atom ein Dipolmoment

$$dE_{100}^2 = -\vec{\mu}_e d\vec{E} \rightarrow \vec{\mu}_e = -\frac{dE_{100}^2}{dE} \hat{E} = \frac{9}{2} a_B^3 \vec{E} \quad (1.810)$$

die Polarisierbarkeit α ist definiert über

$$\vec{\mu}_e = \alpha \vec{E} \rightarrow \alpha = \frac{9}{2} a_B^3 = 0.67 \text{ \AA}^3 \quad (1.811)$$

experimenteller Wert: $\alpha = 0.68 \text{ \AA}^3$ (für H²-Molekül)

1.7.1.3 Störungstheorie mit Entartung

- wenn einige der Eigenwerte von H_0 entartet sind, werden einige der Nenner $E_n^0 - E_k^0$ gleich Null
→ Methode muss modifiziert werden

- zum entarteten Eigenwert E_m^0 gehören mehrere Eigenzustände $|\phi_n^i\rangle$ mit $i = 1, \dots, d_n$ (Dimension des entarteten Unterraums). Diese können wir orthogonal wählen:

$$\langle \phi_m^i | \phi_n^j \rangle = \delta_{mn} \delta_{ij} \quad (1.812)$$

- für die gestörten Kets $|\psi_n\rangle$ schreiben wir allgemeiner

$$|\psi_n\rangle = N(\lambda) \left[\sum_{i=1}^{d_n} \alpha_i |\phi_n^i\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} c_{nk}^1 \sum_{i=1}^{d_k} \beta_i |\phi_k^i\rangle \right] \quad (1.813)$$

→ wir müssen zusätzlich die α_i und β_i bestimmen

- Einsetzen in die Schrödingergleichung liefert in Ordnung λ^1 :

$$H_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^1 \sum_i \beta_i |\phi_k^i\rangle + H_1 \sum_i \alpha_i |\phi_n^i\rangle = E_n^0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^1 \sum_i \beta_i |\phi_k^i\rangle + E_n^1 \sum_i \alpha_i |\phi_n^i\rangle \quad (1.814)$$

Skalarprodukt mit $\langle \phi_n^j |$:

$$\sum_i \alpha_i \langle \phi_n^j | H_1 | \phi_n^i \rangle = E_n^1 a_j \quad (1.815)$$

das ist ein Eigenwertproblem für die α_i (Symbolisch:

$$\sum_i M_{ji} a_i = E_n^1 a_j, \quad (1.816)$$

d.h. wir müssen in dem entarteten Unterraum eine Basis finden, in der H_1 diagonal ist:

$$|\tilde{\phi}_n^i\rangle = \sum_j U_{ij} |\phi_n^j\rangle \rightarrow E_n^{1(i)} = \langle \tilde{\phi}_n^i | H_1 | \tilde{\phi}_n^i \rangle \quad (1.817)$$

im Allgemeinen gibt es d_n verschiedene Werte für E_n^1

- die Entartung der Energiewerte von H_0 folgt immer aus einer Symmetrie $[H_0, \Omega] = 0$. Falls H_1 mit Ω kommutiert, und falls die $|\phi_n^i\rangle$ Eigenzustände von Ω sind, ist H_1 automatisch diagonal:

$$\Omega |\phi_n^i\rangle = \omega |\phi_n^i\rangle \quad (1.818)$$

$$0 = \langle \phi_n^i | [H_1, \Omega] | \phi_n^j \rangle = \langle \phi_n^i | H_1 \Omega - \Omega H_1 | \phi_n^j \rangle \quad (1.819)$$

$$= (\omega_j - \omega_i) \langle \phi_n^i | H_1 | \phi_n^j \rangle$$

$$\rightarrow 0 = \langle \phi_n^i | H_1 | \phi_n^j \rangle, \quad i \neq j \quad (1.820)$$

1.7.1.4 Beispiel: Linearer Stark - Effekt

- gleiches Problem wie in Abschnitt 1.7.1.2, aber hier betrachten wir die $n =$ Zustände
- diese sind bezüglich H_0 vierfach entartet:

$$|nlm\rangle = |200\rangle, |210\rangle, |211\rangle, |21-1\rangle \quad (1.821)$$

d.h. wir müssen im Prinzip eine 4×4 - Matrix diagonalisieren; es gibt aber wieder Auswahlregeln:

1. die Entartung der Zustände mit verschiedenen m folgt aus der Symmetrie
 $[H_0, L_z] = 0$
 H_1 kommutiert mit L_z , denn $H_1 = eEZ$ und $L_z = XP_y - YP_x$

$$\rightarrow \langle nlm|H_1|n'l'm'\rangle = 0, \quad m \neq m' \quad (1.822)$$

$$H_1 \rightarrow \begin{array}{c|cccc} nlm & 200 & 210 & 211 & 21-1 \\ \hline 200 & \mathbf{0} & & & \\ 210 & & \mathbf{0} & & \\ 211 & & & \mathbf{0} & \\ 21-1 & & & & \mathbf{0} \end{array} \quad (1.823)$$

2. der Zustand $|nlm\rangle$ hat Parität $(-1)^l$, d.h.

$$\Pi|nlm\rangle = (-1)^l|nlm\rangle \quad (1.824)$$

$$\text{mit } \Pi : (x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z) \quad (1.825)$$

dies folgt aus den Eigenschaften der Y_{lm} . Weiterhin gilt:

$$\Pi Z\psi(x, y, z) = -Z\psi(-x, -y, -z) = -Z\Pi\psi(x, y, z) \quad (1.826)$$

$$\rightarrow \Pi Z = -Z\Pi \quad (1.827)$$

$$\rightarrow \Pi Z\Pi = -Z\Pi^2 = -Z, \quad \Pi^2 = I \quad (1.828)$$

und damit

$$\langle nlm|Z|n'l'm'\rangle = -\langle nlm|\Pi Z\Pi|n'l'm'\rangle \quad (1.829)$$

$$= -(-1)^{l+l'} \langle nlm|Z|n'l'm'\rangle$$

$$\rightarrow \langle nlm|Z|n'l'm'\rangle = 0, \quad (1.830)$$

wenn $l + l'$ gerade ist, also wenn $|nlm\rangle$ und $|n'l'm'\rangle$ gleiche Parität haben, d.h. 14 der 16 Matrixelemente sind Null

- die beiden restlichen Matrixelemente sind (nach kurzer Rechnung)

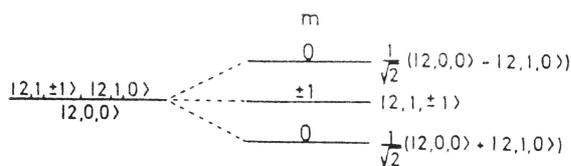
$$\Delta = \langle 200|H_1|210\rangle = \langle 210|H_1|200\rangle = -3eEa_B \quad (1.831)$$

→ wir müssen nur eine 2×2 - Matrix diagonalisieren

- die Eigenwerte dieser Matrix sind $\pm\Delta$ mit Eigenvektoren $1/\sqrt{2}(1, \pm 1)$, d.h.

$$E_{n=2,1} = \pm\Delta = \mp 3eEa_B \quad (1.832)$$

linear in E , daher linearer Stark - Effekt



- die gestörten Zustände sind keine Eigenzustände von L^2
Grund: das elektrische Feld bricht die Rotationsinvarianz
- wir haben aber weiterhin Rotationsinvarianz um die z - Achse
→ die gestörten Zustände sind weiterhin Eigenzustände von L_z
- abschließende Bemerkung:
auch wenn die ungestörten Zustände nur näherungsweise entartet sind (d.h. $E_n^0 - E_k^0 \neq 0$, aber klein), sollten wir H_1 in dem (näherungsweise) entarteten Unterraum diagonalisieren, damit in der Formel für E_n^2

$$E_n^2 = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \phi_k | H_1 | \phi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0} \quad (1.833)$$

keine großen Terme auftreten (denn E_n^2 soll eine kleine Korrektur zu E_n^0 sein)

1.7.1.5 Zeeman - Effekt und Paschen - Back - Effekt

- wir betrachten nur die Wechselwirkung des H-Atoms mit einem externen magnetischen Feld $\vec{B} = B\hat{z}$
- das magnetische Dipolmoment $\vec{\mu}$ des H-Atoms ist (siehe 1.6.3)

$$\vec{\mu} = \frac{-e}{2mc} \vec{L} + g \frac{-e}{2mc} \vec{S} = -\frac{e}{2mc} (\vec{L} + 2\vec{S}), \quad g = 2 \quad (1.834)$$

- der Wechselwirkungsterm im Hamiltonoperator ist

$$-\vec{\mu}\vec{B} = \frac{e}{2mc} (\vec{L} + 2\vec{S})\vec{B} = \frac{e}{2mc} (L_z + 2S_z)B \quad (1.835)$$

- der volle Hamiltonoperator (inklusive Spin - Bahn - Kopplung) ist

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{2m^2 c^2 r^3} \vec{L}\vec{S} + \frac{eB}{2mc} (L_z + 2S_z) \stackrel{?}{=} H_0 + H_1 \quad (1.836)$$

- die Störung H_1 soll klein gegenüber H_0 sein
→ je nach der Größe von B muss man die Terme H_0 und H_1 im Hamiltonoperator anders wählen:

1. schwaches \vec{B} - Feld: Zeeman - Effekt → $H_1 = -\vec{\mu}\vec{B}$
2. starkes \vec{B} - Feld: Paschen - Back - Effekt → $H_1 = \vec{L}\vec{S}$ - Term

- wenn der $\vec{\mu}\vec{B}$ - Term ähnlich groß ist wie der $\vec{L}\vec{S}$ - Term, wird die Richtung komplizierter

1.7.1.5.1 Zeeman - Effekt

- von Abschnitt 1.6.4.3: die Eigenzustände von H_0 (inklusive $\vec{L}\vec{S}$ - Term) sind die Gesamtspinzustände $|l s j m_j\rangle$, d.h. diese bilden unsere ungestörte Basis

- in 1. Ordnung Störungstheorie müssen wir berechnen

$$\Delta E = \langle lsm_j | \frac{eB}{2mc} \underbrace{(L_z + 2S_z)}_{=J_z+S_z} | lsm_j \rangle \quad (1.837)$$

$$= \frac{eB}{2mc} [\hbar m_j + \langle lsm_j | S_z | lsm_j \rangle] \quad (1.838)$$

- das Matricelement von S_z kennen wir nur in der Produktbasis
→ wir transformieren in die Produktbasis mit Hilfe der Clebsch - Gordon - Koeffizienten; mit $m_j = m_l - m_s$ gilt

$$\begin{aligned} \langle lsm_j | S_z | lsm_j \rangle &= \sum_{m_s, m'_s} \langle lm_l sm_s \rangle \underbrace{\langle lm_l sm_s | S_z | lm'_l sm'_s \rangle}_{\hbar m_s \delta_{m_s m'_s}} \langle lm'_l sm'_s | lsm_j \rangle \\ &= \sum_{m_s = \pm 1/2} \hbar m_s \underbrace{|\langle lm_l sm_s | lsm_j \rangle|^2}_{C(lsm_j; m_l m_s m_j)} \end{aligned} \quad (1.839)$$

für j gibt es zwei mögliche Werte: $j = l \pm 1/2$. Die Clebsch - Gordon - Koeffizienten können wie in Abschnitt 1.6.4.2 berechnet werden

$$\begin{aligned} \langle lsm_j | S_z | lsm_j \rangle &= \frac{\hbar}{2} \left[C\left(l, \frac{1}{2}, l \pm \frac{1}{2}; m_j - \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, m_j\right)^2 \right. \\ &\quad \left. - C\left(l, \frac{1}{2}, l \pm \frac{1}{2}; m_j + \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, m_j\right)^2 \right] \\ &= \frac{\hbar}{2} \left[\frac{l \pm m_j + \frac{1}{2}}{2l + 1} - \frac{l \mp m_j + \frac{1}{2}}{2l + 1} \right] = \pm \frac{\hbar m_j}{2l + 1} \end{aligned} \quad (1.840)$$

- damit ist die Energieänderung in 1. Ordnung

$$\Delta E = \frac{e\hbar B}{2mc} m_j \left[1 \pm \frac{1}{2l + 1} \right] \propto m_j B \quad (1.841)$$

d.h. die bisher entarteten Zustände mit verschiedenen m_j (bei gleichen j) werden nun aufgespalten (linear in B)

1.7.1.5.2 Paschen - Back - Effekt

- wir betrachten zunächst nur

$$H_0 = \frac{P^2}{2m} - \frac{e^2}{r} + \frac{eB}{2mc} (L_z + 2S_z) \quad (1.842)$$

- da L_z und S_z miteinander und mit L^2 und S^2 kommutieren sind nun die Produktzustände $|lm_l sm_s\rangle$ Eigenzustände von H_0
- für die zugehörigen Eigenwerte gilt

$$H_0 |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle \quad (1.843)$$

$$\text{mit } \epsilon_i = E_n + \frac{e\hbar B}{2mc} (m_l + 2m_s) \quad (1.844)$$

(die E_n sind die Eigenwerte von $P^2/(2m) - e^2/r$)
 → Aufspaltung von bisher entarteten Energieniveaus (linear in B), z.B.

$$\begin{array}{llll} n = 1 & l = 0 & m_l = 0 & m_s = \pm \frac{1}{2} \\ n = 2 & l = 0 & m_l = 0 & m_s = \pm \frac{1}{2} \\ n = 2 & l = 1 & m_l = \pm 1 & m_s = \pm \frac{1}{2} \end{array} \rightarrow \epsilon_i = \begin{array}{l} E_1 + \frac{e\hbar B}{2mc} \\ E_2 + \frac{e\hbar B}{2mc} \\ E_2 + \frac{e\hbar B}{2mc} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 1 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 2 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \\ -2 \end{array} \right.$$

es sind jetzt nur noch diejenigen Zustände entartet, für die n und $m_l + 2m_s$ gleich sind

- nun berechnen wir die Matrixelemente der Störung

$$H_1 = \frac{e^2}{2m^2c^2r^3} \vec{L}\vec{S} \quad (1.845)$$

in der ungestörten Basis (= Produktbasis). Mit $L_{\pm} = L_x \pm iL_y$ und $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$ folgt

$$\vec{L}\vec{S} = L_xS_x + L_yS_y + L_zS_z = \frac{1}{2}(L_+S_- + L_-S_+) + L_zS_z \quad (1.846)$$

es gilt

$$\langle m_l | L_{\pm} | m_l \rangle \propto \langle m_l | m_l + 1 \rangle = 0 \quad (1.847)$$

$$\text{analog: } \langle m_s | S_{\pm} | m_s \rangle = 0 \quad (1.848)$$

und damit

$$\langle l m_l m_s | \vec{L}\vec{S} | l m_l m_s \rangle = \langle l m_l m_s | L_z S_z | l m_l m_s \rangle = \hbar^2 m_l m_s \quad (1.849)$$

- die Energieänderung ist damit in 1. Ordnung

$$\Delta E = \langle l m_l m_s | H_1 | l m_l m_s \rangle = \frac{e^2 \hbar^2 m_l m_s}{2m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} = A_{nl} m_l m_s \quad (1.850)$$

z.B. für $n = 2$ und $l = 1$:

$$\begin{array}{llll} n = 2 & l = 1 & m_l = 0 & \rightarrow \Delta E = 0 \\ n = 2 & l = 1 & m_l = \pm 1 & m_s = \pm \frac{1}{2} \rightarrow \Delta E = \pm \frac{1}{2} A_{nl} \end{array}$$

- für $l = 0$ (und damit $m_l = 0$) ist

$$m_l \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{nl} = 0 * \infty \quad (1.851)$$

nicht definiert

- für $l = 0$ gibt es keine Spin - Bahn - Kopplung und daher auch keine Energieverschiebung aufgrund des $\vec{L}\vec{S}$ - Termes

- für die $l = 0$ Zustände gibt es aber eine Energieverschiebung aufgrund des "Darwin - Terms"

$$H_d = \frac{e^2 \hbar^2 \pi}{2m^2 c^2} \delta(\vec{r}) \quad (1.852)$$

$$\rightarrow \Delta E = \langle H_D \rangle_{nl} = \delta_{l0} \frac{\alpha^4 m c^2}{2n^3} \quad (1.853)$$

H_D folgt aus der relativistischen Theorie (Diracgleichung) und erklärt auch das Endergebnis der Feinstrukturkorrekturen für $l = 0$ in Abschnitt 1.6.4.3

1.7.2 Variationsrechnung

1.7.2.1 Formalismus

- H ist ein beliebiger Hamiltonoperator mit Grundzustandsenergie E_0
Problem: Wie findet man E_0 ?
- für einen beliebigen (normierten) Zustand $|\psi\rangle$ gilt

$$\langle \psi | H | \psi \rangle \geq E_0 \quad (1.854)$$

Beweis:

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \quad (1.855)$$

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle \quad (1.856)$$

$$\text{mit } \langle \psi | \psi \rangle = 1 = \sum_{m,n} c_m^* c_n \underbrace{\langle \psi_m | \psi_n \rangle}_{\delta_{mn}} = \sum_n |c_n|^2 \quad (1.857)$$

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle &= \left\langle \sum_m c_m \psi_m \middle| H \middle| \sum_n c_n \psi_n \right\rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n \underbrace{\langle \psi_m | H | \psi_n \rangle}_{E_n \delta_{mn}} = \sum_n |c_n|^2 E_n \\ &= \underbrace{\sum_n |c_n|^2 (E_n - E_0)}_{\geq 0} + \underbrace{\sum_n |c_n|^2 E_0}_{=1} = E_0 \end{aligned} \quad (1.858)$$

\rightarrow für beliebiges $|\psi\rangle$ ist $\langle \psi | H | \psi \rangle$ eine obere Grenze für E_0

- die Idee ist nun, einen "Versuchszustand" $|\psi\rangle$ geeignet zu parametrisieren:

$$|\psi\rangle = |\psi(\alpha_1, \dots, \alpha_k)\rangle \quad (1.859)$$

und die Parameter α_i so zu bestimmen, dass $\langle \psi | H | \psi \rangle$ minimal wird

- dies liefert im Allgemeinen nicht den exakten Wert für E_0 , aber oft eine gute Abschätzung, selbst wenn $|\psi\rangle$ keine gute Näherung für den (unbekannten) Grundzustand $|\psi_0\rangle$ ist:

$$|\psi\rangle = \alpha|\psi_0\rangle + \lambda|\psi_\perp\rangle \quad (1.860)$$

mit $\langle \psi_0 | \psi_\perp \rangle = 0, |\alpha|^2 + |\lambda|^2 = 1$

$$\begin{aligned} E_\psi &= \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \alpha\psi_0 + \lambda\psi_\perp | H | \alpha\psi_0 + \lambda\psi_\perp \rangle = |\alpha|^2 E_0 + |\lambda|^2 \langle \psi_\perp | H | \psi_\perp \rangle \\ &= E_0 + |\lambda|^2 [\langle \psi_\perp | H | \psi_\perp \rangle - E_0] \end{aligned} \quad (1.861)$$

wenn also z.B. der Zustand $|\psi\rangle$ "10% falsch" ist ($\lambda = 0.1$), ist E_ψ nur 1% falsch ($\lambda^2 = 0.01$)

- die Wahl des Versuchszustandes $|\psi\rangle$ hängt vom Problem ab
Kriterien
 - Symmetriebedingungen sollen erfüllt sein
 - asymptotisches Verhalten sollte richtig sein
 - Rechnung sollte möglichst einfach sein

oft wählt man $|\psi\rangle$ als Linearkombination der niedrigsten Zustände eines Systems orthogonaler Zustände: die α_i sind dann die Entwicklungskoeffizienten

1.7.2.2 Beispiel: Grundzustandsenergie des Helium - Atoms

- Helium hat Kernladungszahl $Z = 2$ und zwei Elektronen
- experimenteller Wert: $E_0 = -78.6 \text{ eV}$
- Notation: r_i : Abstand zwischen Elektron i und Kern, r_{12} : Abstand zwischen den Elektronen 1 und 2
- der Hamiltonoperator für das He-Atom (hier ohne Spin) ist in der Ortsraumbasis

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2 \right) - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad Z = 2 \quad (1.862)$$

- ein einzelnes Elektron im Coulombfeld eines Kernes mit Ladung Ze hat die Grundzustandswellenfunktion

$$\psi_{100}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{Z^2}{\pi a_B^3}} \exp\left(-\frac{Zr}{a_B}\right) \quad (1.863)$$

mit Energie

$$E_0^{(1)} = -\frac{m(Ze^2)^2}{2\hbar^2} = -R_y Z^2 \quad (1.864)$$

(dies folgt aus ψ_{100} vom H-Atom mit $e^2 \rightarrow Ze^2$, d.h. $a_B = a_B/Z$)

- 1. Versuch: wenn wir die Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen vernachlässigen, ist die Grundzustandswellenfunktion

$$\psi = \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{100}(\vec{r}_2) \quad (1.865)$$

in dieser Näherung ist die Energie

$$E = 2E_0^{(1)} = -8R_y = -108.8 \text{ eV} \quad (1.866)$$

das ist keine gute Näherung, und außerdem kleiner als E_0 (das ist aber kein Widerspruch, da wir hier nicht den richtigen Hamiltonoperator benutzt haben)

- 2. Versuch: Variationsrechnung mit einer Versuchswellenfunktion

$$\psi = \frac{(Z^*)^3}{\pi a_B^3} \exp\left(-\frac{Z^*(r_1 + r_2)}{a_B}\right) \quad (1.867)$$

d.h. Z^* ist der (einzige) Parameter in der Versuchswellenfunktion (Idee: jedes Elektron schirmt die Kernladung, die das andere Elektron sieht, ab, so dass Z^* effektiv kleiner als Z ist)

- um $E(Z^*) = \langle \psi | H | \psi \rangle$ auszurechnen, zerlegen wir H :

$$H = H_1 + H_2 + H_{12} \quad (1.868)$$

$$\text{mit } H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}$$

$$\text{und } H_{12} = \frac{e^2}{r_{12}}$$

$$\text{für } \psi_i = \sqrt{\frac{(Z^*)^3}{\pi a_B^3}} \exp\left(-\frac{Z^* r_i}{a_B}\right) \text{ gilt:}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{Z^* e^2}{r_i}\right) \psi_i = -R_y (Z^*)^2 \psi_i \quad (1.869)$$

und damit

$$\begin{aligned} \langle \psi | H_1 | \psi \rangle &= \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \psi_1 \psi_2 H_1 \psi_1 \psi_2 = \underbrace{\int d^3 r_2 \psi_2^2}_{=1} \int d^3 r_1 \psi_1 H_1 \psi_1 \\ &= \int d^3 r_1 \psi_1 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_1^2 - \frac{Ze^2}{r_1}\right) \psi_1 \\ &= \int d^3 r_1 \psi_1 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_1^2 - \frac{Z^* e^2}{r_1} - \frac{(Z - Z^*) e^2}{r_1}\right) \psi_1 \\ &= -R_y (Z^*)^2 - (Z - Z^*) \underbrace{\int d^3 r_1 \psi_1^2(r_1) \frac{1}{r_1}}_{=Z^*/a_B} \\ &= -R_y (Z^*)^2 - 2(Z - Z^*) Z^* R_y \\ &= -R_y [2ZZ^* - (Z^*)^2] \end{aligned} \quad (1.870)$$

selbes Ergebnis für $\langle \psi | H_2 | \psi \rangle$

- für $\langle \psi | H_{12} | \psi \rangle$ brauchen wir:

$$\begin{aligned} &\int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \exp\left(-\frac{2Z^*}{a_B}(r_1 + r_2)\right) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ &= \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \exp\left(-\frac{2Z^* r_1}{a_B}\right) \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \exp\left(-\frac{2Z^* r_2}{a_B}\right) \\ &\quad * \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \end{aligned} \quad (1.871)$$

mit

$$\int d\Omega_2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos\theta) \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos\theta}^{-1} \quad (1.872)$$

$$= \frac{2\pi}{r_1 r_2} (r_1 + r_2 - |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \quad (1.873)$$

folgt daraus nach kurzer Rechnung

$$\langle \psi | H_{12} | \psi \rangle = R_y \frac{5}{4} Z^* \quad (1.874)$$

- damit ist

$$E(Z^*) = \langle \psi | H_1 + H_2 + H_{12} | \psi \rangle = -R_y \left[4ZZ^* - 2(Z^*)^2 - \frac{5}{4}Z^* \right] \quad (1.875)$$

die Ableitung der [...] nach Z^* ist

$$4Z - 4Z^* - \frac{5}{4} = 0 \text{ für } Z^* = Z - \frac{5}{16} \quad (1.876)$$

(kleiner als Z wie erwartet)
unser Minimum von $E(Z^*)$ ist also

$$E(Z^*)_{min} = -R_y 2(Z^*)^2 = -77.4 \text{ eV} \quad (1.877)$$

dies ist eine gute Näherung für E_0 und erfüllt $E(Z^*) \geq E_0$

Kapitel 2

Quantenmechanik II

2.1 Zeitabhängige Störungstheorie

Wir nehmen an, dass ein quantenmechanisches System sich in einem stationären Eigenzustand $|\varphi_m\rangle$ des Hamilton-Operators \hat{H}_0 befindet. Wir können uns nun fragen, wie sich dieses System verhält, wenn eine zeitabhängige Störung darauf wirkt. Konkreter formuliert gilt es die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, mit der das System in einen anderen Zustand übergeht. In diesem Kapitel werden wir dieses Problem angehen, indem wir annehmen, dass die Störung schwach ist.

2.1.1 Bilder der Quantenmechanik

2.1.1.1 Schrödingerbild

Die Zeitentwicklung des Zustandes $|\psi, t\rangle$ ist durch die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = \hat{H} |\psi, t\rangle \quad (2.1)$$

bestimmt, welche durch

$$|\psi, t\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar} |\psi, 0\rangle \quad (2.2)$$

formal gelöst wird.

Diese bisher verwendete Notation wird Schrödinger-Darstellung oder -Bild genannt. Die Zustände sind zeitabhängig, während die Operatoren abgesehen von expliziter Zeitabhängigkeit zeitunabhängig sind.

Für explizit zeitabhängiges $\hat{H}(t)$ wird die Lösung der Schrödingergleichung zu

$$|\psi, t\rangle = U(t, t_0) |\psi, t_0\rangle \quad (2.3)$$

mit dem Anfangszustand $|\psi, t_0\rangle$ und dem Zeitentwicklungsoperator $U(t, t_0)$, der durch Einsetzen in die Schrödingergleichung bestimmt wird:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = \hat{H}(t) U(t, t_0), \quad U(t_0, t_0) = 1 \quad (2.4)$$

Für zeitunabhängiges \hat{H} ergibt sich die bekannte Form $U(t, t_0) = \exp(-iH(t - t_0)/\hbar)$, während aus der Schrödingergleichung für infinitesimale Zeitdifferenzen folgt:

$$|\psi, t + dt\rangle = \left(1 - \frac{i}{\hbar} \widehat{H}(t) dt\right) |\psi, t\rangle \quad (2.5)$$

$$\Rightarrow U(t + dt, t) = 1 - \frac{i}{\hbar} \widehat{H}(t) dt \quad (2.6)$$

$$\Rightarrow U(t, t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \widehat{H}(t_0 + \Delta(n-1)) \Delta\right) * \dots * \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \widehat{H}(t_0) \Delta\right) \quad (2.7)$$

wobei in der letzten Gleichung U als Produkt von infinitesimalen Zeitentwicklungsoperatoren dargestellt wird und das Zeitintervall $(t - t_0)$ in n infinitesimale Teilintervalle $\Delta = (t - t_0)/n$ zerlegt wurde.

Die Gleichung (2.7) lässt sich durch den Einsatz des Zeitordnungsoperators \widehat{T} , der die folgenden Faktoren in aufeinanderfolgender Zeit von rechts nach links ordnet, in kompakter Form schreiben:

$$U(t, t_0) = \widehat{T} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \widehat{H}(t')\right) \quad (2.8)$$

$$\text{z.B. } \widehat{T}(H(t_1)H(t_2)) = \Theta(t_1 - t_2)H(t_1)H(t_2) + \Theta(t_2 - t_1)H(t_2)H(t_1) \quad (2.9)$$

2.1.1.2 Heisenbergbild

Im Heisenberg-Bild andererseits folgen die Operatoren einer Bewegungsgleichung. Ausgehend von Operatoren A im Schrödinger-Bild definiert man die Heisenberg-Operatoren und die Heisenberg-Gleichung für A_H

$$A_H = e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar} \quad (2.10)$$

$$\Leftrightarrow A_H(t) = U^\dagger(t, t_0) A U(t, t_0) \quad (2.11)$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} A_H = \frac{i}{\hbar} [H, A_H] + \frac{\partial}{\partial t} A_H \quad (2.12)$$

Der letzte Term tritt nur auf, wenn A explizit zeitabhängig ist, wie das etwa in Gegenwart eines zeitlich periodischen äußeren Feldes der Fall ist. Dabei wurde benützt

$$e^{iHt/\hbar} \left(\frac{\partial A}{\partial t}(x, p, \dots, t) \right) e^{-iHt/\hbar} = \frac{\partial}{\partial t} A(x_H(t), p_H(t), \dots, t) = \frac{\partial A_H}{\partial t} \quad (2.13)$$

Der Heisenberg-Zustandsvektor ist definiert durch

$$|\psi\rangle_H = e^{iHt/\hbar} |\psi, t\rangle \quad (2.14)$$

und identisch mit dem Anfangswert des Schrödinger-Zustandes $|\psi, 0\rangle$ und deshalb zeitunabhängig.

2.1.1.3 Wechselwirkungsdarstellung

Im gestörten System gehorchen die Zustände der Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\varphi(t)\rangle = \widehat{H}_0 |\varphi(t)\rangle, \quad (2.15)$$

wobei \widehat{H}_0 unabhängig von der Zeit ist und die stationären Zustände $|\varphi_n(t)\rangle$ mit Energie ε_n besitzt. Zum Zeitpunkt $t = t_0$ wird das zeitabhängige Störpotential $\widehat{V}(t)$ eingeschaltet, so dass die Evolution der Zustände nun durch die Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = (\widehat{H}_0 + \widehat{V}(t)) |\psi(t)\rangle \quad (2.16)$$

bestimmt wird, mit der Anfangsbedingung $|\psi(t_0)\rangle = |\varphi_m(t_0)\rangle$ zur Zeit t_0 . Wir führen nun neue zeitabhängige Zustände $|\tilde{\psi}(t)\rangle$ durch

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\widehat{H}_0 t/\hbar} |\tilde{\psi}(t)\rangle. \quad (2.17)$$

ein. Mit Hilfe der unitären Transformation

$$\widehat{V}_I(t) = e^{i\widehat{H}_0 t/\hbar} \widehat{V}(t) e^{-i\widehat{H}_0 t/\hbar} \quad (2.18)$$

lässt sich die Gleichung (2.16) schreiben als

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\psi}(t)\rangle = \widehat{V}_I(t) |\tilde{\psi}(t)\rangle, \quad (2.19)$$

wo \widehat{H}_0 nicht mehr explizit vorkommt. Diese Darstellung entspricht weder die Schrödinger'schen noch die Heisenberg'schen Darstellung und wird *Wechselwirkungsdarstellung* genannt.

Wir können nun die Gleichung (2.19) formal integrieren und erhalten

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = |\tilde{\psi}(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \widehat{V}_I(t') |\tilde{\psi}(t')\rangle. \quad (2.20)$$

Iteratives Einsetzen führt auf die Reihe

$$\begin{aligned} |\tilde{\psi}(t)\rangle &= |\tilde{\psi}(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \widehat{V}_I(t') |\tilde{\psi}(t_0)\rangle + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \widehat{V}_I(t') \widehat{V}_I(t'') |\tilde{\psi}(t'')\rangle \\ &= \left[1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \widehat{V}_I(t') + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \widehat{V}_I(t') \widehat{V}_I(t'') + \dots \right] |\tilde{\psi}(t_0)\rangle, \end{aligned} \quad (2.21)$$

eine Neumann-Reihe. Betrachten wir den n -ten Term dieser Entwicklung,

$$\frac{1}{(i\hbar)^n} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \widehat{V}_I(t_1) \widehat{V}_I(t_2) \dots \widehat{V}_I(t_n), \quad (2.22)$$

dann sehen wir, dass $t \geq t_1 \geq t_2 \geq \dots \geq t_n \geq t_0$ sein muss, d.h. die Operatoren $\widehat{V}(t_j)$ sind geordnet nach aufsteigender Zeit ("zeitgeordnet"). Daher können wir diesen Term auch umschreiben als

$$\frac{1}{n!} \frac{1}{(i\hbar)^n} \widehat{T}_t \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \widehat{V}_I(t_1) \widehat{V}_I(t_2) \dots \widehat{V}_I(t_n), \quad (2.23)$$

wobei wir den Zeitordnungsoperator \widehat{T}_t benutzen. Da alle Integrationsbereiche von t_0 bis t gehen, bewirkt \widehat{T}_t , dass die Operatoren trotzdem in aufsteigender Reihe vorkommen, während der Faktor $1/n!$ die Ausdehnung des Integrationsbereiches (alle Kommutationen von \widehat{V}) kompensiert. Daher können wir nun die Reihe kompakt darstellen als

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = \left[\widehat{T}_t e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \widehat{V}_I(t')} \right] |\tilde{\psi}(t_0)\rangle. \quad (2.24)$$

Obwohl diese elegante Form nun die Berechnung der Evolution der Zustände bis zu beliebiger Ordnung zulässt, werden wir uns hier nur auf die niedrigsten Ordnungen konzentrieren. Die Berechnung zu höheren Ordnungen wird in der Quantenfeldtheorie in systematischer Weise durchgeführt.

2.1.2 Störungsrechnung erster Ordnung

Wir betrachten ein System, das am Anfang im stationären Zustand $|\varphi_m\rangle$ sei.

$$|\varphi_m(t)\rangle = e^{-i\widehat{H}_0 t/\hbar} |\varphi_m\rangle = e^{-i\varepsilon_m t/\hbar} |\varphi_m\rangle \quad (2.25)$$

Wenn nun ein Störpotential $V(t)$ eingeschaltet wird, kann das System in neue Zustände übergehen. Wir möchten nun herausfinden, mit welcher Wahrscheinlichkeit der Übergang in den stationären Zustand $|\varphi_n\rangle$ erfolgt. Die entsprechende Wahrscheinlichkeitsamplitude ist

$$\langle \varphi_n(t) | \psi(t) \rangle = \langle \varphi_n | e^{i\widehat{H}_0 t/\hbar} | \psi(t) \rangle = \langle \varphi_n | \tilde{\psi}(t) \rangle. \quad (2.26)$$

In der Wechselwirkungsdarstellung ist der Anfangszustand somit

$$|\tilde{\psi}(t_0)\rangle = e^{i\widehat{H}_0 t_0/\hbar} |\varphi_m(t_0)\rangle = |\varphi_m\rangle. \quad (2.27)$$

Für seine Zeitentwicklung in erster Ordnung in $\widehat{V}_I(t)$ erhalten wir aus (2.21)

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = |\varphi_m\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \widehat{V}_I(t') |\varphi_m\rangle \quad (2.28)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeitsamplitude ist folglich:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n(t) | \psi(t) \rangle &= \langle \varphi_n | \tilde{\psi}(t) \rangle = \delta_{mn} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle \varphi_n | \widehat{V}_I(t') | \varphi_m \rangle \\ &= \delta_{mn} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{i(\varepsilon_n - \varepsilon_m)t'/\hbar} \langle \varphi_n | \widehat{V}(t') | \varphi_m \rangle. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Damit erfolgt der Übergang vom Anfangszustand $|\varphi_m\rangle$ und dem dazu orthogonalen Zustand $|\varphi_n\rangle$ mit der Wahrscheinlichkeit

$$P_{mn}(t) = |\langle \varphi_n(t) | \psi(t) \rangle|^2 = \left| \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{i(\varepsilon_n - \varepsilon_m)t'/\hbar} \langle \varphi_n | \widehat{V}(t') | \varphi_m \rangle \right|^2 \quad (2.30)$$

Wir betrachten zunächst Übergänge, die durch *plötzliches Ein- und Ausschalten* eines Potentials induziert werden (Potentialpuls).¹ Das Potential hat die einfache Stufenform

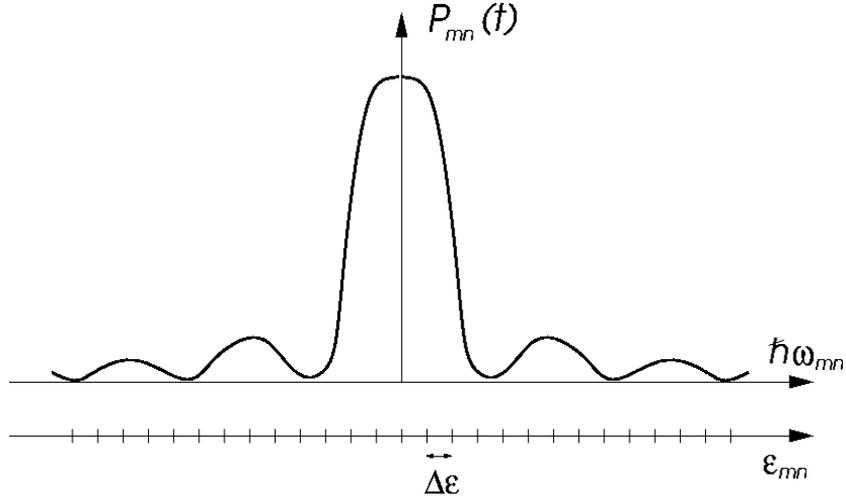
¹„Plötzlich einschalten“ bedeutet, dass die Zeit, in der das Potential aufgedreht wird, viel kürzer als die charakteristische Zeit ist, während der das quantenmechanische System sich verändert. Solche Prozesse kommen insbesondere bei Zerfällen in Kernen vor, wo der Kern durch das Entweichen eines α -Teilchens plötzlich eine neue Konfiguration hat und sich neu arrangieren muss. Ähnliches tritt bei der Photoemission in einem Metall auf, wo das austretende Elektron ein unkompenziertes Loch hinterlässt.

$$\hat{V}(t) = \hat{V}\{\Theta(t) - \Theta(t - \tau)\}, \quad (2.31)$$

wobei τ die ‘‘Pulslänge’’ bezeichnet. Damit erhalten wir für P_{mn}

$$\begin{aligned} P_{mn}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{i\omega_{nm}t'} \langle \varphi_n | \hat{V}(t') | \varphi_m \rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} |\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_m \rangle|^2 \begin{cases} \left[\frac{\sin(\omega_{nm}t/2)}{\omega_{nm}/2} \right]^2 & 0 < t < \tau \\ \left[\frac{\sin(\omega_{nm}\tau/2)}{\omega_{nm}/2} \right]^2 & \tau \leq t \end{cases} \end{aligned} \quad (2.32)$$

wobei $\omega_{nm} = (\varepsilon_n - \varepsilon_m)/\hbar$.



Für kleine t ($\ll 1/\omega_{nm}$) steigt die Wahrscheinlichkeit für Übergänge zu jedem Zustand $|\varphi_n\rangle$ mit Matrixelement $\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle \neq 0$ wie t^2 an. Für $t > \tau$ finden wir, dass Zustände mit Energiedifferenz $\hbar\omega_{nm} < h/\tau$ für Übergänge bevorzugt werden. Dies ist eine Manifestation der Energie-Zeit-Unschärferelation: $\Delta E \cdot \Delta t > h$. Beachte, dass nach dem Puls die Übergangswahrscheinlichkeiten für alle Zeiten t fixiert bleiben. (Das oszillierende Verhalten von P_{mn} als Funktion der Energieänderung ist das Resultat des abrupten Ein-/Ausschaltens und verschwindet bei kontinuierlicheren Pulsen.)

Das Maximum von P_{mn} liegt bei energieerhaltenden Übergängen ($\varepsilon_m = \varepsilon_n$). Verwenden wir die Beziehung

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi t} \left| \frac{\sin(x\tau)}{x} \right|^2 = \delta(x), \quad (2.33)$$

so können wir schliessen, dass für sehr lange Pulsdauern und $t > \tau$ nur energieerhaltende Übergänge mit $\omega_{nm} \rightarrow 0$ möglich sind.²

Wir können dann die *Langzeit-Übergangsrate* definieren als

$$\Gamma_{m \rightarrow n} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{P_{mn}(t)}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_m) |\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_m \rangle|^2. \quad (2.34)$$

²Falls die Störung zeitlich begrenzt ist, d.h. τ endlich ist, enthält sie von null verschiedene Frequenzkomponenten in der Fourier-Transformation. Wie wir in Abschnitt 11.4 sehen werden, ergeben sich dann Übergänge zu Zuständen unterschiedlicher Energie.

wobei gleichzeitig $\tau \rightarrow \infty$ mit $t > \tau$ angenommen wird. Diese Form ist als “*Goldene Regel*” von Fermi und Wentzel bekannt. Da die Energie des Anfangs- und Endzustand gleich sind, macht diese Betrachtung nur für Systeme mit einem kontinuierlichen Energiespektrum Sinn. Dann können wir von einer Zustandsdichte $n(\varepsilon)$ für die Energie ε sprechen, wobei $n(\varepsilon)d\varepsilon$ der Zahl der Zustände im Intervall $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$ entspricht. Die Übergangsrate in alle möglichen Zustände ist gegeben durch

$$\Gamma_m = \sum_n \Gamma_{m \rightarrow n} = \int d\varepsilon_n n(\varepsilon_n) \Gamma_{m \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_m \rangle|^2 |_{\varepsilon_n = \varepsilon_m} n(\varepsilon_m). \quad (2.35)$$

2.1.3 Adiabatisch eingeschaltetes Potential

Nun wenden wir uns einer alternativen Formulierung der energieerhaltenden Übergänge zu, die wieder auf die Goldene Regel führt, nämlich für ein adiabatisch (unendlich langsam) eingeschaltetes Potential:

$$\hat{V}(t) = \hat{V} e^{\eta t} \quad (2.36)$$

mit $\eta > 0$ aber beliebig klein, so dass $\hat{V}(t) \rightarrow 0$ für $t \rightarrow -\infty$. Bei $t = 0$ soll dann das Potential seinen Endwert erreicht haben. Zur Zeit $t \rightarrow -\infty$ sei das System im stationären Zustand $|\varphi_m\rangle$. Wir verwenden nun (2.30) und erhalten in erster Ordnung für den Übergang vom Zustand $|\varphi_m\rangle$ zum Zustand $|\varphi_n\rangle$ die Wahrscheinlichkeit

$$\begin{aligned} P_{mn}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^t dt' e^{i(\varepsilon_n - \varepsilon_m)t'/\hbar} e^{\eta t'} \langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_m \rangle \right|^2 = \left| \frac{e^{i(\varepsilon_n - \varepsilon_m)t/\hbar} e^{\eta t}}{\varepsilon_m - \varepsilon_n + i\hbar\eta} \langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_m \rangle \right|^2 \\ &= |\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_m \rangle|^2 \frac{e^{2\eta t}}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n)^2 + \hbar^2 \eta^2}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Die Übergangsrate wird hier durch die zeitliche Ableitung von $P_{mn}(t)$ bestimmt:

$$\Gamma_{m \rightarrow n} = \frac{d}{dt} P_{mn}(t) = |\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_m \rangle|^2 \frac{2\eta}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n)^2 + \hbar^2 \eta^2} \underbrace{e^{2\eta t}}_{\rightarrow 1} \quad (2.38)$$

für $\eta \rightarrow 0$

Analog zum vorhergehenden Abschnitt finden wir hier im Grenzfall $\eta \rightarrow 0$ eine Delta-Funktion,

$$\frac{2\eta}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n)^2 + \hbar^2 \eta^2} \rightarrow \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_n), \quad (2.39)$$

woraus sich wiederum die Goldene Regel ergibt:

$$\Gamma_{m \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_m \rangle|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_n). \quad (2.40)$$

Hier ergibt sich die Energieerhaltung beim Übergang, wenn das Potential über eine unendlich lange Zeit hinweg eingeschaltet wird. Insbesondere wird klar, dass Systeme mit

nicht entarteten, diskreten Energiespektren in einem adiabatisch veränderlichen Potential keine Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen erleiden. Natürlich entspricht dies auch wieder der Energie-Zeit-Unschärferelation, wobei nun $\Delta E < \hbar\eta$ betrachtet wird.

Betrachten wir nun zwei Anwendungen:

Born'sche Näherung für Potentialstreuung: Das Streupotential für ein Teilchen kann auch als zeitabhängiges Potential aufgefasst werden, das adiabatisch eingeschaltet wird. Die Streuung entspricht dann einem Übergang zwischen zwei Impulszuständen (ebene Wellen) $|\vec{k}\rangle \rightarrow |\vec{k}'\rangle$. Die Übergangsrate ist durch die Goldene Regel gegeben

$$\Gamma_{\vec{k} \rightarrow \vec{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \vec{k}' | \hat{V} | \vec{k} \rangle|^2 \delta(\varepsilon_{\vec{k}'} - \varepsilon_{\vec{k}}) \quad (2.41)$$

mit $\varepsilon_{\vec{k}} = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m$, wobei $|\vec{k}\rangle$ der Anfangs- und $|\vec{k}'\rangle$ der Endzustand ist. Das Matrixelement erhält man einfach durch Fouriertransformation

$$\langle \vec{k}' | \hat{V} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{L^3} \int d^3r e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \frac{1}{L^3} \tilde{V}_{\vec{k} - \vec{k}'}. \quad (2.42)$$

Wenn \vec{k}' in einem gewissen Raumwinkel $d\Omega_{\vec{k}'}$, angenommen wird, dann finden wir für die entsprechende Übergangsrate:

$$\begin{aligned} d\Gamma_{\vec{k} \rightarrow \vec{k}'} &= \frac{2\pi}{\hbar L^6} \sum_{\vec{k}' \in d\Omega_{\vec{k}'}} |\tilde{V}_{\vec{k} - \vec{k}'}|^2 \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}'}) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar L^6} d\Omega_{\vec{k}'} \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int dk' k'^2 |\tilde{V}_{\vec{k} - \vec{k}'}|^2 \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}'}) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar L^6} d\Omega_{\vec{k}'} \int d\varepsilon_{\vec{k}'} \frac{L^3 m k'}{(2\pi)^3 \hbar^2} |\tilde{V}_{\vec{k} - \vec{k}'}|^2 \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}'}) \\ &= d\Omega_{\vec{k}'} \frac{mk}{4\pi^2 \hbar^3 L^3} |\tilde{V}_{\vec{k} - \vec{k}'}|^2. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Die Normierung bezüglich des einlaufenden Teilchenstroms $j_{ein} = \hbar k / mL^3$ ergibt den differentiellen Wirkungsquerschnitt ($d\sigma = d\Gamma_{\vec{k} \rightarrow \vec{k}'} / j_{ein}$)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^4} |\tilde{V}_{\vec{k} - \vec{k}'}|^2, \quad (2.44)$$

der der ersten Born'schen Näherung entspricht.

Beziehung zur Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie: Im Grenzfall $\eta \rightarrow 0$ kann das adiabatisch eingeschaltete Potential auch als quasistatisch betrachtet werden und die Evolution des Zustandes $|\varphi_m\rangle$ führt dann "adiabatisch" auf den gestörten Zustand. Wir betrachten also $|\tilde{\psi}(t_0)\rangle = e^{i\varepsilon_m t_0 / \hbar} |\varphi_m\rangle$, wobei $t_0 \rightarrow -\infty$. Wir betrachten nun folgende Gleichung für die Wahrscheinlichkeitsamplitude, dass der Originalzustand im adiabatisch eingeschalteten Potential erhalten bleibt:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle \varphi_m | \tilde{\psi}(t) \rangle &= \langle \varphi_m | \hat{V}_I(t) | \tilde{\psi}(t) \rangle = \sum_n \langle \varphi_m | \hat{V}_I(t) | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \tilde{\psi}(t) \rangle \\ &= \langle \varphi_m | \hat{V}_I(t) | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \tilde{\psi}(t) \rangle + \sum_{n \neq m} \langle \varphi_m | \hat{V}_I(t) | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \tilde{\psi}(t) \rangle. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Nun können wir (2.29) benutzen:

$$\langle \varphi_n | \tilde{\psi}(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle \varphi_n | \widehat{V}_I(t') | \varphi_m \rangle = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{i(\varepsilon_n - \varepsilon_m - i\hbar\eta)t'/\hbar} \langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_m \rangle, \quad (2.46)$$

woraus folgt

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \varphi_m | \tilde{\psi}(t) \rangle = \langle \varphi_m | \widehat{V}_I(t) | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \tilde{\psi}(t) \rangle + \sum_{n \neq m} \frac{|\langle \varphi_m | \widehat{V} | \varphi_n \rangle|^2}{\varepsilon_m - \varepsilon_n + i\hbar\eta} \langle \varphi_m | \tilde{\psi}(t) \rangle + O(V^3). \quad (2.47)$$

Beachte, dass $\langle \varphi_m | \tilde{\psi}(t) \rangle = 1 + O(V)$. Für $\eta \rightarrow 0_+$ gilt:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\varepsilon_m - \varepsilon_n + i\hbar\eta} &= \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n)^2 + \hbar^2\eta^2} - \frac{i\hbar\eta}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n)^2 + \hbar^2\eta^2} \\ &\rightarrow \mathcal{P} \frac{1}{\varepsilon_m - \varepsilon_n} - i\pi\delta(\varepsilon_m - \varepsilon_n), \end{aligned} \quad (2.48)$$

wobei der Realteil dem Hauptwert und der Imaginärteil der Delta-Funktion entspricht. Aus der Schrödinger-Darstellung folgt, dass

$$\langle \varphi_m | \psi(t) \rangle = \langle \varphi_m | e^{-i\varepsilon_m t/\hbar} | \tilde{\psi}(t) \rangle \sim e^{-i\tilde{E}_m t/\hbar} \quad (2.49)$$

so dass aus (2.48) folgt, dass

$$\begin{aligned} \tilde{E}_m = E_m - i\frac{\hbar\Gamma_m}{2} &\approx \varepsilon_m + \langle \varphi_m | \widehat{V} | \varphi_m \rangle \\ &+ \mathcal{P} \sum_{n \neq m} \frac{|\langle \varphi_m | \widehat{V} | \varphi_n \rangle|^2}{\varepsilon_m - \varepsilon_n} - i\pi \sum_{n \neq m} |\langle \varphi_m | \widehat{V} | \varphi_n \rangle|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_n). \end{aligned} \quad (2.50)$$

Wenn wir davon ausgehen, dass das Energiespektrum diskret (und nicht entartet) ist, verschwindet der letzte Term in (2.50) und wir finden das Resultat der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie bis zu zweiter Ordnung. Wenn wir jedoch ein kontinuierliches Spektrum annehmen, dann entspricht der letzte Term im wesentlichen der Übergangsrate des Zustandes $|\varphi_m\rangle$ in einen beliebigen Zustand $|\varphi_n\rangle$ gleicher Energie. Dies bedeutet, dass der Zustand durch die Präsenz der Störung in andere Zustände zerfallen kann, so dass die Wahrscheinlichkeit im Originalzustand zu bleiben exponentiell mit der Zeit abnimmt:

$$|\langle \varphi_m | \psi(t) \rangle|^2 \propto e^{-\Gamma_m t} \quad (2.51)$$

Diese Zerfallsrate lässt sich durch die Goldene Regel näherungsweise berechnen und entspricht der totalen Übergangsrate. Damit wird der gestörte Zustand zu einer Resonanz, wobei Γ der Breite entspricht.

2.1.4 Harmonisch oszillierende Störung

Nun wenden wir uns einer weiteren wichtigen Klasse zeitabhängiger Störungen zu. Dies sind die harmonisch oszillierenden Potentiale:

$$\widehat{V}(t) = \widehat{V} \cos(\omega t) e^{\eta t} = \frac{\widehat{V}}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) e^{\eta t}, \quad (2.52)$$

wobei wir wiederum den Faktor $e^{\eta t}$ einführen, der uns erlaubt, das System zur Zeit $t = -\infty$ als ungestört im stationären Zustand $|\varphi_m\rangle$ zu betrachten. Die analoge Diskussion wie oben führt zunächst auf die Übergangswahrscheinlichkeitsamplitude:

$$\langle \varphi_n(t) | \psi(t) \rangle = \frac{e^{\eta t}}{2} \left[\frac{e^{i(\varepsilon_n - \varepsilon_m - \hbar\omega)t/\hbar}}{\varepsilon_m - \varepsilon_n + \hbar\omega + i\hbar\eta} + \frac{e^{i(\varepsilon_n - \varepsilon_m + \hbar\omega)t/\hbar}}{\varepsilon_m - \varepsilon_n - \hbar\omega + i\hbar\eta} \right] \langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_m \rangle \quad (2.53)$$

so dass die Übergangswahrscheinlichkeit durch

$$\begin{aligned} P_{mn}(t) &= |\langle \varphi_n(t) | \psi(t) \rangle|^2 \\ &= \frac{e^{2\eta t}}{4} \left[\frac{1}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n + \hbar\omega)^2 + \hbar^2\eta^2} + \frac{1}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n - \hbar\omega)^2 + \hbar^2\eta^2} \right. \\ &\quad \left. + 2\operatorname{Re} e^{\frac{e^{-2i\omega t}}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n + \hbar\omega + i\hbar\eta)(\varepsilon_m - \varepsilon_n - \hbar\omega + i\hbar\eta)}} \right] |\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_m \rangle|^2 \end{aligned} \quad (2.54)$$

gegeben ist. Der Mischterm mit $e^{-2i\omega t}$ ist schnell oszillierend und mittelt sich auf lange Zeit gesehen zu Null. Daher werden wir diesen Term von nun an vernachlässigen. Wiederum erhalten wir die Übergangsrate durch Differenzieren nach der Zeit:

$$\frac{d}{dt} P_{mn}(t) = \frac{e^{2\eta t}}{4} |\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_m \rangle|^2 \left[\frac{2\eta}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n + \hbar\omega)^2 + \hbar^2\eta^2} + \frac{2\eta}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n - \hbar\omega)^2 + \hbar^2\eta^2} \right]. \quad (2.55)$$

Dies liefert im Grenzfall $\eta \rightarrow 0_+$

$$\Gamma_{m \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_m \rangle|^2}{4} [\delta(\varepsilon_n - \varepsilon_m - \hbar\omega) + \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_m + \hbar\omega)]. \quad (2.56)$$

Offensichtlich werden Übergänge nur zwischen Zuständen, deren Energie um $\pm\hbar\omega$ verschieden sind, induziert, im Gegensatz zur Energieerhaltung in den vorhergehenden Fällen. Das System *absorbiert* ($\varepsilon_n = \varepsilon_m + \hbar\omega$) oder *emittiert* ($\varepsilon_n = \varepsilon_m - \hbar\omega$) Energie. Diese Übergänge sind sowohl für kontinuierliche wie auch diskrete Energiespektren möglich. Diese Form der Absorption wird im nächsten Kapitel besonders wichtig werden, wenn wir uns mit der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie beschäftigen.

Im Falle eines Spins in einem statischen Magnetfeld mit oszillierendem transversen Feld ist der entsprechende Hamilton-Operator gegeben durch

$$\widehat{H} = \underbrace{-\frac{\mu_n}{\hbar} H_0 \widehat{S}_z}_{=\widehat{H}_0} - \underbrace{\frac{\mu_n}{\hbar} H_1 \widehat{S}_x e^{\eta t} \cos \omega t}_{\widehat{V}(t)} \quad (2.57)$$

Ausgehend vom Zustand $|\uparrow\rangle$ bei $t \rightarrow -\infty$ betrachten wir den Spinflip-Übergang zum Zustand $|\downarrow\rangle$, der um die Energie $\hbar\omega_0 = \mu_n H_0$ höher liegt. Die Übergangsrate ist gegeben durch

$$\Gamma_{\uparrow \rightarrow \downarrow} = \frac{2\pi}{\hbar} \underbrace{|\langle \downarrow | \frac{\mu_n}{\hbar} H_1 \widehat{S}_x | \uparrow \rangle|^2}_{(\mu_n H_1/2)^2 = (\hbar\omega_1)^2} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_0). \quad (2.58)$$

und ist nur endlich, wenn die Resonanzbedingung $\omega = \omega_0$ exakt erfüllt ist. Der oszillierende Anteil der Lösung wird hier vollständig ignoriert.

2.1.5 “Verbotene Übergänge” als Zweitordnungsprozesse

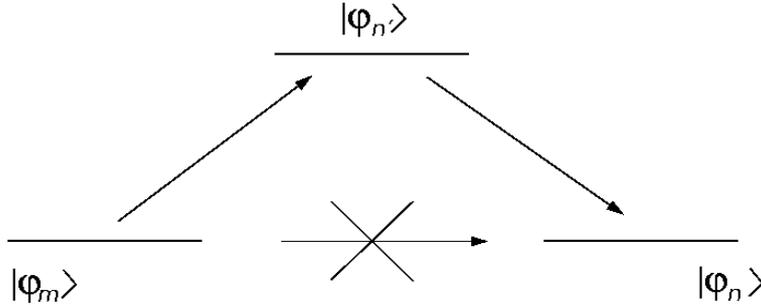
Übergänge erster Ordnung, deren Matrixelemente $\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_m \rangle$ verschwinden, werden als “*verboten*” bezeichnet. Allerdings sind solche “verbotenen” Übergänge nur bedingt verboten, denn es ist möglich über einen Umweg, d.h. einen Zwischenzustand, zum Ziel zu kommen. Dies wird durch höhere Ordnungen in der Störungstheorie beschrieben, insbesondere Störung zweiter Ordnung, die wir hier kurz betrachten wollen.

Der Übergang von $|\varphi_m\rangle$ nach $|\varphi_n\rangle$ mit Hilfe des zeitabhängigen Potentials $V(t)$ sei verboten. Daher überspringen wir die erste Ordnung in (2.21) und erhalten für die Übergangswahrscheinlichkeitsamplitude

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n | \tilde{\psi}(t) \rangle &= \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \sum_{n'} \langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_{n'} \rangle e^{i(\varepsilon_n - \varepsilon_{n'})t' / \hbar + \eta t'} \\ &\quad * \langle \varphi_{n'} | \widehat{V} | \varphi_m \rangle e^{i(\varepsilon_{n'} - \varepsilon_m)t'' / \hbar + \eta t''}. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Die Summe $\sum_{n'}$ geht über alle stationären Zustände des ungestörten Systems, wobei natürlich n und m wegen der verschwindenden Matrixelemente automatisch ausgeschlossen sind. Wenn wir nun $t_0 \rightarrow -\infty$ wählen und das Integral ausführen, dann erhalten wir

$$\langle \varphi_n | \tilde{\psi}(t) \rangle = e^{i(\varepsilon_m - \varepsilon_n)t / \hbar} \frac{e^{2\eta t}}{\varepsilon_m - \varepsilon_n + 2i\hbar\eta} \sum_{n'} \frac{\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_{n'} \rangle \langle \varphi_{n'} | \widehat{V} | \varphi_m \rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_{n'} + i\hbar\eta}. \quad (2.60)$$



Die zeitliche Ableitung des Betragsquadrates führt wieder auf die Übergangsrate

$$\Gamma_{m \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{n'} \frac{\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_{n'} \rangle \langle \varphi_{n'} | \widehat{V} | \varphi_m \rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_{n'} + i\hbar\eta} \right|^2 \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_m) \quad (2.61)$$

im Limes $\eta \rightarrow 0_+$. Offensichtlich enthält das effektive Matrixelement die Summe über alle möglichen Zwischenzustände. Daher gehen hier auch die Interferenzen zwischen allen Kanälen ein, durch die ein solcher Prozess möglich ist, d.h. wir summieren

$$\sum_{n'} \frac{\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_{n'} \rangle \langle \varphi_{n'} | \widehat{V} | \varphi_m \rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_{n'} + i\hbar\eta} \quad (2.62)$$

vor dem Quadrieren.

2.2 Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung

Das Problem der elektromagnetischen Strahlung und ihrer Wechselwirkung mit Materie steht eigentlich am Anfang der Geschichte der Quantenmechanik. Mit den Werkzeugen der modernen Quantenmechanik können wir dieser Physik eine klare und weitergehende Formulierung geben.

2.2.1 Maxwell-Gleichungen und elektromagnetische Strahlung

Die klassische Beschreibung des Elektromagnetismus beruht auf den Maxwell-Gleichungen. Die homogenen Maxwell-Gleichungen (in Gauss'schen Einheiten) sind

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad \Rightarrow \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (2.63)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \vec{\nabla} \times \left\{ \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right\} = 0 \quad \Rightarrow \quad \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = -\vec{\nabla} \phi \quad (2.64)$$

Das magnetische und elektrische Feld, \vec{B} und \vec{E} , lassen sich durch das Vektorpotential \vec{A} und das skalare Potential ϕ ausdrücken.

Wir nehmen hier an, dass alle Ladungen in der Materie explizit mitgenommen werden, so dass $\vec{D} = \vec{E}$ und $\vec{H} = \vec{B}$, d.h. wir benötigen keine makroskopische Beschreibung der dielektrischen und magnetischen Polarisierung. Die inhomogenen Maxwell-Gleichungen haben daher die Form:

$$4\pi\rho = \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \cdot \vec{A} - \vec{\nabla}^2 \phi, \quad (2.65)$$

$$\frac{4\pi}{c} \vec{j} = \vec{\nabla} \times \vec{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) - \vec{\nabla}^2 \vec{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \phi + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2}. \quad (2.66)$$

Wenn wir die Coulomb-Eichung $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ benutzen, dann folgt

$$4\pi\rho = -\vec{\nabla}^2 \phi \quad \Rightarrow \quad \phi(\vec{r}, t) = \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.67)$$

wobei für Punktladungen gilt

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_j Q_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j(t)) \quad \Rightarrow \quad \phi(\vec{r}, t) = \sum_j \frac{Q_j}{|\vec{r} - \vec{r}_j(t)|}, \quad (2.68)$$

wobei Q_j die Ladung des Teilchens j bezeichnet. Da die homogene Gleichung $\vec{\nabla}^2 \phi = 0$ nur noch die triviale Lösung besitzt, können wir daher sagen, dass in der Coulomb-Eichung das skalare Potential nur von den Teilchenkoordinaten abhängt.

Wir können (2.63 - 2.66) zur Wellengleichung der elektromagnetischen Strahlung zusammenfassen:

$$\left[\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \vec{\nabla}^2 \right] \vec{A} = \square \vec{A} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \phi. \quad (2.69)$$

Dabei sehen wir, dass die rechte Seite durch die Ladungen der Materie bestimmt wird. Falls wir uns in einem ladungsfreien Raum befinden, dann beschreibt diese Gleichung die freie elektromagnetische Strahlung:

$$\left. \begin{array}{l} \square \vec{A} = 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\vec{k}, \lambda} \left[A_{\vec{k}, \lambda} \vec{e}_{\vec{k}, \lambda} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega_{\vec{k}} t} + A_{\vec{k}, \lambda}^* \vec{e}_{\vec{k}, \lambda}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r} + i\omega_{\vec{k}} t} \right]. \quad (2.70)$$

Hier ist $\vec{e}_{\vec{k}, \lambda}$ der Polarisationsvektor zum Wellenvektor \vec{k} mit Index $\lambda = \{1, 2\}$: $\vec{e}_{\vec{k}, \lambda} \cdot \vec{e}_{\vec{k}, \lambda'} = \delta_{\lambda, \lambda'}$. Die Polarisation ist transvers, d.h. $\vec{k} \cdot \vec{e}_{\vec{k}, \lambda} = 0$ wegen $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$. Die Dispersion ist $\omega_{\vec{k}} = c|\vec{k}| = ck$. Die Wellenvektoren werden durch periodische Randbedingung im kubischen Kasten der Kantenlänge L festgelegt, $\vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$. Die freie Strahlung wird daher durch unabhängige Moden (\vec{k}, λ) aufgebaut. Wir können nun das elektrische und magnetische Feld ausdrücken als,

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{r}, t) &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t) \\ &= \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{i\omega_{\vec{k}}}{c} \left[A_{\vec{k}, \lambda} \vec{e}_{\vec{k}, \lambda} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega_{\vec{k}} t} - A_{\vec{k}, \lambda}^* \vec{e}_{\vec{k}, \lambda}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r} + i\omega_{\vec{k}} t} \right] \end{aligned} \quad (2.71)$$

$$\begin{aligned} \vec{B}(\vec{r}, t) &= \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t) \\ &= \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\vec{k}, \lambda} \left[(i\vec{k} \times \vec{e}_{\vec{k}, \lambda}) A_{\vec{k}, \lambda} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega_{\vec{k}} t} - (i\vec{k} \times \vec{e}_{\vec{k}, \lambda}^*) A_{\vec{k}, \lambda}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r} + i\omega_{\vec{k}} t} \right] \end{aligned} \quad (2.72)$$

Die Energie des Strahlungsfeldes, gemittelt über eine Periode $2\pi/\omega$, ist gegeben durch,

$$E_{st} = \int d^3r \frac{\vec{E}^2 + \vec{B}^2}{8\pi} = \int d^3r \frac{\vec{E}^2}{4\pi} = \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{\omega_{\vec{k}}^2}{2\pi c^2} |A_{\vec{k}, \lambda}|^2. \quad (2.73)$$

Nun können wir aber die elektromagnetische Strahlung durch Photonen beschreiben. Jede Mode (\vec{k}, λ) hat eine gewisse Anzahl Photonen $N_{\vec{k}, \lambda}$ mit der Energie $\hbar\omega_{\vec{k}}$, so dass die gesamte Energie ausgedrückt werden kann als

$$E = \sum_{\vec{k}, \lambda} N_{\vec{k}, \lambda} \hbar\omega_{\vec{k}}, \quad (2.74)$$

woraus sich durch Vergleich mit (2.73) die Beziehung

$$N_{\vec{k}, \lambda} = \frac{\omega_{\vec{k}}}{2\pi\hbar c^2} |A_{\vec{k}, \lambda}|^2 \quad (2.75)$$

ergibt.

2.2.2 Die Wechselwirkung mit der Materie

Die Schrödinger-Gleichung für Elektronen in einem elektromagnetischen Feld ist gegeben durch

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2 + e\phi(\vec{r}, t) + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t) \quad (2.76)$$

Dies stellt die minimale Kopplung dar. Wir haben bereits in der Elektrodynamik über die Eichtransformation gesprochen:

$$\begin{aligned} \vec{A} &\rightarrow \vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla} \chi(\vec{r}, t), \\ \phi &\rightarrow \phi' = \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \chi(\vec{r}, t), \\ \psi(\vec{r}, t) &\rightarrow \psi'(\vec{r}, t) = e^{ie\chi(\vec{r}, t)/\hbar c} \psi(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (2.77)$$

Messbare Größen (Observable) sind unabhängig von der Eichung.

Wir separieren (2.76) in einen Teil, der den Hamilton-Operator des quantenmechanischen Systems darstellt, und den Rest, der die Kopplung mit der Strahlung beschreibt:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + U(\hat{\vec{r}}), \quad (2.78)$$

$$\hat{H}_K = -\frac{e}{2mc} \{ \hat{\vec{p}} \cdot \vec{A}(\hat{\vec{r}}) + \vec{A}(\hat{\vec{r}}) \cdot \hat{\vec{p}} \} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2(\hat{\vec{r}}) + e\phi(\hat{\vec{r}}), \quad (2.79)$$

wobei wir uns hier auf ein System mit einem einzelnen Teilchen beschränken wollen. Beachte, dass für die Coulomb-Eichung gilt $\hat{\vec{p}} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \hat{\vec{p}}$. Nun führen wir den Ladungsstromdichte-Operator ein

$$\hat{\vec{j}}(\vec{r}) = \left[\begin{array}{l} \frac{1}{2m} \{ \hat{\vec{p}} \delta(\vec{r} - \hat{\vec{r}}) + \delta(\vec{r} - \hat{\vec{r}}) \hat{\vec{p}} \} - \frac{e}{mc} \vec{A}(\vec{r}, t) \delta(\vec{r} - \hat{\vec{r}}) \\ = \hat{\vec{j}}^{(p)} \quad (\text{paramagnetisch}) \quad = \hat{\vec{j}}^{(d)} \quad (\text{diamagnetisch}) \end{array} \right], \quad (2.80)$$

wobei wir einen paramagnetischen und einen diamagnetischen Teil unterscheiden. Der Ladungsdichte-Operator ist $\hat{\rho}(\vec{r}) = \delta(\vec{r} - \hat{\vec{r}})$. Damit erhält \hat{H}_K die kompakte Form

$$\hat{H}_K = \int d^3r \left[-\frac{e}{c} \hat{\vec{j}}^{(p)}(\vec{r}) \cdot \vec{A}(\vec{r}) + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}(\vec{r})^2 \hat{\rho}(\vec{r}) + e \hat{\rho}(\vec{r}) \phi(\vec{r}, t) \right] \quad (2.81)$$

Wir betrachten nun die Situation, in der das Teilchen einem freien elektromagnetischen Strahlungsfeld ausgesetzt ist ($\phi = 0$). Dabei beschränken wir uns auf die Kopplung niedrigster (linearer) Ordnung im Strahlungsfeld

$$\hat{H}_K = -\frac{e}{c\sqrt{L^3}} \sum_{\vec{k}, \lambda} \left[A_{\vec{k}, \lambda} \hat{\vec{j}}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}, \lambda} e^{-i\omega t} + A_{\vec{k}, \lambda}^* \hat{\vec{j}}_{\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}, \lambda}^* e^{i\omega t} \right], \quad (2.82)$$

d.h. nur die Kopplung der paramagnetischen Stromdichte wird miteinbezogen. Hier ist

$$\widehat{\vec{j}}_{\vec{k}}^{(p)} = \int d^3r e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \widehat{\vec{j}}^{(p)}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left[\frac{\widehat{\vec{p}}}{m} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{\widehat{\vec{p}}}{m} \right] \quad (2.83)$$

die paramagnetische Stromdichte im Impulsraum. Das elektromagnetische Feld induziert einen Übergang des quantenmechanischen Systems von einem Zustand in einen anderen. Die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand $|0\rangle$ (Grundzustand) zum angeregten Zustand $|n\rangle$ in diesem oszillierenden Feld kann mit Hilfe der Goldenen Regel berechnet werden (\rightarrow 2.1.4). Für eine einzelne Mode (\vec{k}, λ) finden wir,

$$\Gamma_{0 \rightarrow n; \vec{k}, \lambda} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_0 - \hbar\omega_{\vec{k}}) \frac{e^2}{L^3 c^2} |A_{\vec{k}, \lambda}|^2 |\langle n | \widehat{\vec{j}}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}, \lambda} | 0 \rangle|^2. \quad (2.84)$$

Dies entspricht der Absorptionsrate für die Mode (\vec{k}, λ) . Im folgenden nehmen wir an, dass die Strahlung inkohärent ist, d.h. Interferenzeffekte zwischen verschiedenen Moden können vernachlässigt werden, und jede Mode darf für sich alleine betrachtet werden. Dann ist die totale Absorptionsrate

$$\Gamma_{0 \rightarrow n} = \frac{1}{L^3} \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{2\pi e^2}{\hbar c^2} \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_0 - \hbar\omega_{\vec{k}}) |A_{\vec{k}, \lambda}|^2 |\langle n | \widehat{\vec{j}}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}, \lambda} | 0 \rangle|^2. \quad (2.85)$$

Wir verwenden nun

$$\frac{1}{L^3} \sum_{\vec{k}} \rightarrow \int \frac{dk k^2}{(2\pi)^3} d\Omega_{\vec{k}} = \int \frac{d\omega \omega^2}{(2\pi c)^3} d\Omega_{\vec{k}}. \quad (2.86)$$

Damit drücken wir die Absorptionsrate für (\vec{k}, λ) im Winkelraumelement $d\Omega_{\vec{k}}$ aus:

$$\Gamma_{0 \rightarrow n; \vec{k} \in d\Omega_{\vec{k}}} = \frac{2\pi e^2}{\hbar^2 c^2} \frac{\omega_{0n}^2}{(2\pi c)^3} \sum_{\lambda} |A_{\vec{k}, \lambda}|^2 |\langle n | \widehat{\vec{j}}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}, \lambda} | 0 \rangle|^2 d\Omega_{\vec{k}} \quad (2.87)$$

($\hat{k} = \vec{k}/|\vec{k}|$ und $\hbar\omega_{0n} = \varepsilon_n - \varepsilon_0 = \hbar\omega$). Beachte, dass die Intensität des Strahlungsfeldes für eine gegebene Mode definiert ist durch

$$I_{\lambda, \hat{k}}(\omega) = \frac{\omega^4 |A_{\vec{k}, \lambda}|^2}{(2\pi c)^4} d\Omega_{\vec{k}} = \underbrace{\frac{\omega^2 |A_{\vec{k}, \lambda}|^2}{2\pi c^2}}_{\text{Energie}} \underbrace{\frac{\omega^2 c}{(2\pi c)^3}}_{\text{Länge}^{-2}} d\Omega_{\vec{k}}. \quad (2.88)$$

Die Absorptionsrate hängt also linear von der Strahlungsintensität ab. Dies ist natürlich eine Folge unserer störungstheoretischen Näherung. Nicht-lineare Übergänge kommen durch kompliziertere Prozesse höherer Ordnung zustande und sind wichtig in der Laserphysik (hohe Intensitäten).

Es ist auch der umgekehrte Prozess möglich, dass nämlich durch das Strahlungsfeld ein Übergang des quantenmechanischen Systems von einem Zustand höherer Energie zu einem niedriger Energie ausgelöst wird. Wir sprechen dann von *induzierter Emission*. Die entsprechende Übergangsrate berechnet sich in gleicher Weise wie die Absorptionsrate:

$$\Gamma_{n \rightarrow 0; \vec{k} \in d\Omega_{\vec{k}}} = \frac{2\pi e^2}{\hbar^2 c^2} \frac{\omega_{n0}^2}{(2\pi c)^3} \sum_{\lambda} |A_{\vec{k}, \lambda}|^2 |\langle 0 | \hat{j}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}, \lambda} | n \rangle|^2 d\Omega_{\vec{k}} \quad (2.89)$$

was offensichtlich identisch ist mit der Absorptionsrate

$$\Gamma_{n \rightarrow 0; \vec{k} \in d\Omega_{\vec{k}}} = \Gamma_{0 \rightarrow n; \vec{k} \in d\Omega_{\vec{k}}} \quad (2.90)$$

Photon-Absorption: Das Strahlungsfeld kann als Schauer von Teilchen (Photonen) betrachtet werden. Daher können wir die Absorption als Photon-Absorption betrachten. Ohne uns vorerst um die Quantisierung der Strahlung zu kümmern, können wir die Absorptionrate (2.85) mit Hilfe von (2.75) ausdrücken:

$$\Gamma_{0 \rightarrow n; \vec{k}, \lambda} = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega} \frac{N_{\vec{k}, \lambda}}{L^3} \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_0 - \hbar\omega) |\langle n | \hat{j}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}, \lambda} | 0 \rangle|^2 \quad (2.91)$$

Dabei entspricht $N_{\vec{k}, \lambda}/L^3$ der Photonendichte in der entsprechenden Mode. Wir können auch analog zur Streutheorie hier nun einen Wirkungsquerschnitt für die Photonen berechnen. Die Stromdichte der einfallenden Photonen mit \vec{k} ist $j_{\text{Photon}} = \sum_{\lambda} N_{\vec{k}, \lambda} c/L^3$. Der Absorptionsquerschnitt bei gegebener Frequenz ω ist dann

$$\sigma_{\text{abs}, \vec{k}}(\omega) = \sum_n \frac{\Gamma_{0 \rightarrow n; \vec{k}}}{j_{\text{Photon}}} = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega c} \sum_{n, \lambda} |\langle n | \hat{j}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}, \lambda} | 0 \rangle|^2 \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_0 - \hbar\omega) \quad (2.92)$$

Es bleibt uns natürlich nun noch das Matrixelement $\langle \dots \rangle$ zu berechnen. Im folgenden Abschnitt werden wir uns mit einigen wichtigen Näherungen beschäftigen.

2.2.3 Matrix-Element in der Dipol- und Quadrupolnäherung

Wenn wir ein quantenmechanisches System mit Zentralpotential betrachten, ergeben sich interessante Auswahlregeln. Dies ist der Fall für Atome. Die Ausdehnung von Atomen ist sehr viel kleiner als die Wellenlänge der Strahlung, die absorbiert oder emittiert wird, d.h. $ka_0 \ll 1$, denn $\hbar\omega_k = \hbar kc \sim 1Ry = e^2/2a_0$ so dass $ka_0 = e^2/2\hbar c = \alpha/2 = 1/274$. Daher können wir für ein Atom, das sich am Ursprung befindet, die Stromdichte annähern durch

$$\hat{j}_{-\vec{k}}^{(p)} \approx \sum_j \left\{ \frac{\hat{p}_j}{2m} (1 + i\vec{k} \cdot \hat{r}_j + \dots) + (1 + i\vec{k} \cdot \hat{r}_j + \dots) \frac{\hat{p}_j}{2m} \right\}, \quad (2.93)$$

wobei wir die Stromdichte für viele Elektronen verallgemeinert haben. Wir werden nun zwei Stufen der Näherung betrachten.

Elektrischer Dipol: Zuerst vernachlässigen wir den Term mit $\vec{k} \cdot \vec{r}_j$ in (2.93). Für das Matrixelement $\langle n | \hat{j}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}, \lambda} | 0 \rangle$ benötigen wir daher nur das Matrixelement des Impulses. Es gilt folgende Beziehung, falls der Hamilton-Operator keine Potentiale enthält, die von der Geschwindigkeit abhängen:

$$[\hat{r}_j, \hat{H}_0] = [\hat{r}_j, \frac{\hat{p}_j^2}{2m}] = \frac{i\hbar}{m} \hat{p}_j. \quad (2.94)$$

Daraus folgt, dass das Matrixelement

$$\begin{aligned}\langle n | \sum_j \widehat{\vec{p}}_j \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} | 0 \rangle &= \sum_j \frac{m}{i\hbar} \langle n | (\widehat{\vec{r}}_j \widehat{H}_0 - \widehat{H}_0 \widehat{\vec{r}}_j) \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} | 0 \rangle \\ &= \sum_j \frac{m}{i\hbar} (\varepsilon_0 - \varepsilon_n) \langle n | \widehat{\vec{r}}_j \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} | 0 \rangle\end{aligned}\quad (2.95)$$

durch das Dipolmatrixelement $\langle n | \widehat{\vec{r}} | 0 \rangle$ ausgedrückt wird. Somit erhalten wir für den Absorptionsquerschnitt

$$\sigma_{abs}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{c} \omega \sum_{n,\lambda} |\langle n | \sum_j \widehat{\vec{r}}_j \cdot \vec{e}_{\vec{k},\lambda} | 0 \rangle|^2 \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_0 - \hbar\omega). \quad (2.96)$$

Beachte, dass $\widehat{\vec{r}}$ ein Vektoroperator ist, so dass für zentralsymmetrische Systeme die Auswahlregeln (Wigner-Eckart-Theorem) anwendbar sind:

$$\begin{aligned}\langle nlm | \widehat{z} | n'l'm' \rangle \neq 0 &\Leftrightarrow l' = l \pm 1, \quad m' = m \\ \langle nlm | (\widehat{x} + i\widehat{y}) | n'l'm' \rangle \neq 0 &\Leftrightarrow l' = l \pm 1, \quad m' = m - 1 \\ \langle nlm | (\widehat{x} - i\widehat{y}) | n'l'm' \rangle \neq 0 &\Leftrightarrow l' = l \pm 1, \quad m' = m + 1\end{aligned}\quad (2.97)$$

Die Polarisation der Strahlung bestimmt, welche Übergänge zum Zuge kommen. Insbesondere führt zirkulär polarisierte Strahlung ($\vec{e}_{\vec{k}\lambda} = (1, \pm i, 0)/\sqrt{2}$ für $\vec{k} \parallel z$) zur Änderung der (magnetischen) Quantenzahl m , d.h. der Drehimpuls des Strahlungsfeldes (Photons) wird auf das Atom übertragen.

Dipol-Summenregel: Für den Dipolabsorptionsquerschnitt eines Systems mit N Elektronen gilt folgende Summenregel:

$$\int_0^\infty d\omega \sigma_{abs}(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{mc} N. \quad (2.98)$$

Beweis: Wir gehen vom Kommutator

$$[\widehat{\vec{P}} \cdot \vec{e}, \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}] = \sum_{i,j} [\widehat{\vec{p}}_i \cdot \vec{e}, \widehat{\vec{r}}_j \cdot \vec{e}] = -i\hbar \sum_{i,j} \delta_{ij} = -i\hbar N \quad (2.99)$$

aus, wobei $\vec{e} \cdot \vec{e} = 1$ und $\widehat{\vec{P}} = \sum_{j=1}^N \widehat{\vec{p}}_j$ und $\widehat{\vec{R}} = \sum_{j=1}^N \widehat{\vec{r}}_j$. Mit Hilfe der Beziehung

$$\widehat{\vec{P}} = \frac{m}{i\hbar} [\widehat{\vec{R}}, \widehat{H}_0] \quad (2.100)$$

erhalten wir für einen beliebigen Zustand $|0\rangle$

$$\begin{aligned}
-i\hbar N &= \langle 0 | \{ \widehat{\vec{P}} \cdot \vec{e} \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e} - \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e} \widehat{\vec{P}} \cdot \vec{e} \} | 0 \rangle \\
&= \sum_n \left\{ \langle 0 | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e} | n \rangle \langle n | \widehat{\vec{P}} \cdot \vec{e} | 0 \rangle - \langle 0 | \widehat{\vec{P}} \cdot \vec{e} | n \rangle \langle n | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e} | 0 \rangle \right\} \quad (2.101) \\
&= \frac{2m}{i\hbar} \sum_n (\varepsilon_n - \varepsilon_0) |\langle n | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e} | 0 \rangle|^2.
\end{aligned}$$

Daraus folgt direkt die Dipolsummenregel. Diese ist nur anwendbar solange keine Potentiale vorhanden sind, die von der Geschwindigkeit abhängen.

Magnetischer Dipol und elektrischer Quadrupol: Nun betrachten wir die nächsthöhere Korrektur in (2.93). Wir nehmen nun folgende Zerlegung für diese Korrektur vor:

$$\begin{aligned}
\delta \widehat{j}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} &= \frac{i}{2m} \sum_j \left\{ (\vec{e}_{\vec{k}\lambda} \cdot \widehat{\vec{p}}_j) (\vec{k} \cdot \widehat{\vec{r}}_j) + (\vec{k} \cdot \widehat{\vec{r}}_j) (\widehat{\vec{p}}_j \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda}) \right\} \\
&= \frac{i}{2m} \sum_j (\vec{k} \times \vec{e}_{\vec{k}\lambda}) \cdot (\widehat{\vec{r}}_j \times \widehat{\vec{p}}_j) \\
&\quad + \frac{i}{4m} \sum_j \sum_{\mu, \nu = \{x, y, z\}} k_\mu (\vec{e}_{\vec{k}\lambda})_\nu \{ \widehat{r}_{j\mu} \widehat{p}_{j\nu} + \widehat{p}_{j\nu} \widehat{r}_{j\mu} \\
&\quad + \widehat{r}_{j\nu} \widehat{p}_{j\mu} + \widehat{p}_{j\mu} \widehat{r}_{j\nu} \}. \quad (2.102)
\end{aligned}$$

Der erste der beiden Terme enthält den Drehimpulsoperator

$$\sum_j \widehat{\vec{r}}_j \times \widehat{\vec{p}}_j = \widehat{\vec{L}} = \frac{2mc}{e} \widehat{\vec{M}}, \quad (2.103)$$

wobei $\widehat{\vec{M}}$ dem orbitalen magnetischen Moment entspricht. Daher erhalten wir aus diesem Term das Matrixelement

$$\frac{c}{\hbar e} (\vec{k} \times \vec{e}_{\vec{k}\lambda}) \cdot \langle n | \widehat{\vec{M}} | 0 \rangle, \quad (2.104)$$

das den *magnetischen Dipolübergang* beschreibt. Beachte, dass dieses Matrixelement im Vergleich zum elektrischen Dipolübergang cirka um einen Faktor $\alpha = 1/137$ reduziert ist.

Der zweite Term in (2.102) kann mit Hilfe der Beziehung

$$[\widehat{r}_{j\mu} \widehat{r}_{j\nu}, \widehat{H}_0] = \frac{i\hbar}{m} (\widehat{r}_{j\mu} \widehat{p}_{j\nu} + \widehat{p}_{j\mu} \widehat{r}_{j\nu}) \quad (2.105)$$

umgeformt werden, und das resultierende Matrixelement ist dann

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2\hbar} \sum_{\mu, \nu} k_\mu (\vec{e}_{\vec{k}\lambda})_\nu \sum_j \langle 0 | [\widehat{r}_{j\mu} \widehat{r}_{j\nu}, \widehat{H}_0] | n \rangle &= \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_0}{2\hbar} \sum_{\mu, \nu} k_\mu (\vec{e}_{\vec{k}\lambda})_\nu \underbrace{\langle 0 | \sum_j \widehat{r}_{j\mu} \widehat{r}_{j\nu} | n \rangle}_{\rightarrow \frac{1}{e} \langle 0 | \widehat{Q}_{\mu\nu} | n \rangle} \\
&\quad (2.106)
\end{aligned}$$

wobei

$$\widehat{Q}_{\mu\nu} = e \sum_j \left(\widehat{r}_{j\mu} \widehat{r}_{j\nu} - \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu} \widehat{r}_j^2 \right) \quad (2.107)$$

der Operator des *elektrischen Quadrupolmomentes* ist. Der zweite Term in $\widehat{Q}_{\mu\nu}$ gibt keinen Beitrag, da $\vec{k} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} = 0$. Hier ergibt der Vergleich mit dem elektrischen Dipolübergang eine Reduktion von $\sim ka_0 \sim \alpha$ falls $\varepsilon_n - \varepsilon_0 \sim 1Ry$.

2.2.4 Quantisierung des Strahlungsfeldes

Wie schon früher erwähnt wurde, können wir das Strahlungsfeld auffassen als Moden (\vec{k}, λ) , die mit einer gewissen Zahl von Photonen, $N_{\vec{k},\lambda}$, "besetzt" sind. Diesen Vielphotonenzustand schreiben wir in der Form eines *Besetzungszahlzustandes*

$$|N_{\vec{k}_1, \lambda_1}, N_{\vec{k}_2, \lambda_2}, \dots, N_{\vec{k}, \lambda}, \dots\rangle \quad (2.108)$$

dessen Energie gegeben wird durch $E_{ph} = \sum_j N_{\vec{k}_j, \lambda_j} \hbar c |\vec{k}_j|$. Bis anhin haben wir uns nicht darum gekümmert, was mit dem Strahlungsfeld bei einem Übergang passiert, da das Strahlungsfeld nur als von aussen gegebenes Potential auftrat. Dies ändert sich jedoch, wenn wir von Photonen sprechen, bei denen es sich auch um quantenmechanische Teilchen handelt. Wie wir bereits früher gesehen haben, ist der Übergang eines Atoms von einem Zustand zum anderen mit der Vernichtung oder Erzeugung eines Photons verbunden. Dies ist die Basis von Einsteins Quantenhypothese für den photoelektrischen Effekt wie auch der Atomspektren von Bohr. Wir werden daher die Theorie der Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung um das Konzept der Photonabsorption und -emission erweitern.

Kanonische Quantisierung: Wir starten noch einmal von der Gleichung für das freie Strahlungsfeld:

$$\left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \vec{\nabla}^2 \right) \vec{A}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.109)$$

mit der Lösung (Coulomb-Eichung $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$),

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\vec{k}, \lambda} \left\{ q_{\vec{k}\lambda}(t) \vec{e}_{\vec{k},\lambda} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + q_{\vec{k}\lambda}^*(t) \vec{e}_{\vec{k},\lambda}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right\} \quad (2.110)$$

mit $q_{\vec{k},\lambda}(t) = A_{\vec{k}\lambda} e^{-i\omega t}$ gemäss (2.70). Diese Variable erfüllt die Gleichung eines harmonischen Oszillators,

$$\frac{d^2}{dt^2} q_{\vec{k}\lambda} + \omega_{\vec{k}}^2 q_{\vec{k}\lambda} = 0. \quad (2.111)$$

Das elektrische und magnetische Feld sind,

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{r}, t) &= \frac{i}{\sqrt{L^3}} \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{\omega_{\vec{k}}}{c} \left\{ q_{\vec{k}\lambda}(t) \vec{e}_{\vec{k},\lambda} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} - q_{\vec{k}\lambda}^*(t) \vec{e}_{\vec{k},\lambda}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right\}, \\ \vec{B}(\vec{r}, t) &= \frac{i}{\sqrt{L^3}} \sum_{\vec{k}, \lambda} \left\{ q_{\vec{k}\lambda}(t) (\vec{k} \times \vec{e}_{\vec{k},\lambda}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} - q_{\vec{k}\lambda}^*(t) (\vec{k} \times \vec{e}_{\vec{k},\lambda}^*) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right\}. \end{aligned} \quad (2.112)$$

Damit drücken wir nun die Energie des Strahlungsfeldes aus:

$$E_{SF} = \frac{1}{8\pi} \int d^3r (\vec{E}^2 + \vec{B}^2) = \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{\omega_{\vec{k}}^2}{4\pi c^2} \left\{ q_{\vec{k}\lambda}(t) q_{\vec{k}\lambda}^*(t) + q_{\vec{k}\lambda}^*(t) q_{\vec{k}\lambda}(t) \right\} \quad (2.113)$$

Die Energie ist eine Summe unabhängiger Moden, für die wir nun neue Variablen einführen:

$$Q_{\vec{k}\lambda} = \frac{1}{\sqrt{4\pi c^2}} (q_{\vec{k}\lambda} + q_{\vec{k}\lambda}^*) \quad \text{und} \quad P_{\vec{k}\lambda} = \frac{d}{dt} Q_{\vec{k}\lambda} = -\frac{i}{\sqrt{4\pi c^2}} \omega_{\vec{k}} (q_{\vec{k}\lambda} - q_{\vec{k}\lambda}^*) \quad (2.114)$$

wodurch wir die Energie neu ausdrücken als,

$$E_{SF} = \sum_{\vec{k}, \lambda} H_{\vec{k}, \lambda} = \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{1}{2} (P_{\vec{k}\lambda}^2 + \omega_{\vec{k}}^2 Q_{\vec{k}\lambda}^2). \quad (2.115)$$

Jede Mode besitzt eine Hamilton-Funktion, die einem eindimensionalen harmonischen Oszillator entspricht ($Q_{\vec{k}\lambda}$ als Orts- und $P_{\vec{k}\lambda}$ als Impulsvariable). Nun wenden wir das Korrespondenzprinzip an und betrachten die Variablen Q und P als Operatoren mit der Kommutationsrelation

$$[\hat{Q}_{\vec{k}\lambda}, \hat{P}_{\vec{k}'\lambda'}] = i\hbar \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (2.116)$$

Gemäss der Standardmethode für harmonische Oszillatoren (Kap. 1.4.8) führen wir nun folgende (Auf-/Absteige-)Operatoren ein,

$$\hat{a}_{\vec{k}\lambda} = \frac{\omega_{\vec{k}} \hat{Q}_{\vec{k}\lambda} + i \hat{P}_{\vec{k}\lambda}}{\sqrt{2\hbar\omega_{\vec{k}}}} = \sqrt{\frac{\omega_{\vec{k}}}{2\pi\hbar c^2}} \hat{q}_{\vec{k}\lambda} \quad (2.117)$$

$$\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger = \frac{\omega_{\vec{k}} \hat{Q}_{\vec{k}\lambda} - i \hat{P}_{\vec{k}\lambda}}{\sqrt{2\hbar\omega_{\vec{k}}}} = \sqrt{\frac{\omega_{\vec{k}}}{2\pi\hbar c^2}} \hat{q}_{\vec{k}\lambda}^\dagger, \quad (2.118)$$

die folgende Kommutationsrelationen erfüllen:

$$[\hat{a}_{\vec{k}\lambda}, \hat{a}_{\vec{k}'\lambda'}^\dagger] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\lambda\lambda'}, \quad [\hat{a}_{\vec{k}\lambda}, \hat{a}_{\vec{k}'\lambda'}] = [\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger, \hat{a}_{\vec{k}'\lambda'}^\dagger] = 0. \quad (2.119)$$

Daraus folgt für den Hamilton-Operator (Strahlungsfeldenergie):

$$\hat{H}_{SF} = \sum_{\vec{k}\lambda} \hbar\omega_{\vec{k}} \left(\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right) = \sum_{\vec{k}, \lambda} \hbar\omega_{\vec{k}} \left(\hat{N}_{\vec{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right). \quad (2.120)$$

$\hat{N}_{\vec{k}\lambda}$ ist der Zahloperator für die Photonen in der Mode (\vec{k}, λ) . Die stationären und normierten Eigenzustände dieses Hamilton-Operators sind gegeben durch

$$\begin{aligned} & \frac{\dots (\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger)^{N_{\vec{k}\lambda}} \dots (\hat{a}_{\vec{k}_2\lambda_2}^\dagger)^{N_{\vec{k}_2\lambda_2}} (\hat{a}_{\vec{k}_1\lambda_1}^\dagger)^{N_{\vec{k}_1\lambda_1}}}{\sqrt{N_{\vec{k}_1\lambda_1}! N_{\vec{k}_2\lambda_2}! \dots N_{\vec{k}\lambda}! \dots}} |00 \dots 0 \dots\rangle = \\ & = |N_{\vec{k}_1\lambda_1} N_{\vec{k}_2\lambda_2} \dots N_{\vec{k}\lambda} \dots\rangle, \end{aligned} \quad (2.121)$$

Es gilt auch

$$\begin{aligned}\widehat{a}_{\vec{k}\lambda}|N_{\vec{k}_1\lambda_1}N_{\vec{k}_2\lambda_2}\cdots N_{\vec{k}\lambda}\cdots\rangle &= \sqrt{N_{\vec{k}\lambda}}|N_{\vec{k}_1\lambda_1}N_{\vec{k}_2\lambda_2}\cdots N_{\vec{k}\lambda}-1\cdots\rangle, \\ \widehat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger|N_{\vec{k}_1\lambda_1}N_{\vec{k}_2\lambda_2}\cdots N_{\vec{k}\lambda}\cdots\rangle &= \sqrt{N_{\vec{k}\lambda}+1}|N_{\vec{k}_1\lambda_1}N_{\vec{k}_2\lambda_2}\cdots N_{\vec{k}\lambda}+1\cdots\rangle.\end{aligned}\quad (2.122)$$

Feldoperatoren: Wir können damit auch das Vektorpotential als Operator schreiben. Diesen bezeichnet man als Feldoperator,

$$\widehat{\vec{A}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\vec{k},\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\vec{k}}}} \left\{ \widehat{a}_{\vec{k}\lambda} \vec{e}_{\vec{k}\lambda} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \widehat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger \vec{e}_{\vec{k}\lambda}^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right\}, \quad (2.123)$$

womit wir nun den Hamilton-Operator \widehat{H}_K neu schreiben können. Wir beschränken uns auf die Kopplung des Feldes an die paramagnetische Stromdichte,

$$\begin{aligned}\widehat{H}'_K &= -\frac{e}{c} \int d^3r \widehat{\vec{j}}^{(p)}(\vec{r}) \cdot \widehat{\vec{A}}(\vec{r}) \\ &= -\frac{e}{c\sqrt{L^3}} \sum_{\vec{k},\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\vec{k}}}} \left\{ \widehat{\vec{j}}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} \widehat{a}_{\vec{k}\lambda} + \widehat{\vec{j}}_{\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda}^* \widehat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger \right\}\end{aligned}\quad (2.124)$$

Diese Neuformulierung unter Einbezug der Strahlungsquantisierung ist eine Vorwegnahme der zweiten Quantisierung, die wir in Abschnitt 2.4 behandeln werden, wo wir uns mit Vielteilchenproblemen beschäftigen werden.

Photon-Absorption und -Emission: Tatsächlich erlaubt uns die Strahlungsquantisierung neue Aspekte der Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung zu diskutieren. Betrachten wir zunächst den Fall der Absorption. Dies entspricht dem Übergang zwischen zwei Zuständen:

$$|0; N_{\vec{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\vec{k}\lambda} \cdots\rangle \rightarrow |n; N_{\vec{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\vec{k}\lambda} - 1 \cdots\rangle \quad (2.125)$$

mit $\hbar\omega_{\vec{k}} = \varepsilon_n - \varepsilon_0 > 0$, d.h. ein Photon der Mode (\vec{k}, λ) wird absorbiert. Das Matrixelement der Übergangsrate zerfällt in zwei Teile:

$$\begin{aligned}&\langle n; N_{\vec{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\vec{k}\lambda} - 1 \cdots | \widehat{H}'_K | 0; N_{\vec{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\vec{k}\lambda} \cdots \rangle \\ &= -\frac{e}{c\sqrt{L^3}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\vec{k}}}} \langle n | \widehat{\vec{j}}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} | 0 \rangle \\ &\quad * \underbrace{\langle N_{\vec{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\vec{k}\lambda} - 1 \cdots | \widehat{a}_{\vec{k}\lambda} | N_{\vec{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\vec{k}\lambda} \cdots \rangle}_{=\sqrt{N_{\vec{k}\lambda}}}\end{aligned}\quad (2.126)$$

Somit ist die Übergangsrate

$$\Gamma_{0 \rightarrow n; \vec{k}\lambda} = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega L^3} |\langle n | \widehat{\vec{j}}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} | 0 \rangle|^2 N_{\vec{k}\lambda} \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_0 - \hbar\omega), \quad (2.127)$$

identisch mit dem früheren Resultat (2.91).

Analog berechnen wir die Photonemissionsrate mit dem Matrixelement

$$\begin{aligned}
& \langle 0; N_{\vec{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\vec{k}\lambda} + 1 \cdots | \widehat{H}'_K | n; N_{\vec{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\vec{k}\lambda} \cdots \rangle \\
= & -\frac{e}{c\sqrt{L^3}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{2\omega_{\vec{k}}}} \langle 0 | \widehat{\vec{j}}_{\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda}^* | n \rangle \\
& * \underbrace{\langle N_{\vec{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\vec{k}\lambda} + 1 \cdots | \widehat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger | N_{\vec{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\vec{k}\lambda} \cdots \rangle}_{=\sqrt{N_{\vec{k}\lambda}+1}}, \quad (2.128)
\end{aligned}$$

woraus sich die Emissionsrate ergibt

$$\Gamma_{n \rightarrow 0; \vec{k}\lambda} = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega L^3} |\langle 0 | \widehat{\vec{j}}_{\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda}^* | n \rangle|^2 (N_{\vec{k}\lambda} + 1) \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_0 - \hbar\omega). \quad (2.129)$$

Im Gegensatz zur Diskussion mit dem klassischen Strahlungsfeld finden wir hier, dass die Absorptions- und Emissionsrate unterschiedlich sind. Der Faktor $N_{\vec{k},\lambda} + 1$ lässt sich zerlegen in den Teil $N_{\vec{k},\lambda}$, der von der Photondichte abhängt und die induzierte Emission beschreibt, und der "1", die nicht vom Strahlungsfeld abhängt und als *spontane Emission* interpretiert wird. Dieser Aspekt war in der Behandlung mit dem klassischen Strahlungsfeld nicht enthalten. Erst das Konzept der Photonen (ein Übergang entspricht der Absorption oder Emission eines Photons) erlaubt es uns über spontane Übergänge zu sprechen, wenn also die Strahlung miteingeschlossen ist in das quantenmechanische System und nicht bloss als äusseres zeitabhängiges Potential auftritt. Man kann die spontane Emission auch als durch Vakuumfluktuationen (die "Nullpunktsstrahlung" der Photonen) induziert betrachten.

2.2.5 Absorption und Emission von Photonen nach Einstein

Schon vor der Entwicklung der modernen Version der Quantenmechanik hat Einstein im Jahre 1917 aus der Annahme der quantisierten Absorption und Emission der Strahlung erstaunlich viel der oben erwähnten Zusammenhänge herleiten können. Die mittlere Anzahl Photonen in der Mode (\vec{k}, λ) ist im thermischen Gleichgewicht gegeben durch

$$\bar{N}_{\vec{k},\lambda} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N e^{-N\hbar c|\vec{k}|/k_B T}}{\sum_{N=0}^{\infty} e^{-N\hbar c|\vec{k}|/k_B T}} = \frac{1}{e^{\hbar c|\vec{k}|/k_B T} - 1} \quad (2.130)$$

mit k_B als Boltzmann-Faktor. Die mittlere Energie ist folglich

$$E_{\vec{k},\lambda} = \hbar c|\vec{k}| \bar{N}_{\vec{k},\lambda} = \frac{\hbar c|\vec{k}|}{e^{\hbar c|\vec{k}|/k_B T} - 1} \quad (2.131)$$

Die Strahlung in einem Hohlraum steht im Energieaustausch mit den Wänden, die aus Atomen in verschiedenen Energieniveaus bestehen. Die relative Verteilung der Atomzustände, die durch Übergänge induziert durch die Mode der Frequenz $\omega_k = c|\vec{k}|$ miteinander verbunden sind, wird im Gleichgewicht durch eine Boltzmann-Verteilung bestimmt:

$$\frac{P_n}{P_0} = \frac{e^{-\varepsilon_n/k_B T}}{e^{-\varepsilon_0/k_B T}}. \quad (2.132)$$

Dabei entspricht die Energie ε_0 dem Zustand $|0\rangle$ und ε_n dem Zustand $|n\rangle$, mit $\hbar\omega_k = \varepsilon_n - \varepsilon_0$.

Wir können nun die Absorption und induzierte Emission von Photonen durch die folgenden Ratengleichungen beschreiben:

$$\left(\frac{dN_{\vec{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{abs}} = -BN_{\vec{k},\lambda}P_0, \quad (2.133)$$

$$\left(\frac{dN_{\vec{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{ind-em}} = +BN_{\vec{k},\lambda}P_n, \quad (2.134)$$

wobei B ein reeller positiver Koeffizient ist. Die Raten sind proportional zur mittleren Zahl der Photonen und der Wahrscheinlichkeit Atome im Zustand $|0\rangle$ (Absorption) beziehungsweise $|n\rangle$ (Emission) zu finden. Da $P_n < P_0$, gilt

$$\left(\frac{dN_{\vec{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{abs}} + \left(\frac{dN_{\vec{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{ind-em}} \neq 0, \quad (2.135)$$

so dass im Laufe der Zeit die Zahl der Photonen kontinuierlich abnehmen würde und natürlich auch die Verteilung der Atomzustände nicht mehr dem Verhältnis in (2.132) entsprechen würde. Offensichtlich benötigen wir für das thermische Gleichgewicht eine zusätzliche Emissionskomponente. Diese entspricht der spontanen Emission, gegeben durch

$$\left(\frac{dN_{\vec{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{spont-em}} = AP_n \quad (2.136)$$

und ist unabhängig von der Zahl der vorhandenen Photonen. Mit dem zusätzlichen Koeffizienten A haben wir genügend freie Variablen, um das thermische Gleichgewicht zu gewährleisten.

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{dN_{\vec{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{abs}} + \left(\frac{dN_{\vec{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{ind-em}} + \left(\frac{dN_{\vec{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{spont-em}} \\ &= BN_{\vec{k},\lambda}(P_n - P_0) + AP_n. \end{aligned} \quad (2.137)$$

Diese Gleichung wird gelöst durch,

$$N_{\vec{k},\lambda} = \bar{N}_{\vec{k},\lambda} \quad \text{und} \quad A = B\bar{N}_{\vec{k},\lambda} \left(e^{(\varepsilon_n - \varepsilon_0)/k_B T} - 1 \right) = B \quad (2.138)$$

so dass die Emissionsrate die Form hat,

$$\left(\frac{dN_{\vec{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{total-em}} = AP_n(N_{\vec{k},\lambda} + 1), \quad (2.139)$$

was genau dem Resultat unserer früheren Diskussion (2.129) entspricht. Nun wird auch klar, wie die Einstein-Koeffizienten A und B mit dem Matrixelement der Goldenen Regel zusammenhängen.

Spontane Emissionsrate im Wasserstoff-Atom: Wir betrachten als Beispiel den spontanen Übergang $|2p\rangle \rightarrow |1s\rangle$ im Wasserstoff-Atom in der elektrischen Dipolnäherung:

Alles zusammengenommen ergibt sich

$$\Gamma_{2p \rightarrow 1s} = \frac{2\omega_{2p-1s}^3 e^2}{3c^3 \hbar} 0.55 a_0^2 \approx 6 \times 10^8 s^{-1} \Rightarrow \text{Zerfallszeit } \tau \approx 10^{-9} s \quad (2.140)$$

Wenn wir diese als Linienbreite des angeregten Zustandes betrachten, dann ergibt sich

$$\frac{\hbar \Gamma}{\varepsilon_{2p} - \varepsilon_{1s}} \approx 4 \times 10^{-8}, \quad (2.141)$$

d.h. die Verbreiterung der Absorptionslinie durch spontane Zerfälle ist äusserst klein.

2.2.6 Lichtstreuung

Wir werden nun untersuchen, wie elektromagnetische Strahlung durch geladene Teilchen gestreut wird, wobei wir hier auch die Teilchennatur der Strahlung mitberücksichtigen wollen. Das bedeutet, dass wir uns für Prozesse interessieren, bei denen ein Übergang zwischen einem Anfangs- und einem Endzustand der folgenden Form stattfindet:

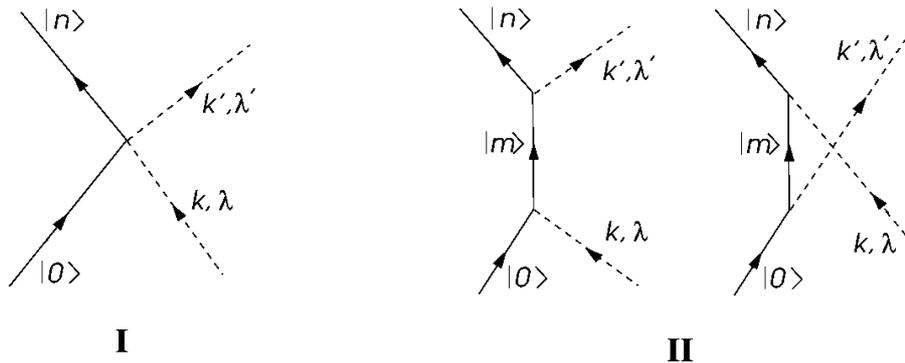
$$|0; N_{\vec{k}, \lambda}, N_{\vec{k}', \lambda'} = 0\rangle \rightarrow |n; N_{\vec{k}, \lambda} - 1, N_{\vec{k}', \lambda'} = 1\rangle. \quad (2.142)$$

Aus dem Hamilton-Operator (2.81) lesen wir ab, dass solche Prozesse in erster Ordnung möglich sind mittels des Terms

$$\hat{H}_I = \frac{e^2}{2mc^2} \int d^3r \hat{\rho}(\vec{r}) \hat{A}(\vec{r})^2 \quad (2.143)$$

und in zweiter Ordnung (via Zwischenzustände) durch dem Term

$$\hat{H}_{II} = -\frac{e}{c} \int d^3r \hat{j}^{(p)}(\vec{r}) \cdot \hat{A}(\vec{r}) + e \int d^3r e \hat{\rho}(\vec{r}) \hat{\phi}(\vec{r}) \quad (2.144)$$



Diese graphische Darstellung beschreibt die beiden Prozesse als sogenannte Feynman-Diagramme.

Wir betrachten zunächst den Beitrag von \hat{H}_I . Das Matrixelement, dass wir berechnen müssen, ist

$$\begin{aligned}
M_I &= \langle n; N_{\vec{k},\lambda} - 1, N_{\vec{k}',\lambda'} = 1 | \widehat{H}_I | 0; N_{\vec{k},\lambda}, N_{\vec{k}',\lambda'} = 0 \rangle \\
&= \frac{e^2}{2mc^2} \int d^3r \langle n | \widehat{\rho}(\vec{r}) | 0 \rangle \underbrace{\langle N_{\vec{k},\lambda} - 1, N_{\vec{k}',\lambda'} = 1 | \widehat{A}(\vec{r})^2 | N_{\vec{k},\lambda}, N_{\vec{k}',\lambda'} = 0 \rangle}_{= 2 \frac{2\pi\hbar c^2}{L^3\sqrt{\omega\omega'}} \sqrt{N_{\vec{k},\lambda}} \vec{e}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{e}_{\vec{k}',\lambda'}^* e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}}} \\
& \hspace{15em} (2.145)
\end{aligned}$$

wobei $\omega = c|\vec{k}|$ und $\omega' = c|\vec{k}'|$ bezeichnet, und wir (2.123) verwendet haben. Ferner ist

$$r_0 = \frac{e^2}{mc^2} = 2.8 \times 10^{-13} \text{ cm} \quad (2.146)$$

der klassische Elektronradius. Damit ergibt sich für das Matrixelement

$$M_I = r_0 \frac{2\pi\hbar c^2}{L^3\sqrt{\omega\omega'}} \sqrt{N_{\vec{k},\lambda}} \langle n | \widehat{\rho}_{\vec{k} - \vec{k}'} | 0 \rangle \vec{e}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{e}_{\vec{k}',\lambda'}^* \quad (2.147)$$

mit $\widehat{\rho}_{\vec{k}}$ als Fouriertransformierte von $\widehat{\rho}(\vec{r})$. Die Übergangsrate ergibt sich aus der Goldenen Regel

$$\begin{aligned}
\Gamma_{0 \rightarrow n; (\vec{k}, \lambda) \rightarrow (\vec{k}', \lambda')} &= \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\varepsilon_0 + \hbar\omega - \varepsilon_n - \hbar\omega') \left(\frac{2\pi\hbar r_0 c^2}{L^3} \right)^2 \frac{N_{\vec{k},\lambda}}{\omega\omega'} |\vec{e}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{e}_{\vec{k}',\lambda'}^*|^2 \\
& \quad * |\langle n | \widehat{\rho}_{\vec{k} - \vec{k}'} | 0 \rangle|^2. \\
& \hspace{15em} (2.148)
\end{aligned}$$

Wenn wir nun die Streuung der Photonen in einen gewissen Raumwinkel $d\Omega_{\vec{k}'}$ um \vec{k}' betrachten und mit der Stromdichte der einfallenden Photonen normieren, $j_{ph} = cN_{\vec{k},\lambda}/L^3$, dann finden wir den differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\vec{k}'}} = r_0^2 \frac{\omega'}{\omega} |\vec{e}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{e}_{\vec{k}',\lambda'}^*|^2 |\langle n | \widehat{\rho}_{\vec{k} - \vec{k}'} | 0 \rangle|^2. \quad (2.149)$$

Wir nehmen nun an, dass die Photonenergie sehr viel grösser ist als die Bindungsenergie der Elektronen zu den Atomen. Dann dürfen wir die Elektronen als frei betrachten. Für ein einzelnes Elektron ergibt sich

$$\langle n | \widehat{\rho}_{\vec{k} - \vec{k}'} | 0 \rangle = \delta_{\vec{k} + \vec{q}_0, \vec{k}' + \vec{q}_n} \quad (2.150)$$

wobei der Impuls des Elektrons von $\hbar\vec{q}_0$ in $\hbar\vec{q}_n$ übergeht. Der differentielle Wirkungsquerschnitt ist dann

$$\frac{d\sigma_{\vec{q}_0 \rightarrow \vec{q}_n}}{d\Omega_{\vec{k}'}} = r_0^2 \frac{\omega'}{\omega} |\vec{e}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{e}_{\vec{k}',\lambda'}^*|^2 \delta_{\vec{k} + \vec{q}_0, \vec{k}' + \vec{q}_n}. \quad (2.151)$$

Wenn wir über alle \vec{q}_n (Elektron-Endzustand) summieren, ergibt sich für die Photonenstreuung

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\vec{k}'}} = r_0^2 \frac{\omega'}{\omega} |\vec{e}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{e}_{\vec{k}',\lambda'}^*|^2 \quad (2.152)$$

als die Wahrscheinlichkeit, bei festem Einfallswellenvektor \vec{k} ein gestreutes Photon im Raumwinkel $d\Omega_{\vec{k}'}$ um \vec{k}' zu finden. Dies ist die sogenannte *Thomson-Streuung*, die

dem nicht-relativistischen Grenzfall der Compton-Streuung entspricht. Offensichtlich ist die Streuung am stärksten, wenn sich die Polarisation nicht ändert. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Polarisation immer senkrecht auf der Propagationsrichtung der Photonen steht.

Nun wenden wir uns den Termen zu, die Streuung in zweiter Ordnung, via einem Zwischenzustand, ergeben. Anstelle des Hamilton-Operators \widehat{H}_{II} verwenden wir jedoch eine modifizierte Form: Wir schreiben den Hamilton-Operator um, indem wir folgende Eichtransformation vornehmen.

$$\begin{aligned} \chi(\vec{r}, t) = -\vec{r} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) &\Rightarrow \vec{A}(\vec{r}, t) \rightarrow \vec{A}'(\vec{r}, t) = -\sum_{\mu} r_{\mu} \vec{\nabla} A_{\mu}(\vec{r}, t). \\ &\Rightarrow \phi \rightarrow \phi'(\vec{r}, t) = \frac{1}{c} \vec{r} \cdot \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = -\vec{r} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (2.153)$$

Aus (2.81) ergibt sich dann

$$\widehat{H}_{II} = -\int d^3r \sum_{\mu, \nu} \frac{e}{c} \widehat{j}_{\mu}^{(p)} r_{\nu} \nabla_{\mu} \widehat{A}_{\nu}(\vec{r}, t) - e \int d^3r \vec{r} \cdot \widehat{\vec{E}}(\vec{r}, t) \widehat{\rho}(\vec{r}), \quad (2.154)$$

wobei

$$\widehat{\vec{E}}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \widehat{\vec{A}}(\vec{r}, t) = \frac{i}{c\sqrt{L^3}} \sum_{\vec{k}, \lambda} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2}} \left\{ \widehat{a}_{\vec{k}\lambda} \vec{e}_{\vec{k}\lambda} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega_{\vec{k}} t} + h.c. \right\} \quad (2.155)$$

In (2.154) ist der erste der beiden Terme um α kleiner als der zweite, auf den wir uns nun beschränken werden. Wir betrachten das Matrixelement für den Übergang zwischen den Zuständen $|0\rangle$ und $|n\rangle$, wobei wir über einen Zwischenzustand $|m\rangle$ gehen. Dies ergibt ein Matrixelement zweiter Ordnung in \widehat{H}_{II} :

$$\begin{aligned} M_{0 \rightarrow n} = \sum_m &\frac{\langle n; N_{\vec{k}, \lambda} - 1, N_{\vec{k}', \lambda'} = 1 | \widehat{H}_{II} | m; N_{\vec{k}, \lambda} - 1, N_{\vec{k}', \lambda'} = 0 \rangle \langle m; N_{\vec{k}, \lambda} - 1, N_{\vec{k}', \lambda'} = 0 | \widehat{H}_{II} | 0; N_{\vec{k}, \lambda}, N_{\vec{k}', \lambda'} = 0 \rangle}{\varepsilon_0 + \hbar\omega - \varepsilon_m + i\eta} \\ &+ \sum_m \frac{\langle n; N_{\vec{k}, \lambda} - 1, N_{\vec{k}', \lambda'} = 1 | \widehat{H}_{II} | m; N_{\vec{k}, \lambda}, N_{\vec{k}', \lambda'} = 1 \rangle \langle m; N_{\vec{k}, \lambda}, N_{\vec{k}', \lambda'} = 1 | \widehat{H}_{II} | 0; N_{\vec{k}, \lambda}, N_{\vec{k}', \lambda'} = 0 \rangle}{\varepsilon_0 - \hbar\omega' - \varepsilon_m + i\eta}, \end{aligned} \quad (2.156)$$

wobei wir zwei mögliche Formen der Zwischenzustände haben, wie in der obigen Figur illustriert wurde ($\eta = 0_+$). Entweder wird zunächst ein Photon in der Mode (\vec{k}, λ) absorbiert und dann eines der Mode (\vec{k}', λ') emittiert, oder es wird zuerst das letztere emittiert und dann das erstere absorbiert. Mit der Näherung $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \approx 1$ erhalten wir

$$\begin{aligned}
M_{0 \rightarrow n} &= \frac{2\pi\hbar e^2}{L^3} (N_{\vec{k},\lambda} \omega \omega')^{1/2} \\
&\times \sum_m \left\{ \frac{\langle n | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}',\lambda'}^* | m \rangle \langle m | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k},\lambda} | 0 \rangle}{\varepsilon_0 + \hbar\omega - \varepsilon_m + i\eta} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\langle n | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k},\lambda} | m \rangle \langle m | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}',\lambda'}^* | 0 \rangle}{\varepsilon_0 - \hbar\omega' - \varepsilon_m + i\eta} \right\}
\end{aligned} \tag{2.157}$$

wobei $\widehat{\vec{R}} = \sum_j \widehat{\vec{r}}_j$. Die Goldene Regel führt auf

$$\Gamma_{0 \rightarrow n; (\vec{k}, \lambda) \rightarrow (\vec{k}', \lambda')} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\varepsilon_0 + \hbar\omega - \varepsilon_n - \hbar\omega') |M_{0 \rightarrow n}|^2. \tag{2.158}$$

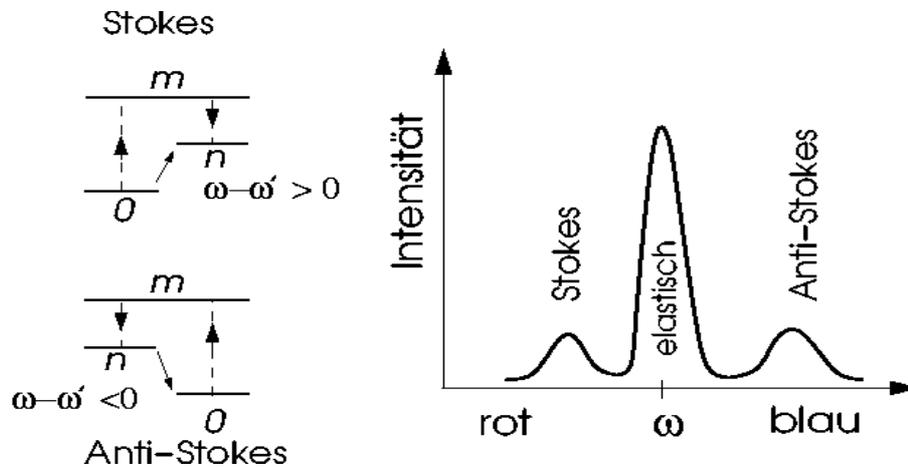
Falls wir Γ durch den Strom der Photonen in der Mode (\vec{k}, λ) , $N_{\vec{k},\lambda} c/L^3$, dividieren, erhalten wir den differentiellen Wirkungsquerschnitt:

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma_{0 \rightarrow n}}{d\Omega_{\vec{k}'}} &= \frac{e^4 \omega_k \omega'^3}{c^4} \left| \sum_m \left\{ \frac{\langle n | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}',\lambda'}^* | m \rangle \langle m | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k},\lambda} | 0 \rangle}{\varepsilon_0 + \hbar\omega - \varepsilon_m + i\eta} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{\langle n | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k},\lambda} | m \rangle \langle m | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}',\lambda'}^* | 0 \rangle}{\varepsilon_0 - \hbar\omega' - \varepsilon_m + i\eta} \right\} \right|^2
\end{aligned} \tag{2.159}$$

Diese Form der Streuung wird *Raman-Streuung* genannt und ist ein wichtiges Verfahren der Spektroskopie in der Festkörperphysik. Hier können Übergänge beobachtet werden, die in der einfachen Photonabsorption/-emission verboten sind. Beachte, dass die beiden Zustände $|0\rangle$ und $|n\rangle$ die gleiche Parität haben, während die Zwischenzustände die andere Parität aufweisen. Daher gibt es keinen direkten Dipolübergang zwischen $|0\rangle$ und $|n\rangle$. Ferner sind Resonanzen in der Raman-Streuung möglich, wenn $\hbar\omega' \approx \varepsilon_m - \varepsilon_0$ oder $\hbar\omega \approx \varepsilon_m - \varepsilon_0$.

Man bezeichnet

$$\hbar\omega - \hbar\omega' = \varepsilon_n - \varepsilon_0 \quad \begin{cases} > 0 & \text{Stokes-Streuung} \\ < 0 & \text{Anti-Stokes-Streuung} \end{cases} \tag{2.160}$$



Während wir im Atom Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus untersuchen können, sind in Festkörpern die Gitterschwingungen (Phononen) wesentlich. Ein Raman-Streuprozess ergibt eine Stokes-Linie (Anti-Stokes-Linie), wenn ein Phonon erzeugt (absorbiert) wird.

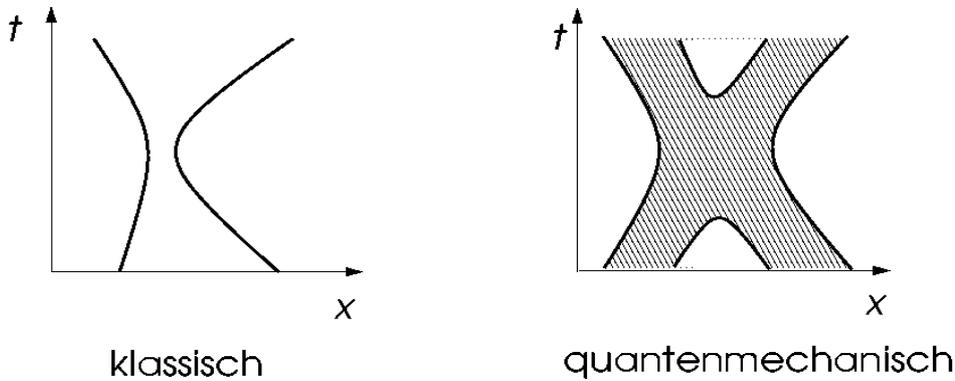
Zum Abschluss möchten wir noch den Grenzfall elastischer Streuung untersuchen, d.h. $\omega = \omega'$ und $\varepsilon_n = \varepsilon_0$ während $\varepsilon_m - \varepsilon_0 \gg \hbar\omega$. Unter dieser Bedingung ergibt der differentielle Wirkungsquerschnitt (2.159):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega'} = \omega^4 \frac{e^4}{c^4} \left| \sum_m \left\{ \frac{\langle n | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}', \lambda'}^* | m \rangle \langle m | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}, \lambda} | 0 \rangle + \langle n | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}, \lambda} | m \rangle \langle m | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}', \lambda'}^* | 0 \rangle}{\varepsilon_0 - \varepsilon_m} \right\} \right|^2, \quad (2.161)$$

d.h. wir erhalten elastische Streuung der Photonen, die proportional zur vierten Potenz der Frequenz ist. Dies ist die sogenannte *Rayleigh-Streuung*, die Lord Rayleigh klassisch hergeleitet hatte. Die elastische Photon-Streuung ist also ultraviolett-dominiert. Damit verstehen wir, wieso der Himmel blau erscheint (blaues Licht wird maximal gestreut) und die Sonne am Abend rot erscheint (rot wird am wenigsten an der direkten Passage durch die Atmosphäre gehindert).

2.3 Identische Teilchen - Fermionen und Bosonen

Bisher haben wir uns meist mit quantenmechanischen Systemen beschäftigt, die nur aus einem Teilchen oder aus unterscheidbaren Teilchen bestehen. In der Natur gibt es jedoch Systeme mit vielen Teilchen. Falls es sich um identische Teilchen handelt, treten interessante neue Probleme auf, die wir in der klassischen Mechanik nicht kennen. Zwei Teilchen heißen identisch, wenn sie keine messbar unterschiedlichen Eigenschaften haben. Während in der klassischen Physik identische Teilchen immer unterscheidbar bleiben, da wir im Prinzip die Trajektorie jedes Teilchens verfolgen können, ist ein solches Verfahren in der Quantenmechanik nicht möglich. Wenn die Wellenfunktion zweier identischer quantenmechanischer Teilchen (Wellenpakete) überlappen, dann ist es nicht möglich, ihre "Trajektorien" zu unterscheiden. Dies hat weitreichende Folgen, wie wir bald sehen werden.



2.3.1 Statistik und Paulis Ausschliessungsprinzip

Für ein quantenmechanisches System identischer Teilchen muss der Hamilton-Operator in allen Freiheitsgraden (Koordination, Spin, ...) symmetrisch formuliert werden, damit er unter der Vertauschung der Teilchen invariant bleibt. Daher kommt der Vertauschung oder Permutation der Freiheitsgrade eine wichtige Bedeutung zu. Wir führen hier die Permutationsoperatoren ein, die wir aus Transpositionen (Vertauschung zweier Elemente) aufbauen können. Wenn ein Transpositionsoperator auf die Wellenfunktion von N Teilchen angewendet wird, hat er die Wirkung

$$\hat{P}_{ij}\psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \psi(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N) \quad (2.162)$$

wobei wir hier die Kurznotation $\psi(1, \dots, N) = \psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N)$ verwendet haben (s_i : Spinindex). Die Transpositionsoperatoren \hat{P}_{ij} sind Elemente der Permutationsgruppe \mathcal{S}_N und erzeugen als Produkte alle $N!$ Elemente.

Die Wirkung von \hat{P}_{ij} auf Operatoren $\hat{A}(1, \dots, N) = A(\hat{r}_1, \hat{p}_1, \hat{s}_1; \dots; \hat{r}_N, \hat{p}_N, \hat{s}_N)$ ist definiert als

$$\hat{P}_{ij}\hat{A}(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N)\hat{P}_{ij} = \hat{A}(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N). \quad (2.163)$$

Beachte dass $(\hat{P}_{ij})^{-1} = \hat{P}_{ij}$. Da der Hamilton-Operator symmetrisch unter der Anwendung von \hat{P}_{ij} ist, gilt

$$[\hat{P}_{ij}, \hat{H}] = 0 \quad (2.164)$$

für $1 \leq i, j, \leq N$. Daher folgt, dass für alle stationären Zustände $|\psi\rangle$ ($\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$)

$$\hat{H} \hat{P}_{ij} |\psi\rangle = \hat{P}_{ij} \hat{H} |\psi\rangle = E \hat{P}_{ij} |\psi\rangle. \quad (2.165)$$

Wir können natürlich $|\psi\rangle$ auch gleichzeitig als Eigenzustand von \hat{P}_{ij} wählen. Da $\hat{P}_{ij}^2 = \hat{1}$, folgt, dass die Eigenwerte von \hat{P}_{ij} $+1$ und -1 sind, d.h. wir haben *symmetrische* und *antisymmetrische* Zustände unter der Vertauschung der Teilchen i und j .

Betrachten wir das einfachste Beispiel zweier identischer Teilchen ($N = 2$). Die Eigenzustände werden durch folgende Wellenfunktionen ausgedrückt:

$$\begin{aligned} \psi_s(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi(1, 2) + \psi(2, 1) \} & \text{mit} & \quad \hat{P}_{12} \psi_s(1, 2) = +\psi_s(1, 2) \\ \psi_a(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi(1, 2) - \psi(2, 1) \} & \text{mit} & \quad \hat{P}_{12} \psi_a(1, 2) = -\psi_a(1, 2) \end{aligned} \quad (2.166)$$

Man findet empirisch, dass je nach Art der Teilchen nur die symmetrische oder nur die antisymmetrische Form der Wellenfunktion realisiert ist. Der Unterschied hängt mit dem Spin der Teilchen zusammen. Wir unterscheiden zwischen "*Bosonen*", Teilchen mit ganzzahligem Spin, und "*Fermionen*", Teilchen mit halbzahligem Spin.

Teilchenart	ψ	Spin	Beispiele
Boson	symmetrisch	$0, 1, 2, \dots$	$\gamma, \pi, \alpha, \dots$
Fermion	antisymmetrisch	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$	e, μ, p, n, \dots

Für die allgemeine Wellenfunktion vieler identischer Teilchen gilt dann

$$\psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, n) = \begin{cases} +\psi(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N) & \text{für Bosonen} \\ -\psi(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N) & \text{für Fermionen} \end{cases} \quad (2.167)$$

Diese Eigenschaft der Wellenfunktion ändert sich nicht unter ihrer zeitlichen Evolution, denn \hat{P}_{ij} ist ein Symmetrie-Operator des Systems.

Zusammengesetzte Teilchen: Quantenmechanische Systeme wie Atome, die aus mehreren elementareren Teilchen zusammengesetzt sind, verhalten sich als ganzes genommen auch entweder wie Fermionen oder wie Bosonen. Dabei gilt die Regel, dass ein solches zusammengesetztes Teilchen ein Fermion ist, falls es eine ungerade Zahl von Fermionen enthält; sonst ist es ein Boson. Die Zahl der enthaltenen Bosonen spielt dabei keine Rolle. Zum Beispiel ist das Wasserstoff-Atom, aus einem Elektron und einem Proton (also zwei Fermionen) bestehend, ein Boson. Das Deuteron, das noch ein zusätzliches (fermionisches) Neutron enthält, ist hingegen ein Fermion. Genauso lassen sich fermionische und bosonische Helium-Atome unterscheiden, wobei die ersteren einen Kern aus zwei Protonen und einem Neutron besitzen (^3He), währenddem die letzteren noch ein zusätzliches Neutron enthalten (^4He). Zusammen mit den beiden Elektronen

ergibt dies ein Fermion beziehungsweise Boson. Dies hat weitreichende Folgen für die Quanteneigenschaften der beiden Helium-Isotope: wenn sie in grosser Zahl vorkommen, bilden sie sehr unterschiedliche Quantenflüssigkeiten.

Wir zeigen hier diese Teilcheneigenschaften am Beispiel von zwei Wasserstoff-Atomen mit der Wellenfunktion $\psi(\vec{r}_1, \vec{R}_1; \vec{r}_2, \vec{R}_2)$, wobei \vec{r}_i und \vec{R}_i die Koordinate des Elektrons beziehungsweise Protons des i -ten Atoms ist (inkl. Spins). Nun gilt für die Vertauschung der Teilchen (beachte, dass es nur Sinn macht, identische Teilchen zu vertauschen):

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}_1, \vec{R}_1; \vec{r}_2, \vec{R}_2) &= -\psi(\vec{r}_2, \vec{R}_1; \vec{r}_1, \vec{R}_2) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{R}_2; \vec{r}_2, \vec{R}_1) \\ &= +\psi(\vec{r}_2, \vec{R}_2; \vec{r}_1, \vec{R}_1), \end{aligned} \quad (2.168)$$

d.h. wenn wir die beiden Atome als ganzes vertauschen, dann verhalten sie sich wie Bosonen. Jedoch bleibt der fermionische Charakter der Elektronen und Protonen erhalten.

Zwei Spin-1/2-Fermionen: Nun betrachten wir zwei Fermionen mit Spin 1/2, z.B. zwei Elektronen. Ihre Wellenfunktion hat einen Orbital- und einen Spinanteil: $\psi(1, 2) = \psi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) = f(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi(s_1, s_2)$. In Abschnitt 1.6.4 haben wir gesehen, dass wir Spinzustände von zwei $S=1/2$ in Singulett ($S=0$) und Triplett ($S=1$) klassifizieren können. Die entsprechenden Wellenfunktionen haben die folgenden Vertauschungseigenschaften:

Singulett:

$$\chi_0(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[(\uparrow\downarrow) - (\downarrow\uparrow)] \quad \text{mit} \quad \underbrace{\chi_0(s_2, s_1) = -\chi_0(s_1, s_2)}_{\text{antisymmetrisch}} \quad (2.169)$$

Triplett:

$$\chi_1(s_1, s_2) = \left\{ \begin{array}{l} (\uparrow\uparrow) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[(\uparrow\downarrow) + (\downarrow\uparrow)] \\ (\downarrow\downarrow) \end{array} \right\} \quad \text{mit} \quad \underbrace{\chi_1(s_2, s_1) = +\chi_1(s_1, s_2)}_{\text{symmetrisch}} \quad (2.170)$$

Die Gesamtwellenfunktion muss natürlich antisymmetrisch unter der Vertauschung der beiden Elektronen sein. Daraus folgt, dass

$$\begin{aligned} f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= +f(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad \text{Spin-Singulett} \\ f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= -f(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad \text{Spin-Triplett} \end{aligned} \quad (2.171)$$

Diese Eigenschaft hat eine wichtige Konsequenz für Fermionen. Wenn die beiden Elektronen den gleichen Spin besitzen, sind sie zwangsläufig im Spin-Triplettzustand und sind folglich völlig identisch (selbst durch ihren Spin nicht unterscheidbar). Daher besitzen sie eine antisymmetrische orbitale Wellenfunktion mit

$$\psi(\vec{r}, s; \vec{r}, s) = 0 \quad (2.172)$$

so dass zwei identische Fermionen (Elektronen) sich nicht am gleichen Ort befinden können. (Bosonen haben in dieser Beziehung kein Problem.) Dies ist das *Pauli-Ausschliessungsprinzip*, welches allgemein formuliert aussagt, dass keine zwei (identischen) Fermionen sich im gleichen Zustand befinden können. Dieses fundamentale Prinzip bildet die Grundlage für das Verständnis der elektronischen Struktur der Atome sowie der kondensierten Materie.

2.3.2 Unabhängige identische Teilchen und ihre Wellenfunktion

Ein System N identischer Teilchen in einem Potential V , die nicht untereinander wechselwirken, lässt sich durch den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \hat{H}_j \quad \text{mit} \quad \hat{H}_j = \frac{\hat{p}_j^2}{2m} + V(\hat{r}_j) \quad (2.173)$$

beschreiben. Die Zustände jedes Teilchens bilden einen separaten Hilbertraum und das Gesamtsystem entspricht dem Produkt-Hilbertraum. Daher ist jeder Zustand des N -Teilchensystems als Produktzustand darstellbar. Insbesondere bauen die stationären Zustände von \hat{H} auf den stationären Zuständen von \hat{H}_j auf:

$$\hat{H}_j \psi_\mu(\vec{r}_j, s_j) = \epsilon_\mu \psi_\mu(\vec{r}_j, s_j) \quad (2.174)$$

($\{\psi_\mu\}$: VONS), woraus sich ergibt, dass die Produktwellenfunktion

$$\Psi(1, \dots, N) = \psi_{\mu_1}(\vec{r}_1, s_1) \cdots \psi_{\mu_N}(\vec{r}_N, s_N) \quad (2.175)$$

eine Eigenfunktion von \hat{H} ist mit der Energie $E = \sum_{j=1}^N \epsilon_{\mu_j}$. Diese Wellenfunktion $\Psi(1, \dots, N)$ hat weder für Bosonische noch für Fermionische Teilchen die erforderlichen Symmetrie-Eigenschaften.

Im Falle von Bosonen sollte die Wellenfunktion komplett symmetrisch unter der Vertauschung der Teilchen-Koordinaten (\vec{r}_j, s_j) sein. Daher sollten wir eine Symmetrisierung der Wellenfunktion vornehmen:

$$\Psi_B(1, \dots, N) = \sum_{\hat{P} \in \mathcal{S}_N} \hat{P} \psi_{\mu_1}(\vec{r}_1, s_1) \cdots \psi_{\mu_N}(\vec{r}_N, s_N), \quad (2.176)$$

wobei die Operatoren \hat{P} der Permutationsgruppe \mathcal{S}_N die Vertauschungen der allgemeinen Koordinaten (inklusive Spins) bewirken.

Andererseits sollten die Fermionen eine total antisymmetrische Wellenfunktion haben. Dies wird durch Antisymmetrisierung erreicht:

$$\Psi_F(1, \dots, N) = \sum_{\hat{P} \in \mathcal{S}_N} \text{sgn}(\hat{P}) \hat{P} \psi_{\mu_1}(\vec{r}_1, s_1) \cdots \psi_{\mu_N}(\vec{r}_N, s_N). \quad (2.177)$$

Dabei ist $\text{sgn}(\hat{P})$ das Vorzeichen der Permutation \hat{P} : $+1$ (-1) falls \hat{P} aus einer geraden (ungeraden) Anzahl von Transpositionen \hat{P}_{ij} zusammengesetzt werden kann (diese Definition ist eindeutig). Diese Form kann auch durch eine Determinante ausgedrückt werden.

$$\Psi_F(1, \dots, N) = \text{Det} \begin{bmatrix} \psi_{\mu_1}(1) & \cdots & \psi_{\mu_1}(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{\mu_N}(1) & \cdots & \psi_{\mu_N}(N) \end{bmatrix}. \quad (2.178)$$

Dies ist die sogenannte *Slater-Determinante* für Fermionen.
Für die Norm der beiden Wellenfunktionen finden wir:

$$\langle \Psi_B | \Psi_B \rangle = N! n_{\mu_1}! \cdots n_{\mu_N}!, \quad (2.179)$$

$$\langle \Psi_F | \Psi_F \rangle = N! , \quad (2.180)$$

wobei n_{μ_j} die Zahl der Teilchen im Zustand μ_j bezeichnet. Beachte, dass die Form von Ψ_F mit sich bringt, dass $\Psi_F = 0$, wenn zwei oder mehr Zustände μ_j identisch sind (\rightarrow Pauli-Prinzip). Beachte, dass der Zustandsindex μ_j auch den Spin einschliesst, z.B. $\psi_{\mu_j}(\vec{r}_j, s_j) = \langle \vec{r}_j, s_j | \mu_j \rangle$, was einem Spinor entspricht.

Grundzustand für Bosonen: Im Falle der Bosonen kann ein Zustand mit beliebig vielen Teilchen besetzt sein. Infolgedessen erhalten wir den Grundzustand, wenn alle Teilchen den Einteilchenzustand niedrigster Energie annehmen.

$$\Psi_{B0}(1, \dots, n) = \psi_0(1) \cdots \psi_0(N) \quad \Rightarrow \quad E = N\epsilon_0 \quad (2.181)$$

Dies ist unabhängig vom Spin der Bosonen ($S = 0, 1, 2, \dots$).

Grundzustand für Spin-1/2-Fermionen: Da der Hamilton-Operator nicht explizit spinabhängig ist, ist das Spektrum entartet. Jeder Energieeigenwert ϵ_j hat Entartung zwei, d.h. für $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$. Für den Grundzustand werden nun sukzessive die Zustände von der kleinsten Energie an mit je zwei Fermionen (\uparrow und \downarrow) gefüllt. Dies ergibt die Energie

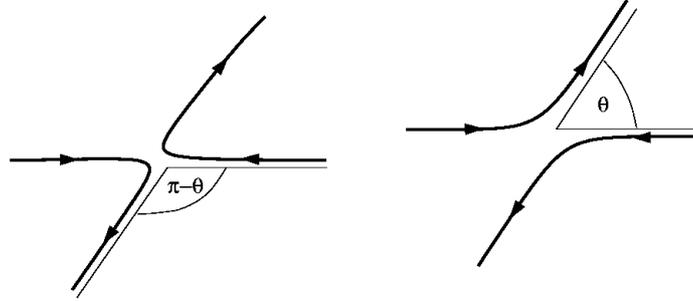
$$E = \begin{cases} 2 \sum_{j=1}^{N/2} \epsilon_j & N \text{ gerade} \\ 2 \sum_{j=1}^{(N-1)/2} \epsilon_j + \epsilon_{(N+1)/2} & N \text{ ungerade} \end{cases} \quad (2.182)$$

Während für gerade N der Grundzustand nicht entartet ist, ist die Entartung zweifach für ungerade N , da das letzte Fermion beide Spins annehmen kann. Wir sprechen von einem Singulett beziehungsweise Duplett. Ein bekanntes Beispiel, das wir im nächsten Kapitel eingehender betrachten werden, ist das Gas freier Elektronen, das sogenannte Fermigas, das ein gutes Modell für einfache Metalle darstellt.

2.3.3 Streuung identischer Teilchen

Wir betrachten zwei wechselwirkende Teilchen mit unterschiedlichem Impuls, die durch gegenseitige Streuung um einen gewissen Winkel θ aus ihren Bahnen abgelenkt werden. Da ihre Wellenfunktionen während des Streuprozesses überlappen, können wir

ihre Trajektorien nicht mehr unterscheiden. Wir können uns daher zwei mögliche “Trajektorien” vorstellen.



Identische, spinlose Bosonen: Die Wellenfunktion des Zwei-Bosonen-Systems kann geschrieben werden als

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{i\vec{p} \cdot (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/\hbar} \psi(\vec{r}), \quad (2.183)$$

wobei \vec{p} den Schwerpunktsimpuls und $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ die Relativkoordinate bezeichnet. Für Bosonen gilt, dass $\psi(\vec{r}) = +\psi(-\vec{r})$ gerade ist unter Vertauschung von 1 und 2. Wir betrachten nun die asymptotische Form der Wellenfunktion:

$$\psi(\vec{r}) \rightarrow e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} + [f_k(\theta) + f_k(\pi - \theta)] \frac{e^{ikr}}{r} \quad (2.184)$$

für $r \rightarrow \infty$. Damit ist die (symmetrische) Streuamplitude

$$f_{ks}(\theta) = f_k(\theta) + f_k(\pi - \theta), \quad (2.185)$$

und der differentielle Wirkungsquerschnitt (die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen um den Winkel θ aus seiner Bahn abgelenkt wird) ist gegeben durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_k(\theta) + f_k(\pi - \theta)|^2 = |f_k(\theta)|^2 + |f_k(\pi - \theta)|^2 + 2\text{Re}\{f_k^*(\theta)f_k(\pi - \theta)\}, \quad (2.186)$$

d.h. wir erhalten einen Interferenzterm zwischen den beiden möglichen Trajektorien. Beachte, dass für den Winkel $\theta = \pi/2$,

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\pi/2} = 4|f_k(\pi/2)|^2, \quad (2.187)$$

der Interferenzeffekt einen Faktor 4 einführt im Vergleich zu 2, wenn die Teilchen unterscheidbar wären.

Wir können die Streuamplitude auch in der Partialwellenzerlegung darstellen:

$$f_k(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) f_l. \quad (2.188)$$

Aus der Eigenschaft $P_l(\cos(\pi - \theta)) = P_l(-\cos \theta) = (-1)^l P_l(\cos \theta)$ ergibt sich, dass nur gerade l beitragen in

$$f_{ks}(\theta) = 2 \sum_{l \text{ gerade}} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) f_l. \quad (2.189)$$

Identische, $S = 1/2$ Fermionen: Die Wellenfunktion der beiden Fermionen kann analog zum Bosonischen Fall geschrieben werden als

$$\phi(1, 2) = e^{i\vec{p} \cdot (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/\hbar} \psi(\vec{r}) \chi(s_1, s_2), \quad (2.190)$$

wobei $\chi(s_1, s_2)$ die Spinkonfiguration angibt. Für den Fall der Spinsingulett-Konfiguration muss $\psi(\vec{r}) = +\psi(-\vec{r})$ gerade sein und das Interferenzverhalten ist wie im Fall der Bosonen. Anders sieht es aus für die Triplet-Konfiguration, in der $\psi(\vec{r}) = -\psi(-\vec{r})$ ungerade ist. Dann ergibt sich für das asymptotische Verhalten

$$\psi(\vec{r}) \rightarrow e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} - e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \underbrace{[f_k(\theta) - f_k(\pi - \theta)]}_{= f_{ka}(\theta)} \frac{e^{ikr}}{r} \quad (2.191)$$

und folglich

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_{ka}(\theta)|^2 = |f_k(\theta)|^2 + |f_k(\pi - \theta)|^2 - 2\text{Re}\{f_k^*(\theta)f_k(\pi - \theta)\}. \quad (2.192)$$

Im Gegensatz zum symmetrischen Fall erhalten wir hier für 90° -Streuung

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\pi/2} = 0. \quad (2.193)$$

Für die Partialwellenzerlegung finden wir aus der obigen Diskussion sofort, dass nur die ungeraden l zu $f_{ka}(\theta)$ beitragen:

$$f_{ka}(\theta) = 2 \sum_{l \text{ ungerade}} i^l (2l + 1) P_l(\cos \theta) f_l \quad (2.194)$$

Nehmen wir an, dass es sich um Streuung unpolarisierter Fermionen handelt, d.h. die gestreuten Teilchen sind mit der Wahrscheinlichkeit $3/4$ im Triplet- und mit $1/4$ im Singulett-Zustand. Dann ist der differentielle Wirkungsquerschnitt

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{unpolarisiert}} &= \frac{3}{4} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{Triplet}} + \frac{1}{4} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{Singulett}} \\ &= |f_k(\theta)|^2 + |f_k(\pi - \theta)|^2 - \text{Re}\{f_k^*(\theta)f_k(\pi - \theta)\}. \end{aligned} \quad (2.195)$$

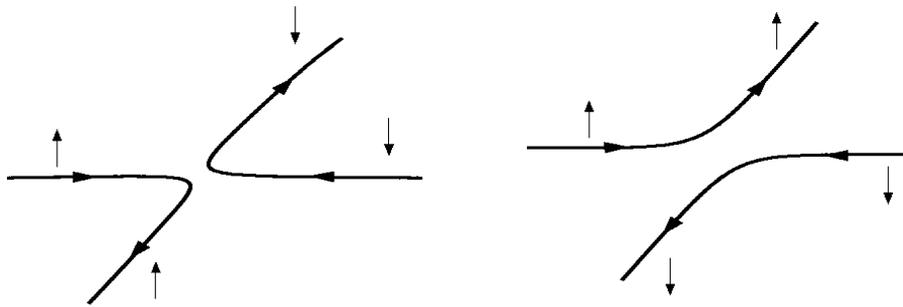
Schliesslich möchten wir noch die Konsistenz dieser Betrachtungen nachweisen, indem wir unterscheidbare Fermionen beobachten. Wir nehmen zwei Fermionen, wobei das eine klar bestimmt Spin \uparrow und das andere Spin \downarrow hat (Ausgangslage). Daher sind sie messbar unterschiedlich. Nach der Streuung besitzen wir entweder den Spinzustand $|\uparrow\downarrow\rangle$ oder $|\downarrow\uparrow\rangle$ (siehe Figur unten), welche Überlagerungen eines Singulett- und Triplet-Zustandes entsprechen,

$$|\uparrow\downarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)}_{\chi_s(S=0, S_z=0)} + \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)}_{\chi_t(S=1, S_z=0)} \right]. \quad (2.196)$$

und analog für $|\downarrow\uparrow\rangle$. Der differentielle Wirkungsquerschnitt, ein Teilchen (unabhängig von seinem Spin) beim Winkel θ zu beobachten, ist daher durch die folgende Form gegeben:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left\{ \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\uparrow\downarrow} + \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\downarrow\uparrow} \right\} &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{2} |f_{ks}(\theta) + f_{ka}(\theta)|^2 + \frac{1}{2} |f_{ks}(\theta) - f_{ka}(\theta)|^2 \right\} \\ &= |f_k(\theta)|^2 + |f_k(\pi - \theta)|^2, \end{aligned} \quad (2.197)$$

was dem Streuwirkungsquerschnitt unterscheidbarer Teilchen entspricht. Es gibt keine Interferenzterme.



Beachte, dass wir die beiden Formen der Teilchentrajektorie unterscheiden können, falls wir den Spin des Streuproduktes auch detektieren.

2.4 Formalismus der zweiten Quantisierung

In diesem Kapitel werden wir einen Formalismus einführen, der es uns erlaubt die Vielteilchenzustände für Bosonen und Fermionen in einer rechnerisch bequemen Art darzustellen. Wir hatten bereits in Kapitel 2.2 die Zustände des Strahlungsfeldes als Viel-Photonenzustände in Form von Besetzungszuständen für die einzelnen Moden eingeführt. Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren erwiesen sich dabei als elegante Werkzeuge zur Manipulation dieser Zustände. Hier werden wir dies für andere Teilchen verallgemeinern. Man nennt diesen Formalismus etwas abwegig ‘‘Zweite Quantisierung’’. Er hat jedoch nichts mit einer neuen Quantisierung zutun, sondern erlaubt lediglich eine bequeme Behandlung von Vielteilchensystemen, ohne die komplizierten und etwas unpraktischen Vielteilchen-Wellenfunktionen des vorhergehenden Kapitels verwenden zu müssen.

2.4.1 Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

Spinlose Bosonen: Betrachten wir nichtwechselwirkende Bosonen im Einteilchenzustand $|\psi_\mu\rangle$ ($\{|\psi_\nu\rangle\}$ sei ein VONS). Ein Zustand mit n_μ dieser Bosonen wird, wie im letzten Kapitel gezeigt, durch eine symmetrische Produktwellenfunktion (Produktzustand) beschrieben, den wir mit $|n_\mu\rangle$ bezeichnen. Wir definieren nun die Operatoren \hat{a}_μ und \hat{a}_μ^\dagger mit den Eigenschaften:

$$\hat{a}_\mu |n_\mu\rangle = \sqrt{n_\mu} |n_\mu - 1\rangle \quad \rightarrow \quad \text{Vernichtungsoperator} \quad (2.198)$$

$$\hat{a}_\mu^\dagger |n_\mu\rangle = \sqrt{n_\mu + 1} |n_\mu + 1\rangle \quad \rightarrow \quad \text{Erzeugungsoperator.} \quad (2.199)$$

Ferner gilt

$$\langle n_\mu | \hat{a}_\mu^\dagger = \sqrt{n_\mu} \langle n_\mu - 1 | \quad \text{und} \quad \langle n_\mu | \hat{a}_\mu = \sqrt{n_\mu + 1} \langle n_\mu + 1 |. \quad (2.200)$$

Mit diesen Operatoren ändern wir die Zahl der Bosonen in einem Zustand. Wir führen nun das ‘‘Vakuum’’ ein, den Zustand ohne Teilchen, $|0\rangle$, für den gilt,

$$\hat{a}_\mu |0\rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle 0 | \hat{a}_\mu^\dagger = 0. \quad (2.201)$$

Operatoren mit diesen Eigenschaften müssen die folgenden Kommutationbeziehung erfüllen:

$$[\hat{a}_\mu, \hat{a}_\mu^\dagger] = 1 \quad \text{und} \quad [\hat{a}_\mu, \hat{a}_\mu] = [\hat{a}_\mu^\dagger, \hat{a}_\mu^\dagger] = 0 \quad (2.202)$$

analog zu den Auf- und Absteigeoperatoren des harmonischen Oszillators. Der Zustand $|n_\mu\rangle$ lässt sich auch schreiben als

$$|n_\mu\rangle = \frac{(\hat{a}_\mu^\dagger)^{n_\mu}}{\sqrt{n_\mu!}} |0\rangle. \quad (2.203)$$

Der Teilchenzahl-Operator ist definiert als

$$\hat{n}_\mu = \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\mu \quad \text{mit} \quad \hat{n}_\mu |n_\mu\rangle = n_\mu |n_\mu\rangle. \quad (2.204)$$

Wir können nun diesen Formalismus beliebig auf Zustände mit vielen Bosonen erweitern. Der Zustand $|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$ soll ein total symmetrischer Produktzustand sein. Zum Beispiel entspricht dem Zustand $|n_1, n_2\rangle$ die Produktwellenfunktion

$$\sum_{\hat{P} \in \mathcal{S}_{n_1+n_2}} \hat{P} \{\psi_1(\vec{r}_1) \cdots \psi_1(\vec{r}_{n_1}) \psi_2(\vec{r}_{n_1+1}) \cdots \psi_2(\vec{r}_{n_1+n_2})\}. \quad (2.205)$$

Die allgemeine Formulierung ist folglich

$$\begin{aligned} \hat{a}_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle &= \sqrt{n_i} |n_1, \dots, n_i - 1, \dots\rangle \\ \hat{a}_i^\dagger |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle &= \sqrt{n_i + 1} |n_1, \dots, n_i + 1, \dots\rangle \\ \langle n_1, \dots, n_i, \dots | \hat{a}_i^\dagger &= \sqrt{n_i} \langle n_1, \dots, n_i - 1, \dots | \\ \langle n_1, \dots, n_i, \dots | \hat{a}_i &= \sqrt{n_i + 1} \langle n_1, \dots, n_i + 1, \dots | \end{aligned} \quad (2.206)$$

mit den Vertauschungsregeln

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] = \delta_{ij}, \quad [\hat{a}_i, \hat{a}_j] = [\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger] = 0. \quad (2.207)$$

Die Zustände ergeben sich aus dem Vakuum

$$|n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = \left\{ \cdots \frac{(\hat{a}_i^\dagger)^{n_i}}{\sqrt{n_i!}} \cdots \frac{(\hat{a}_1^\dagger)^{n_1}}{\sqrt{n_1!}} \right\} |0\rangle, \quad (2.208)$$

wobei in $|0\rangle$ alle Besetzungszahlen 0 sind. Der allgemeine Teilchenzahl-Operator

$$\hat{N} = \sum_i \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \quad \text{mit} \quad \hat{N} |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = \left(\sum_i n_i \right) |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle, \quad (2.209)$$

gibt die Gesamtzahl der vorhandenen Teilchen an.

Fermionen mit $S=1/2$: Wegen des Pauli-Prinzips kann jeder Zustand (inklusive Spin-Quantenzahl) nur durch ein Fermion besetzt werden. Daher besteht der Hilbertraum für den Einteilchenzustand μ aus $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ in der Besetzungszahlbasis. Wir führen die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ein:

$$\hat{a}_\mu |1\rangle = |0\rangle, \quad \hat{a}_\mu |0\rangle = 0, \quad \hat{a}_\mu^\dagger |1\rangle = 0, \quad \hat{a}_\mu^\dagger |0\rangle = |1\rangle. \quad (2.210)$$

Diese Operatoren gehorchen *Antikommutationsrelationen*:

$$\{\hat{a}_\mu, \hat{a}_\mu^\dagger\} = 1 \quad \text{und} \quad \{\hat{a}_\mu, \hat{a}_\mu\} = \{\hat{a}_\mu^\dagger, \hat{a}_\mu^\dagger\} = 0, \quad (2.211)$$

wobei $\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$, der ‘‘Antikommutator’’ ist. Eine Konsequenz daraus ist, dass $(\hat{a}_\mu^\dagger)^2 |0\rangle = 0$, d.h. $(\hat{a}_\mu^\dagger)^2 = 0$ wie auch $(\hat{a}_\mu)^2 = 0$. Somit hat der Teilchenzahl-Operator $\hat{n}_\mu = \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\mu$ nur die Eigenwerte 0 und 1.

Interessant wird es jedoch erst, wenn wir mehrere Einteilchenzustände betrachten, zunächst den Fall zweier Zustände, 1 und 2, mit Fermionen des gleichen Spins. Es gelten hier folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned}
\hat{a}_2^\dagger|0,0\rangle &= |0,1\rangle & \hat{a}_2^\dagger|1,0\rangle &= |1,1\rangle & \hat{a}_2^\dagger|0,1\rangle &= 0 & \hat{a}_2^\dagger|1,1\rangle &= 0 \\
\hat{a}_2|0,0\rangle &= 0 & \hat{a}_2|1,0\rangle &= 0 & \hat{a}_2|0,1\rangle &= |0,0\rangle & \hat{a}_2|1,1\rangle &= |1,0\rangle \\
\hat{a}_1^\dagger|0,0\rangle &= |1,0\rangle & \hat{a}_1^\dagger|1,0\rangle &= 0 & \hat{a}_1^\dagger|0,1\rangle &= -|1,1\rangle & \hat{a}_1^\dagger|1,1\rangle &= 0 \\
\hat{a}_1|0,0\rangle &= 0 & \hat{a}_1|1,0\rangle &= |0,0\rangle & \hat{a}_1|0,1\rangle &= 0 & \hat{a}_1|1,1\rangle &= -|0,1\rangle
\end{aligned} \tag{2.212}$$

Beachte die Vorzeichen, denn diese sind das Resultat der Antisymmetrie der Wellenfunktion und sind äusserst wichtig. Wir definieren

$$|n_1, n_2\rangle = (\hat{a}_2^\dagger)^{n_2} (\hat{a}_1^\dagger)^{n_1} |0\rangle, \tag{2.213}$$

wobei die Reihenfolge der Operatoren wichtig ist, denn die Operatoren erfüllen die folgenden Antikommutationsrelationen:

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} = \delta_{ij} \quad \text{und} \quad \{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = \{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} = 0. \tag{2.214}$$

Damit ist auch $\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \hat{a}_1 = -\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 \hat{a}_1$.

Wir können nun diesen Formalismus auf beliebig viele Zustände erweitern:

$$|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \dots (\hat{a}_i^\dagger)^{n_i} \dots (\hat{a}_2^\dagger)^{n_2} (\hat{a}_1^\dagger)^{n_1} |0\rangle \quad \text{mit} \quad \hat{a}_i |0\rangle = 0 \tag{2.215}$$

und den obigen Antikommutationsregeln. Der Teilchenzahl-Operator ist gegeben durch $\hat{n} = \sum_j \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j$.

Um mit den Fermion-Operatoren etwas vertrauter zu werden, betrachten wir hier einfache Beispiele mit 3 Zuständen:

$$\hat{a}_2^\dagger|1,0,1\rangle = \hat{a}_2^\dagger(\hat{a}_3^\dagger \hat{a}_1^\dagger|0\rangle) = -\hat{a}_3^\dagger \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1^\dagger|0\rangle = -|1,1,1\rangle \tag{2.216}$$

und

$$\hat{a}_2|0,1,1\rangle = \hat{a}_2(\hat{a}_3^\dagger \hat{a}_2^\dagger|0\rangle) = -\hat{a}_3^\dagger \hat{a}_2 \hat{a}_2^\dagger|0\rangle = -\hat{a}_3^\dagger(1 - \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2)|0\rangle = -|0,0,1\rangle \tag{2.217}$$

Schliesslich führen wir noch den Spinindex in unsere Notation ein. Der Operator $\hat{a}_{\mu s}^\dagger$ ($\hat{a}_{\mu s}$) erzeugt (vernichtet) ein Fermion mit Spin s im Einteilchenzustand $|\psi_\mu\rangle$.

$$\{\hat{a}_{\mu' s'}, \hat{a}_{\mu s}^\dagger\} = \delta_{\mu\mu'} \delta_{ss'} \quad \text{und} \quad \{\hat{a}_{\mu' s'}, \hat{a}_{\mu s}\} = \{\hat{a}_{\mu' s'}^\dagger, \hat{a}_{\mu s}^\dagger\} = 0 \tag{2.218}$$

2.4.2 Feldoperatoren

Wir betrachten nun ein quantenmechanisches System, für das wir ein vollständiges orthonormales Set von Einteilchenwellenfunktionen haben $\{\psi_\mu(\vec{r})\}$. Dies können im einfachsten Fall ebene Wellen sein (und wir werden uns auf diesen Fall beschränken),

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \text{mit} \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z), \quad (2.219)$$

in einem kubischen Kasten mit Kantenlänge L und periodischen Randbedingungen ($V = L^3$). Wir führen nun die *Feldoperatoren* ein, durch folgende Definition:

$$\widehat{\Psi}_s(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \widehat{a}_{\vec{k}s} \quad \text{und} \quad \widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \widehat{a}_{\vec{k}s}^\dagger, \quad (2.220)$$

wobei $\widehat{a}_{\vec{k}s}^\dagger$ und $\widehat{a}_{\vec{k}s}$ der Erzeugungs- beziehungsweise Vernichtungsoperator für ein Teilchen im Zustand mit Wellenvektor \vec{k} und Spinindex s ist. Dabei summieren wir über alle (diskreten) Werte von \vec{k} . Die Feldoperatoren $\widehat{\Psi}_s(\vec{r})$ und $\widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r})$ erfüllen die folgenden Vertauschungsrelationen für Bosonen (-) beziehungsweise Fermionen (+):

$$\begin{aligned} \widehat{\Psi}_s(\vec{r}) \widehat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}') \mp \widehat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}') \widehat{\Psi}_s(\vec{r}) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r} - i\vec{k}'\cdot\vec{r}'} \underbrace{(\widehat{a}_{\vec{k}s} \widehat{a}_{\vec{k}'s'}^\dagger \mp \widehat{a}_{\vec{k}'s'}^\dagger \widehat{a}_{\vec{k}s})}_{= \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{ss'}} \\ &= \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta_{ss'}. \end{aligned} \quad (2.221)$$

Ferner gilt in analoger Weise

$$\widehat{\Psi}_s(\vec{r}) \widehat{\Psi}_{s'}(\vec{r}') \mp \widehat{\Psi}_{s'}(\vec{r}') \widehat{\Psi}_s(\vec{r}) = 0 \quad \text{und} \quad \widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \widehat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}') \mp \widehat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}') \widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) = 0 \quad (2.222)$$

für Bosonen (-) und Fermionen (+).

Bosonen	Fermionen
$[\widehat{\Psi}_s(\vec{r}), \widehat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}')] = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta_{ss'}$	$\{\widehat{\Psi}_s(\vec{r}), \widehat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}')\} = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta_{ss'}$
$[\widehat{\Psi}_s(\vec{r}), \widehat{\Psi}_{s'}(\vec{r}')] = 0$	$\{\widehat{\Psi}_s(\vec{r}), \widehat{\Psi}_{s'}(\vec{r}')\} = 0$
$[\widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}), \widehat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}')] = 0$	$\{\widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}), \widehat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}')\} = 0$

Für den Einteilchenzustand gilt

$$|\vec{r}, s\rangle = \widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r})|0\rangle, \quad (2.223)$$

d.h. der Feldoperator erzeugt ein Teilchen mit Spin s am Ort \vec{r} . Damit folgt, dass die Wellenfunktion des Zustandes $|\phi\rangle$ ausgedrückt werden kann als

$$\varphi_s(\vec{r}) = \langle \vec{r}, s | \phi \rangle = \langle 0 | \widehat{\Psi}_s(\vec{r}) | \phi \rangle. \quad (2.224)$$

Man beachte, dass der Feldoperator nicht die Wellenfunktion ist. Ferner gilt

$$\widehat{\Psi}_s(\vec{r})|0\rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle 0 | \widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) = 0. \quad (2.225)$$

Nun gehen wir über zu Vielteilchenzuständen. In der Ortsraum-Basis definieren wir diese als

$$|\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2; \dots; \vec{r}_n, s_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \widehat{\Psi}_{s_n}^\dagger(\vec{r}_n) \cdots \widehat{\Psi}_{s_1}^\dagger(\vec{r}_1) |0\rangle \quad (2.226)$$

und

$$\langle \vec{r}_1, s_1; \dots; \vec{r}_n, s_n | = \langle 0 | \widehat{\Psi}_{s_1}(\vec{r}_1) \cdots \widehat{\Psi}_{s_n}(\vec{r}_n) \frac{1}{\sqrt{n!}}. \quad (2.227)$$

Mit den Vertauschungsrelationen der Feldoperatoren finden wir sofort, dass

$$|\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2; \dots; \vec{r}_n, s_n\rangle = \pm |\vec{r}_2, s_2; \vec{r}_1, s_1; \dots; \vec{r}_n, s_n\rangle \quad (2.228)$$

mit + für Bosonen und – für Fermionen, d.h. die Vertauschungsrelationen für Vielteilchenzustände ist automatisch erfüllt.

Lassen wir nun einen Feldoperator auf einen n -Teilchenzustand wirken, dann gilt

$$\widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) |\vec{r}_1, s_1; \dots; \vec{r}_n, s_n\rangle = \sqrt{n+1} |\vec{r}_1, s_1; \dots; \vec{r}_n, s_n; \vec{r}, s\rangle \quad (2.229)$$

und

$$\begin{aligned} \widehat{\Psi}_s(\vec{r}) |\vec{r}_1, s_1; \dots; \vec{r}_n, s_n\rangle &= \widehat{\Psi}_s(\vec{r}) \frac{1}{\sqrt{n!}} \widehat{\Psi}_{s_n}^\dagger(\vec{r}_n) \cdots \widehat{\Psi}_{s_1}^\dagger(\vec{r}_1) |0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} [\delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \delta_{ss_n} \pm \widehat{\Psi}_{s_n}^\dagger(\vec{r}_n) \widehat{\Psi}_s(\vec{r})] \widehat{\Psi}_{s_{n-1}}^\dagger(\vec{r}_{n-1}) \cdots \widehat{\Psi}_{s_1}^\dagger(\vec{r}_1) |0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} [\delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \delta_{ss_n} |\vec{r}_1, s_1; \dots; \vec{r}_{n-1}, s_{n-1}\rangle \\ &\quad \pm \delta(\vec{r} - \vec{r}_{n-1}) \delta_{ss_{n-1}} |\vec{r}_1, s_1; \dots; \vec{r}_{n-2}, s_{n-2}; \vec{r}_n, s_n\rangle + \dots \\ &\quad \dots + (\pm 1)^{n-1} \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) \delta_{ss_1} |\vec{r}_2, s_2; \dots; \vec{r}_n, s_n\rangle], \end{aligned} \quad (2.230)$$

wobei das + für Bosonen und – für Fermionen steht.

Das Skalarprodukt zweier Vielteilchenzustände (wir lassen im folgenden die Spinindizes weg) ergibt

$$\langle \vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_{n'} | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n \rangle = \frac{\delta_{nn'}}{n!} \sum_{\widehat{P} \in \mathcal{S}_n} \zeta(\widehat{P}) \widehat{P} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}'_1) \cdots \delta(\vec{r}_n - \vec{r}'_n), \quad (2.231)$$

wobei \widehat{P} die Indizes der \vec{r}_j permutiert und

$$\zeta(\widehat{P}) = \begin{cases} 1 & \text{Bosonen} \\ \text{sgn}(\widehat{P}) & \text{Fermionen} \end{cases} \quad (2.232)$$

Den n -Teilchenzustand $|\phi\rangle$ können wir ausdrücken durch

$$|\phi\rangle = \int d^3r_1 \cdots d^3r_n \varphi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) |\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n\rangle \quad (2.233)$$

wobei $\varphi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ quadratintegabel ist. Wie steht es nun mit der Vertauschungssymmetrie der Wellenfunktion?

$$\begin{aligned}
\langle \vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_n | \phi \rangle &= \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_n \varphi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \langle \vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_n | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n \rangle \\
&= \frac{1}{n!} \sum_{\hat{P} \in \mathcal{S}_n} \zeta(\hat{P}) \hat{P} \varphi(\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_n).
\end{aligned} \tag{2.234}$$

Dies bedeutet, dass die Vielteilchen-Wellenfunktion, wie wir sie hier mit Hilfe der Feldoperatoren definiert haben, unabhängig von der Symmetrie von $\varphi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ die richtige Vertauschungssymmetrie hat.

Fockraum: Für jedes quantenmechanische System mit fixierter Teilchenzahl definieren wir den Hilbertraum \mathcal{H}_n , der einen vollständigen Vektorraum aller Zustände mit n -Bosonen oder n -Fermionen darstellt. Die Feldoperatoren verbinden Hilberträumen mit verschiedenen Teilchenzahlen.

$$\hat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) : \mathcal{H}_n \rightarrow \mathcal{H}_{n+1} \quad \text{und} \quad \hat{\Psi}_s(\vec{r}) : \mathcal{H}_n \rightarrow \mathcal{H}_{n-1} \tag{2.235}$$

Entsprechend benötigen wir einen erweiterten Raum, den man *Fockraum* nennt:

$$\mathcal{F} = \bigoplus_{n=0}^{\infty} \mathcal{H}_n. \tag{2.236}$$

\mathcal{H}_0 besteht nur aus dem Vakuum: $|0\rangle$ mit $\langle 0|0\rangle = 1$. Vektoren im Fockraum sind Folgen der Form

$$|\Psi\rangle = \{|0\rangle_0, |\psi_1\rangle_1, |\psi_1, \psi_2\rangle_2, |\psi_1, \psi_2, \psi_3\rangle_3, \dots, |\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n\rangle_n, \dots\} \tag{2.237}$$

wobei $|\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n\rangle_n \in \mathcal{H}_n$. Die Norm solcher Vektoren ist

$$\langle \Psi' | \Psi \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \langle \psi'_1, \psi'_2, \dots, \psi'_n | \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n \rangle_n \tag{2.238}$$

mit dem jeweiligen Skalarprodukt für jeden Hilbertraum \mathcal{H}_n .

2.4.3 Observablen in der zweiten Quantisierungsdarstellung

Wir werden nun einige observable Größen, die wir durch hermitesche Operatoren ausdrücken können, in die Sprache der zweiten Quantisierung übersetzen. Dies geschieht mit Hilfe von Operatoridentitäten, indem wir vergleichen wie Operatoren auf Zustände wirken, oder welche Erwartungswerte oder Matrixelemente sie ergeben. Als erstes Beispiel betrachten wir die Teilchendichte:

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \delta(\vec{r} - \hat{\vec{r}}_i) \tag{2.239}$$

Wir drücken das Matrixelement $\langle \phi' | \hat{\rho}(\vec{r}) | \phi \rangle$ durch Einsetzen einer Eins in der Ortsraum-Basis aus ($|\phi\rangle, |\phi'\rangle \in \mathcal{H}_n$)

$$\begin{aligned}
\langle \phi' | \hat{\rho}(\vec{r}) | \phi \rangle &= \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_n \langle \phi' | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n \rangle \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n | \sum_i \delta(\vec{r} - \hat{r}_i) | \phi \rangle \\
&= \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_n \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \langle \phi' | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n \rangle \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n | \phi \rangle \\
&= n \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_{n-1} \langle \phi' | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n-1}, \vec{r} \rangle \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n-1}, \vec{r} | \phi \rangle,
\end{aligned} \tag{2.240}$$

wobei wir in der letzten Zeile davon Gebrauch gemacht haben, dass wir die Teilchen-Koordinaten für jeden Summanden nach einer Permutation neu nummerieren können. Dies gibt n identische Terme, denn das Fermion-Vorzeichen hebt sich immer weg. Nun machen wir den Ansatz

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}(\vec{r}), \tag{2.241}$$

wobei wir wiederum den Spinindex unterdrücken. Wir prüfen

$$\begin{aligned}
\langle \phi' | \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}(\vec{r}) | \phi \rangle &= \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_{n-1} \langle \phi' | \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n-1} \rangle \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n-1} | \hat{\Psi}(\vec{r}) | \phi \rangle \\
&= n \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_{n-1} \langle \phi' | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n-1}, \vec{r} \rangle \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n-1}, \vec{r} | \phi \rangle
\end{aligned} \tag{2.242}$$

wobei wir (2.229) verwendet haben. Ein Vergleich mit (2.240) zeigt, dass die beiden Matrixelemente gleich sind und somit die Operator-Identität den Ansatz (2.241) bestätigt ist.

Nun können wir auch den Teilchenzahl-Operator definieren als

$$\hat{N} = \int d^3 r \hat{\rho}(\vec{r}) = \int d^3 r \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\vec{k}' \cdot \vec{r}} \hat{a}_{\vec{k}'}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}} \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}}, \tag{2.243}$$

konsistent mit früheren Formulierungen. Beachte, dass $\hat{n}_{\vec{k}} = \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}}$ der Zahloperator für die Teilchen im Einteilchenzustand mit Wellenvektor \vec{k} ist.

Ein weiterer wichtiger Operator ist die kinetische Energie \hat{T} , die in Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren die natürliche Form hat

$$\hat{T} = \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}}. \tag{2.244}$$

Wir können nun die Transformation

$$\hat{a}_{\vec{k}}^\dagger = \int d^3 r \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{\sqrt{V}} \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \quad \text{und} \quad \hat{a}_{\vec{k}} = \int d^3 r \frac{e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{\sqrt{V}} \hat{\Psi}(\vec{r}) \tag{2.245}$$

benützen und (2.244) neu ausdrücken als

$$\begin{aligned}
\hat{T} &= \frac{1}{2mV} \sum_{\vec{k}} \int d^3r d^3r' \left(\hbar \vec{\nabla} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right) \left(\hbar \vec{\nabla}' e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}'} \right) \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}(\vec{r}') \\
&= \frac{\hbar^2}{2m} \int d^3r (\vec{\nabla} \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r})) \cdot (\vec{\nabla} \hat{\Psi}(\vec{r})).
\end{aligned} \tag{2.246}$$

Man beachte, dass der letzte Ausdruck formal genauso aussieht wie der Erwartungswert der kinetischen Energie mit einer Einteilchen-Wellenfunktion $\frac{\hbar^2}{2m} \int d^3r \vec{\nabla} \varphi^*(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \varphi(\vec{r})$.

Die Potentielle Energie \hat{H}_{pot} kann in gleicher Weise dargestellt werden als

$$\hat{H}_{pot} = \int d^3r U(\vec{r}) \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}(\vec{r}) = \int d^3r U(\vec{r}) \hat{\rho}(\vec{r}) \tag{2.247}$$

In Analogie können wir nun weitere Einteilchen-Operatoren in zweiter Quantisierung darstellen. Zum Beispiel die Teilchenstromdichte

$$\hat{\vec{J}}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{2mi} \left(\hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) (\vec{\nabla} \hat{\Psi}(\vec{r})) - (\vec{\nabla} \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r})) \hat{\Psi}(\vec{r}) \right) \tag{2.248}$$

oder die Spindichte, z.B. für Spin 1/2 Fermionen:

$$\hat{\vec{S}}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{2} \sum_{ss'} \hat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \vec{\sigma}_{ss'} \hat{\Psi}_{s'}(\vec{r}), \tag{2.249}$$

wobei $\vec{\sigma}_{ss'}$ die Pauli-Matrizen sind.

Diese Operatoren lassen sich auch im Impulsraum darstellen. Die Fouriertransformation ergibt:

$$\hat{\rho}_{\vec{q}} = \int d^3r e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k},s} \hat{a}_{\vec{k},s}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}+\vec{q},s} \tag{2.250}$$

$$\hat{\vec{S}}_{\vec{q}} = \frac{\hbar}{2} \sum_{\vec{k},s,s'} \hat{a}_{\vec{k},s}^\dagger \vec{\sigma}_{ss'} \hat{a}_{\vec{k}+\vec{q},s'} \tag{2.251}$$

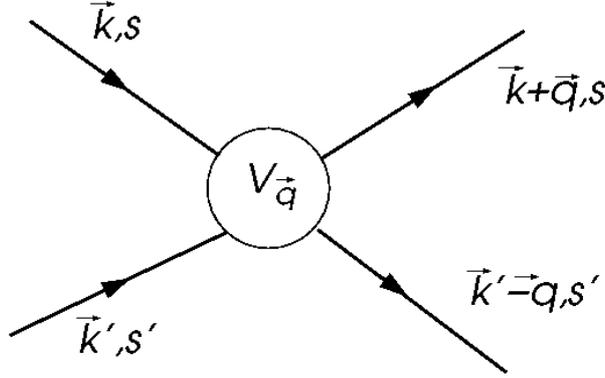
$$\hat{\vec{J}}_{\vec{q}} = \frac{\hbar}{m} \sum_{\vec{k},s} \left(\vec{k} + \frac{\vec{q}}{2} \right) \hat{a}_{\vec{k},s}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}+\vec{q},s} \tag{2.252}$$

Wir können weiter auch Zweiteilchen-Operatoren definieren. Das wichtigste Beispiel ist die Zweiteilchen-Wechselwirkung

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{int} &= \frac{1}{2} \sum_{s,s'} \int d^3r d^3r' \hat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}') V(\vec{r} - \vec{r}') \hat{\Psi}_{s'}(\vec{r}') \hat{\Psi}_s(\vec{r}) \\
&= \frac{1}{2V} \sum_{\vec{k},\vec{k}',\vec{q}} \sum_{s,s'} V_{\vec{q}} \hat{a}_{\vec{k}+\vec{q},s}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}-\vec{q},s'}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}',s'} \hat{a}_{\vec{k},s},
\end{aligned} \tag{2.253}$$

wobei der Faktor 1/2 das Problem der Doppelzählung der Wechselwirkung korrigiert und

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} V_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}. \quad (2.254)$$



Die Formulierung mit Hilfe der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren kann auch bildlich verstanden werden, als die Vernichtung zweier Teilchen mit Wellenvektoren \vec{k} und \vec{k}' und die Erzeugung neuer Teilchen $\vec{k} + \vec{q}$ und $\vec{k}' - \vec{q}$, wobei ein Impulsübertrag von \vec{q} stattgefunden hat.

2.4.4 Korrelationen für Fermionen

Wir betrachten ein Gas von N freien Fermionen mit $S = 1/2$. Der Grundzustand ist gegeben durch die Besetzung der niedrigsten Einteilchenenergiezustände mit je zwei Fermionen (\uparrow und \downarrow). Die Einteilchenenergien sind durch $\epsilon_{\vec{k}} = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m$ gegeben. Daraus folgt für den Grundzustand:

$$|\Phi_0\rangle = \prod_{|\vec{k}| \leq k_F, s} \hat{a}_{\vec{k}s}^\dagger |0\rangle, \quad (2.255)$$

wobei

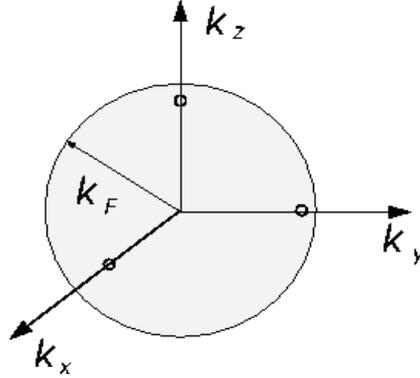
$$N = \sum_{\vec{k}, s} \langle \Phi_0 | \underbrace{\hat{n}_{\vec{k}s}}_{\hat{a}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}s}} | \Phi_0 \rangle = \sum_{\vec{k}, s} n_{\vec{k}s} \quad (2.256)$$

mit $n_{\vec{k}s} = 1$ für $|\vec{k}| \leq k_F$ und $n_{\vec{k}s} = 0$ für $|\vec{k}| > k_F$. Dies definiert k_F , denn

$$N = \sum_{\vec{k}, s} n_{\vec{k}s} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{|\vec{k}| \leq k_F} d^3k \cdot 1 = \frac{2V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3 \Rightarrow k_F = [3\pi^2 n]^{1/3} \quad (2.257)$$

mit der mittleren Teilchendichte $n = N/V$. Die Dichte der Fermionen ist konstant:

$$\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle = \sum_s \langle \Phi_0 | \hat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}_s(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, s} n_{\vec{k}s} = n. \quad (2.258)$$



Einteilchen-Korrelationsfunktion: Wir untersuchen die Amplitude dafür, dass wir am Ort \vec{r}' dem System ein Teilchen mit Spin s entnehmen und es bei \vec{r} wieder einfügen können. Dies wird durch die Korrelationsfunktion

$$G_s(\vec{r} - \vec{r}') = \langle \Phi_0 | \hat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}_s(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle = \frac{n}{2} g_s(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2.259)$$

beschrieben:

$$\begin{aligned} G_s(\vec{r} - \vec{r}') &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r} + i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} \underbrace{\langle \Phi_0 | \hat{a}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}'s} | \Phi_0 \rangle}_{= n_{\vec{k}s} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}} = \int_{|\vec{k}| \leq k_F} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} dk k^2 \int_{-1}^{+1} d\cos\theta e^{ik|\vec{r} - \vec{r}'| \cos\theta} \\ &= \frac{1}{2\pi^2 |\vec{r} - \vec{r}'|} \int_0^{k_F} dk k \sin(k|\vec{r} - \vec{r}'|) = \frac{3n}{2} \frac{\sin x - x \cos x}{x^3} \Big|_{x=k_F|\vec{r} - \vec{r}'|} \end{aligned} \quad (2.260)$$

Es gilt $G_s(\vec{r} \rightarrow 0) = n/2$ und $G_s(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0$. Die Einteilchen-Korrelationsfunktion $g_s(\vec{r} - \vec{r}')$ entspricht dem Überlapp der beiden (normierten) Zustände

$$\sqrt{\frac{2}{n}} \hat{\Psi}_s(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle \quad \text{und} \quad \sqrt{\frac{2}{n}} \hat{\Psi}_s(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle. \quad (2.261)$$

Paarkorrelationsfunktion: Wir definieren die Paarkorrelationsfunktion in folgender Weise:

$$\left(\frac{n}{2}\right)^2 g_{ss'}(\vec{r} - \vec{r}') = \langle \Phi_0 | \widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \widehat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}') \widehat{\Psi}_{s'}(\vec{r}') \widehat{\Psi}_s(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle. \quad (2.262)$$

Dies ist die Wahrscheinlichkeit, dem System zwei Teilchen entnehmen zu können, eines am Ort \vec{r} mit Spin s und das andere bei \vec{r}' mit Spin s' :

$$\left(\frac{n}{2}\right)^2 g_{ss'}(\vec{r} - \vec{r}') = \sum_{\mu} \left| \langle \Phi_{\mu}(N-2) | \widehat{\Psi}_{s'}(\vec{r}') \widehat{\Psi}_s(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle \right|^2, \quad (2.263)$$

wobei die Summe über alle um 2 Teilchen reduzierten Zustände läuft (durch Einsetzen einer Eins). Im Impulsraum (Besetzungszahlraum) lässt sich die Korrelationsfunktion wiederum einfach ausrechnen:

$$\left(\frac{n}{2}\right)^2 g_{ss'}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{V^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}, \vec{q}'} e^{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} e^{-i(\vec{q} - \vec{q}') \cdot \vec{r}'} \langle \Phi_0 | \widehat{a}_{\vec{k}s}^\dagger \widehat{a}_{\vec{q}s'}^\dagger \widehat{a}_{\vec{q}'s'} \widehat{a}_{\vec{k}'s} | \Phi_0 \rangle. \quad (2.264)$$

Beachte, dass der Erwartungswert auf der rechten Seite nur dann nicht verschwindet, wenn wir jedes Teilchen, das wir vernichten, auch wieder erzeugen. Betrachten wir den Fall $s \neq s'$, dann ergibt sich sofort, dass $\vec{k} = \vec{k}'$ und $\vec{q} = \vec{q}'$, mit

$$\left(\frac{n}{2}\right)^2 g_{ss'}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{V^2} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \langle \Phi_0 | \widehat{n}_{\vec{k}s} \widehat{n}_{\vec{q}s'} | \Phi_0 \rangle = \left(\frac{n}{2}\right)^2, \quad (2.265)$$

d.h. $g_{ss'}(\vec{r} - \vec{r}') = 1$ unabhängig vom Abstand. Fermionen mit ungleichem Spin (unterscheidbar) sind völlig unkorreliert.

Anders ist die Situation für den Fall $s = s'$, denn

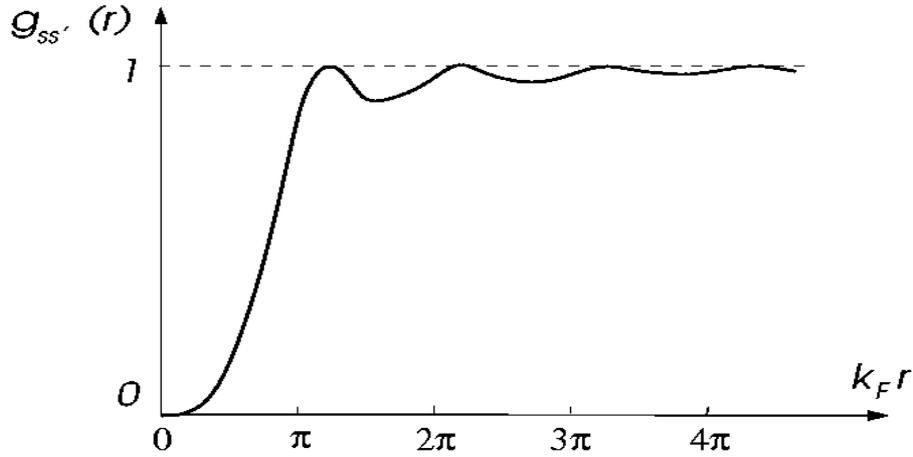
$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \widehat{a}_{\vec{k}s}^\dagger \widehat{a}_{\vec{q}s}^\dagger \widehat{a}_{\vec{q}'s} \widehat{a}_{\vec{k}'s} | \Phi_0 \rangle &= \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\vec{q}\vec{q}'} \langle \Phi_0 | \widehat{a}_{\vec{k}s}^\dagger \widehat{a}_{\vec{q}s}^\dagger \widehat{a}_{\vec{q}s} \widehat{a}_{\vec{k}s} | \Phi_0 \rangle \\ &\quad + \delta_{\vec{k}\vec{q}'} \delta_{\vec{q}\vec{k}'} \langle \Phi_0 | \widehat{a}_{\vec{k}s}^\dagger \widehat{a}_{\vec{q}s}^\dagger \widehat{a}_{\vec{k}s} \widehat{a}_{\vec{q}s} | \Phi_0 \rangle \\ &= (\delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\vec{q}\vec{q}'} - \delta_{\vec{k}\vec{q}'} \delta_{\vec{q}\vec{k}'}) \langle \Phi_0 | \widehat{a}_{\vec{k}s}^\dagger \widehat{a}_{\vec{k}s} \widehat{a}_{\vec{q}s}^\dagger \widehat{a}_{\vec{q}s} | \Phi_0 \rangle \\ &= (\delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\vec{q}\vec{q}'} - \delta_{\vec{k}\vec{q}'} \delta_{\vec{q}\vec{k}'}) n_{\vec{k}s} n_{\vec{q}s}. \end{aligned} \quad (2.266)$$

Damit folgt

$$\left(\frac{n}{2}\right)^2 g_{ss}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{V^2} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \left(1 - e^{-i(\vec{k} - \vec{q}) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}\right) n_{\vec{k}s} n_{\vec{q}s} = \left(\frac{n}{2}\right)^2 [1 - g_s(\vec{r} - \vec{r}')^2], \quad (2.267)$$

so dass

$$g_{ss}(\vec{r} - \vec{r}') = 1 - \frac{9(\sin x - x \cos x)^2}{x^6} \Big|_{x=k_F|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.268)$$



Es entsteht ein sogenanntes Austauschloch für Fermionen des gleichen Spins – eine Manifestation des Pauli-Prinzips. Die gesamte Wahrscheinlichkeit ein anderes Fermion im Abstand \vec{r} eines Fermions zu finden ist

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{2}[g_{\uparrow\uparrow}(\vec{r}) + g_{\uparrow\downarrow}(\vec{r})]. \quad (2.269)$$

Die totale Dichtereduktion um ein Fermion ist daher

$$\begin{aligned} n \int d^3r (g(\vec{r}) - 1) &= -\frac{n}{2} \int d^3r \{g_s(\vec{r})\}^2 = -\frac{2}{n} \int d^3r \frac{1}{V^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} n_{\vec{k}_s} n_{\vec{k}'_s} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} \\ &= -\frac{2}{nV} \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}_s} = -1, \end{aligned} \quad (2.270)$$

d.h. das Austauschloch beinhaltet gerade ein einzelnes Fermion. Somit nimmt jedes Fermion im Raum ein gewisses Volumen (je nach Dichte n) für sich in Anspruch. Der Radius, den ein Fermion einnimmt, ist definiert als

$$n = \frac{3}{4\pi d^3} \Rightarrow r_s = \frac{d}{a_0} = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{me^2}{\hbar^2 k_F} \quad (2.271)$$

wobei r_s den dimensionslosen Radius bezeichnet in Einheiten des Bohr-Radius a_0 .

2.4.5 Grundzustandsenergie des Elektronengases

Wir führen nun eine einfache Abschätzung der Grundzustandsenergie eines geladenen Elektronengases durch. Jedes Elektron besitzt die Ladung $-e$. Um Divergenzen in der Energie zu vermeiden, führen wir eine uniforme, positive Ladungsdichte en als Hintergrund (ein ausgeschmiertes Ionengitter) ein, so dass das gesamte System ladungsneutral ist. Dieses System ist unter dem Namen "Jellium-Modell" bekannt. Die Näherung, die wir hier anwenden, wird *Hartree-Fock-Methode* genannt. Der Hamilton-Operator ist gegeben durch

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{H}_{ion} + \hat{H}_{int} \quad (2.272)$$

wie definiert in Gleichung (2.246), (2.247) und (2.253), wobei wir für $V(\vec{r}) = e^2/|\vec{r}|$ das Coulomb-Potential einsetzen und \hat{H}_{ion} der potentiellen Energie entspricht. Die Näherung besteht nun darin, dass wir die Energie durch den Erwartungswert mit dem Grundzustand des freien Elektronengases $|\Phi_0\rangle$ abschätzen: $E_{HF} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$. Zunächst die kinetische Energie:

$$\begin{aligned} E_{kin} &= \langle \Phi_0 | \hat{T} | \Phi_0 \rangle = \sum_{\vec{k},s} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} n_{\vec{k}s} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{|\vec{k}| \leq k_F} d^3k \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = N \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \\ &= N \frac{3}{5} E_F = N \epsilon_{kin}, \end{aligned} \quad (2.273)$$

wobei $E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ die Fermi-Energie bezeichnet. Gehen wir nun weiter zum Wechselwirkungsterm, der die Form hat

$$\begin{aligned} E_{int} &= \langle \Phi_0 | \hat{H}_{int} | \Phi_0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' V(\vec{r} - \vec{r}') \sum_{ss'} \langle \Phi_0 | \hat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}') \hat{\Psi}_{s'}(\vec{r}') \hat{\Psi}_s(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' V(\vec{r} - \vec{r}') \underbrace{\sum_{ss'} \frac{n^2}{4} g_{ss'}(\vec{r} - \vec{r}')}_{\text{Hartree-Term}} - \underbrace{\sum_s G_s(\vec{r} - \vec{r}')^2}_{\text{Fock-Term}}. \end{aligned} \quad (2.274)$$

Der erste Term ist der direkte oder Hartree-Term:

$$E_{\text{Hartree}} = \frac{V}{2} n^2 V_0 = N \frac{n V_0}{2} \quad \text{mit} \quad V_0 = \int d^3r V(\vec{r}) \quad (2.275)$$

und der zweite ist der Austausch- oder Fock-Term:

$$\begin{aligned} E_{\text{Fock}} &= -\frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \sum_s G_s(\vec{r} - \vec{r}')^2 V(\vec{r} - \vec{r}') \\ &= -N \frac{9n}{4} \int d^3r V(\vec{r}) \left\{ \frac{\sin k_F |\vec{r}| - k_F |\vec{r}| \cos k_F |\vec{r}|}{(k_F |\vec{r}|)^3} \right\}^2 = N \epsilon_{ex} \end{aligned} \quad (2.276)$$

Dieser zweite Term ergibt eine Korrektur für die Wechselwirkungsenergie, die dadurch zustande kommt, dass die Fermionen vermeiden sich gegenseitig zu nahe zu kommen. Dadurch wird die Coulomb-Energie *erniedrigt*. Die Austauschwechselwirkung ergibt sich aus

$$\epsilon_{ex} = -\frac{9\pi n e^2}{k_F^2} \int_0^\infty dx \frac{(\sin x - x \cos x)^2}{x^5} = -\frac{3e^2}{4\pi} k_F. \quad (2.277)$$

Die Energie pro Elektron ist also

$$\frac{E}{N} = \epsilon_{kin} + \frac{nV_0}{2} + \epsilon_{ex}. \quad (2.278)$$

Beachte jedoch, dass für das (langreichweitige) Coulomb-Potential V_0 unendlich ist. Wenn wir nun zusätzlich die Wechselwirkung der Elektronen mit dem uniformen positiven Hintergrund berücksichtigen, erhalten wir einen zusätzlichen Beitrag

$$E_{ion} = -n \int d^3r d^3r' V(\vec{r} - \vec{r}') \langle \Phi_0 | \hat{\rho} | \Phi_0 \rangle = -NnV_0. \quad (2.279)$$

Zusätzlich hat der Ionen-Hintergrund noch eine elektrostatische Selbstenergie

$$E'_{ion} = \frac{n^2}{2} \int d^3r d^3r' V(\vec{r} - \vec{r}') = N \frac{nV_0}{2}, \quad (2.280)$$

womit sich der direkte Term mit den Hintergrundsbeiträgen gerade weghebt, d.h. der divergierende Beitrag ($V_0 \rightarrow \infty$) ist nicht gefährlich.

Damit können wir nun die Energie pro Elektron ausdrücken als

$$\frac{E}{N} = \epsilon_{kin} + \epsilon_{ex} = \left[\frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} \right] Ry \quad (2.281)$$

unter Benutzung des Radius r_s in Einheiten von Rydberg ($Ry = e^2/2a_0$). Unsere Näherung ist vernünftig für r_s von der Grössenordnung 1. Die minimale Energie ergibt sich für $r_s = 4.83$, ein Wert der sich gut mit Alkali-Metallen wie Na mit $r_s = 3.96$ oder K mit $r_s = 4.86$ vergleichen lässt. Korrelationseffekte, wie etwa die Abschirmung des Coulomb-Potentials durch Elektronen-Umverteilung (Korrekturen zu $|\Phi_0\rangle$) ergeben weitere Terme

$$\frac{E}{Ry} = \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} + \underbrace{0.062 \ln r_s - 0.096}_{\text{Korrelationskorrektur}} + \dots \quad (2.282)$$

Die Berechnung dieser Korrekturen geht jedoch über die Zielsetzung dieser Vorlesung hinaus.

Wigner-Kristall: Im Jahre 1934 hat Eugene Wigner den Vorschlag gemacht, dass für sehr kleine Elektronendichten $r_s \rightarrow \infty$ die Elektronen ein Gitter (Kristall) bilden würden. Dies kommt dadurch zustande, dass die kinetische Energie schneller abnimmt als die Coulomb-Energie, wenn r_s gross wird. Wenn schliesslich die Coulomb-Energie dominiert, strebt das Elektronengas eine statische regelmässige Ladungsverteilung an. Es ist sehr viel komplizierter die Energie dieses kristallinen Zustandes abzuschätzen. Eine Entwicklung, gültig für $r_s \gg 10$, ist gegeben durch ³

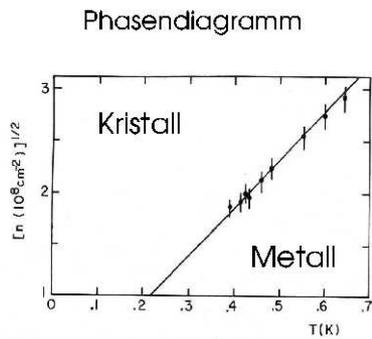
$$\frac{E}{Ry} = -\frac{1.79}{r_s} + \frac{2.64}{r_s^{3/2}} + \dots \quad r_s \sim 40. \quad (2.287)$$

³Eine einfache Betrachtung, die auf diesen Ausdruck bis auf numerische Abweichung führt, kann aus folgendem Modell hergeleitet werden. Wir betrachten ein Gitter lokalisierter Elektronen. Ein einzelnes Elektron beansprucht eine Kugel mit dem Radius r_0 . Diese Kugel wird als uniform positiv geladen betrachtet (Hintergrundladung). Ausserhalb verschwindet die Ladung, da sich Hintergrundladung und die Ladung der andern Elektronen dort kompensieren. Dies ist eine etwas grobe Annahme, aber ergibt ein nützliches Bild. Wir berechnen nun die potentielle Energie des Elektrons (pro Volumen), wenn es sich um \vec{r} vom Kugelzentrum verschiebt ($|\vec{r}| < r_0$):

$$V(\vec{r}) = \frac{3}{4\pi r_0^3} \left[e \int_r^{r_0} \frac{d^3r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + e \int_0^r \frac{d^3r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] = \frac{3e}{2r_0} - \frac{er^2}{2r_0^3}. \quad (2.283)$$

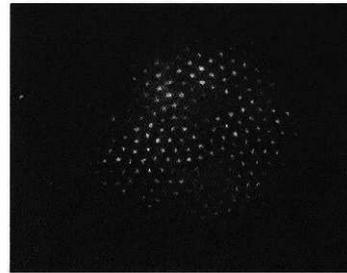
Damit hat der Hamilton-Operator, der die Bewegung des "eingeschlossenen" Elektrons beschreibt,

Der Wigner-Kristall ist bisher in dreidimensionalen Systemen nicht beobachtet worden. In zweidimensionalen Systemen findet jedoch die Kristallisation der Elektronen statt. Ein Beispiel sind Elektronen auf einer Helium-Oberfläche, wo sie ein Dreiecksgitter bilden (C.C. Grimes & G. Adams, Phys. Rev. Lett. 42, 795 (1979)) mit $r_s \sim 10^4$. Kürzlich beobachtete Metall-Isolator-Übergänge in zweidimensionalen Elektrongasen in Halbleiter-Heterojunctions können möglicherweise als Übergang zwischen einem Gas mobiler Elektronen und einem Wigner-Kristall eingefrorener (immobiler) Elektronen interpretiert werden.



C.C. Grimes et al., Phys. Rev. Lett. 42, 795 (1979)

Wigner-Kristall von Elektronen auf He-Film



weisse Flecken: Eindellungen der Oberfläche durch Elektronen (Dreiecksgitter)

P. Leiderer et al., Surf. Sci. 113, 42 (1982)

2.4.6 Korrelationsfunktionen für Bosonen

Wir betrachten einen Zustand von N freien spinlosen Bosonen der Form

$$|\Phi\rangle = |n_{\vec{k}_0}, n_{\vec{k}_1}, \dots\rangle = \dots (\hat{a}_{\vec{k}_1}^\dagger)^{n_{\vec{k}_1}} (\hat{a}_{\vec{k}_0}^\dagger)^{n_{\vec{k}_0}} |0\rangle \quad (2.288)$$

wobei $n_{\vec{k}_j} = 0, 1, 2, \dots$. Der Erwartungswert der Teilchendichte ist dann

$$\langle \Phi | \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r}) | \Phi \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} \underbrace{\langle \Phi | \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}'} | \Phi \rangle}_{n_{\vec{k}} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}} = n, \quad (2.289)$$

die Form

$$\hat{H}' = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{e^2 \hat{r}^2}{2r_0^3} - \frac{3e^2}{2r_0} \quad (2.284)$$

was einem harmonischen Oszillator und einer Konstante entspricht. Die Frequenz und die Grundzustandsenergie sind gegeben durch

$$\omega^2 = \frac{e^2}{mr_0^3} \Rightarrow E = -\frac{3e^2}{2r_0} + \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (2.285)$$

In dimensionslosen Einheiten führt dies auf

$$\frac{E}{Ry} = -\frac{3}{r_s} + \frac{3}{r_s^{3/2}} \quad (2.286)$$

wobei der zweite Term den Beitrag der Nullpunktbewegungen des lokalisierten Elektrons einschliesst. Dies kann verglichen werden mit dem Resultat von R.A. Coldwell-Horsfall and A.A. Maradudin (J. Math. Phys. 1, 395 (1960)), welches aufgrund eines wesentlich verfeinerten Modells auf die Entwicklung (2.287) kommen.

konstant überall.

Charakteristisch ist auch der Paarkorrelationsfunktion

$$\begin{aligned}
n^2 g(\vec{r} - \vec{r}') &= \langle \Phi | \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r}) | \Phi \rangle \\
&= \frac{1}{V^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}, \vec{q}'} e^{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r} - i(\vec{q} - \vec{q}') \cdot \vec{r}'} \langle \Phi | \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}'} \hat{a}_{\vec{k}'} | \Phi \rangle.
\end{aligned} \tag{2.290}$$

Bei der Berechnung des Erwartungswertes müssen wir wiederum darauf achten, dass Teilchen, die wir vernichten, wieder erzeugt werden müssen. Damit kommen nur folgende Kombinationen von Wellenvektoren in Frage: $(\vec{k} = \vec{k}', \vec{q} = \vec{q}')$ und $(\vec{k} = \vec{q}', \vec{q} = \vec{k}')$, was nicht ausschliesst, dass alle Wellenvektoren gleich sind. Daher finden wir

$$\begin{aligned}
&\langle \Phi | \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}'} \hat{a}_{\vec{k}'} | \Phi \rangle \\
&= (1 - \delta_{\vec{k} \vec{q}}) \left\{ \delta_{\vec{k} \vec{k}'} \delta_{\vec{q} \vec{q}'} + \delta_{\vec{k} \vec{q}'} \delta_{\vec{q} \vec{k}'} \right\} \underbrace{\langle \Phi | \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}} \hat{a}_{\vec{k}} | \Phi \rangle}_{= n_{\vec{k}} n_{\vec{q}}} \\
&\quad + \delta_{\vec{k} \vec{q}'} \delta_{\vec{k} \vec{k}'} \delta_{\vec{q} \vec{q}'} \underbrace{\langle \Phi | \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}} \hat{a}_{\vec{k}} | \Phi \rangle}_{= n_{\vec{k}} (n_{\vec{k}} - 1)},
\end{aligned} \tag{2.291}$$

woraus folgt, dass

$$\begin{aligned}
n^2 g(\vec{r} - \vec{r}') &= \frac{1}{V^2} \left[\sum_{\vec{k}, \vec{q}} (1 - \delta_{\vec{k} \vec{q}}) \left(1 + e^{-i(\vec{k} - \vec{q}) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \right) n_{\vec{k}} n_{\vec{q}} + \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}} (n_{\vec{k}} - 1) \right] \\
&= \frac{1}{V^2} \left[\sum_{\vec{k}, \vec{q}} n_{\vec{k}} n_{\vec{q}} - \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}}^2 - \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}} + \left| \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} n_{\vec{k}} \right|^2 \right] \\
&= n^2 + \left| \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} n_{\vec{k}} \right|^2 - \frac{1}{V^2} \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}} (n_{\vec{k}} + 1)
\end{aligned} \tag{2.292}$$

Nun betrachten wir zwei Fälle: (I) $n_{\vec{k}} = N \delta_{\vec{k} \vec{k}_0}$, d.h. alle Bosonen belegen den gleichen Zustand mit \vec{k}_0 . Daher finden wir sofort

$$n^2 g(\vec{r} - \vec{r}') = 2n^2 - \frac{1}{V^2} N(N+1) = \frac{N(N-1)}{V^2}, \tag{2.293}$$

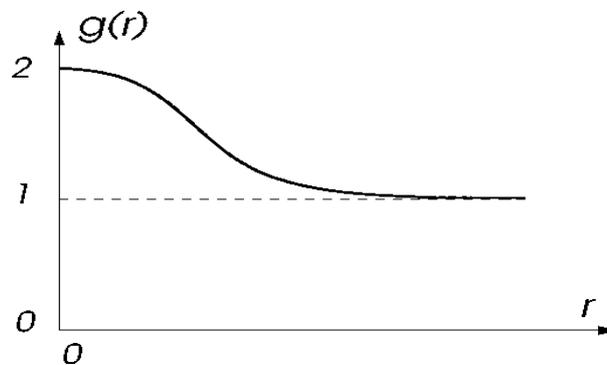
so dass keine Korrelation vorliegt. Die Wahrscheinlichkeit das erste Teilchen bei \vec{r} zu finden ist N/V , so dass die Wahrscheinlichkeit für das zweite Teilchen noch $(N-1)/V$ beträgt.

(II) Gauss'sche Verteilung:

$$n_{\vec{k}} = \frac{(2\pi)^3 n}{(A\sqrt{\pi})^3} e^{-(\vec{k} - \vec{k}_0)^2/A^2}. \quad (2.294)$$

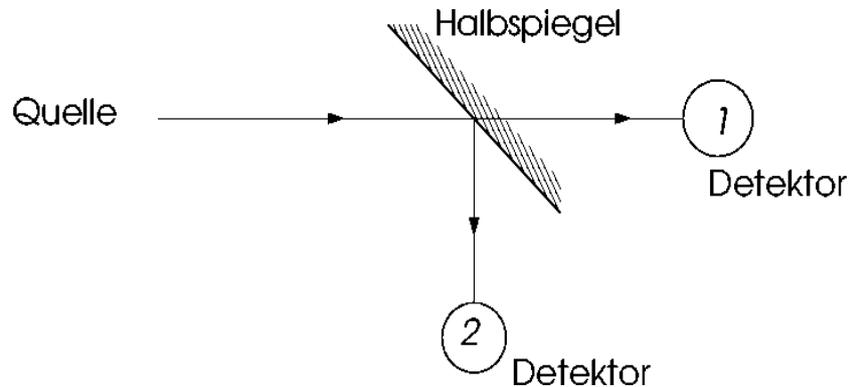
Daraus folgt

$$\begin{aligned} n^2 g(\vec{r} - \vec{r}') &= n^2 + \left| \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \underbrace{e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} n_{\vec{k}}}_{ne^{-A^2(\vec{r} - \vec{r}')^2/4} e^{-i\vec{k}_0(\vec{r} - \vec{r}')}} \right|^2 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{V}\right) \\ &= n^2 \left(1 + e^{-A^2(\vec{r} - \vec{r}')^2/2}\right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{V}\right). \end{aligned} \quad (2.295)$$



Wir sehen, dass die Wahrscheinlichkeit zwei Bosonen am selben Ort zu finden zweimal so gross ist als die beiden sehr weit voneinander anzutreffen. Damit ist klar, dass im Gegensatz zu Fermionen Bosonen die Tendenz haben, sich zusammenzuballen.

Hanbury-Brown and Twiss-Experiment: Photonen sind Bosonen, so dass man das Konzept der Paarkorrelation mit ihnen testen kann. Betrachte eine Anlage der folgenden Form:



wo ein Lichtstrahl aus einer inkohärenten Quelle an einem halbreflektierenden Spiegel in zwei Strahlen aufgespaltet wird, die dann in zwei verschiedenen Detektoren 1 und

2 nachgewiesen werden. Man betrachtet nun die zeitliche Korrelation der detektierten Photonen in den beiden Detektoren:

$$\overline{I_1(t)I_2(t+\tau)} = g(c\tau) \quad (2.296)$$

wobei über die Zeit t gemittelt wird und $c\tau$ die räumliche Distanz der Photonen vor dem Spiegel angibt (c : Lichtgeschwindigkeit). Das Resultat dieser Messung kann innerhalb der klassischen Elektrodynamik diskutiert werden. Betrachten wir zwei Moden gleicher Polarisation, die aus der Quelle kommen: $\alpha e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ und $\beta e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}}$. An den beiden Detektoren wird eine Superposition der beiden beobachtet, deren Intensität gegeben ist durch

$$\begin{aligned} \bar{I}_j &= |\alpha e^{ikr_j} + \beta e^{ik'r_j}|^2 = |\alpha|^2 + |\beta|^2 + \underbrace{2\text{Re}\{\alpha^* \beta e^{i(k-k')r_j}\}}_{=0 \text{ für inkohärente Strahlung}}, \quad (2.297) \\ &= 0 \quad \text{für inkohärente Strahlung} \end{aligned}$$

wobei $j = 1, 2$ mit \vec{r}_j der Position des jeweiligen Detektors. Die Korrelation der beiden Signale ist jedoch

$$\overline{I_1 I_2} = |\alpha|^4 + |\beta|^4 + |\alpha\beta|^2 \left| e^{ikr_1 + ik'r_2} + e^{ik'r_1 + kr_2} \right|^2 = \bar{I}_1 \bar{I}_2 + 2|\alpha\beta|^2 \cos\{(k-k')(r_1-r_2)\}, \quad (2.298)$$

woraus klar wird, dass die Korrelation maximal wird, wenn $r_1 = r_2$ ($c\tau = |r_1 - r_2|$, i.e. Distanz der Photonen, die im Zeitabstand τ aus der Quelle emittiert werden). Wenn wir wiederum annehmen, dass die Verteilungsfunktion der Wellenvektoren Gauss'sche Form hat, dann ergibt sich die gleiche Korrelationsfunktion wie in (2.295). Damit wird gezeigt, dass die Photonen tatsächlich Bosonisches Verhalten zeigen. Andererseits wird auch klar, dass diese Bosonischen Eigenschaften im klassischen Superpositionsverhalten der elektromagnetischen Strahlung enthalten sind.

2.4.7 Bewegungsgleichungen für die Feldoperatoren

Als Operatoren können die Feldoperatoren natürlich auch in der Heisenberg-Darstellung diskutiert werden, d.h. wir können ihre Zeitabhängigkeit betrachten:

$$\hat{\Psi}(\vec{r}, t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{\Psi}(\vec{r}) e^{-i\hat{H}t/\hbar}. \quad (2.299)$$

Damit können wir nun auch die Bewegungsgleichung des Feldoperators herleiten:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\Psi}(\vec{r}, t) = -[\hat{H}, \hat{\Psi}(\vec{r}, t)] = -e^{i\hat{H}t/\hbar} [\hat{H}, \hat{\Psi}(\vec{r})] e^{-i\hat{H}t/\hbar} \quad (2.300)$$

Für die kinetische Energie ergibt dies

$$\begin{aligned} &\int d^3r' \frac{\hbar^2}{2m} [(\vec{\nabla}' \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}')) \cdot (\vec{\nabla}' \hat{\Psi}(\vec{r}')), \hat{\Psi}(\vec{r})] \\ &= \int d^3r' \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ -\vec{\nabla}' \delta(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{\nabla}' \hat{\Psi}(\vec{r}') \right\} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \hat{\Psi}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.301)$$

und der Wechselwirkungsterm

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \left[\int d^3 r' d^3 r'' \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}'') V(\vec{r}' - \vec{r}'') \hat{\Psi}(\vec{r}'') \hat{\Psi}(\vec{r}'), \hat{\Psi}(\vec{r}) \right] \\
&= \frac{1}{2} \int d^3 r' d^3 r'' \left[\hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}''), \hat{\Psi}(\vec{r}) \right] V(\vec{r}' - \vec{r}'') \hat{\Psi}(\vec{r}'') \hat{\Psi}(\vec{r}') \\
&= \frac{1}{2} \int d^3 r' d^3 r'' \left\{ \pm \delta(\vec{r}'' - \vec{r}') \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}') - \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}'') \delta(\vec{r}' - \vec{r}'') \right\} V(\vec{r}' - \vec{r}'') \hat{\Psi}(\vec{r}'') \hat{\Psi}(\vec{r}') \\
&= - \int d^3 r' \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}') V(\vec{r}' - \vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r}).
\end{aligned} \tag{2.302}$$

Daraus ergibt sich die Bewegungsgleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\Psi}(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \hat{\Psi}(\vec{r}, t) + \int d^3 r' \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}', t) V(\vec{r}' - \vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r}', t) \hat{\Psi}(\vec{r}, t). \tag{2.303}$$

Diese Gleichung kann auch im Impulsraum geschrieben werden:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{a}_{\vec{k}}(t) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \hat{a}_{\vec{k}}(t) + \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}', \vec{q}} V_{\vec{q}} \hat{a}_{\vec{k}'+\vec{q}}^\dagger(t) \hat{a}_{\vec{k}'}(t) \hat{a}_{\vec{k}+\vec{q}}(t). \tag{2.304}$$

Beachte, dass wir in der ganzen Formulierung die Spinindizes unterdrückt haben. Es ist im allgemeinen nicht einfach, diese Gleichungen zu lösen. Es gibt jedoch einige Näherungsmethoden, die wir zum Teil im nächsten Kapitel betrachten werden, oder die zum Repertoire der Quantenfeldtheorie gehören und über diese Vorlesung hinausgehen.

2.5 Die Atome und das Periodensystem

Die stationären Zustände des Wasserstoffs und wasserstoff-ähnlicher Atome können exakt bestimmt werden. Dies ist nicht mehr möglich, wenn wir Atome mit mehr als einem Elektron betrachten. Wir werden in diesem Kapitel die Struktur dieser komplizierteren Atome betrachten und einige Näherungen zu deren Beschreibung einführen. Der grundlegende Hamilton-Operator für die Atome hat die folgende Form

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.305)$$

wobei Ze die Ladung des Kerns sein soll. Für neutrale Atome ist $N = Z$. Die Hauptschwierigkeit, eine Lösung des stationären Problems zu finden, liegt in der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, d.h. im letzten Term. Sonst würden einfach Produktzustände des wasserstoff-ähnlichen Atoms, die wir dann gemäss dem Pauli-Prinzip mit Elektronen besetzen können, das Spektrum und die Struktur des Atoms ergeben.

Schon der einfachste nicht-triviale Fall, das neutrale Helium-Atom mit $Z = 2$, bereitet Schwierigkeiten. Wir haben im Kap. 10 eine variationelle Lösung betrachtet, indem wir als Ansatz einen Produktzustand zweier Wasserstoff-Grundzustandswellenfunktionen eingeführt hatten.

$$\psi_0(1, 2) = \phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2) \underbrace{\chi_{0,0}(s_1, s_2)}_{\frac{1}{\sqrt{2}}\{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\}} \quad \text{mit} \quad \phi_{1s}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{\kappa^3}{\pi}} e^{-\kappa|\vec{r}|} \quad (2.306)$$

Das Pauli-Prinzip für Fermionen verlangt, dass die beiden Elektronen (beide sollen im niedrigsten Zustand ($1s$) sein), eine Spin-Singulett-Konfiguration ($S = 0$) einnehmen müssen. Die Minimierung des Energieerwartungswertes bezüglich κ ergibt $E \approx -5.7Ry$, was verglichen mit der tatsächlichen Energie $E = -5.807Ry$ eine nicht so gute Näherung darstellt. Die Korrelation der Elektronen untereinander fehlt völlig, d.h. die Coulomb-Abstossung zwischen den Elektronen sollte zu einer Unterdrückung der Wellenfunktion führen, wenn $\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2$. Wir werden hier zwei Verfahren vorstellen, die eine vernünftige Näherung liefern und einige interessante Diskussionen für komplexere Atome erlauben.

2.5.1 Thomas-Fermi-Näherung

Wir betrachten die Dichte der Elektronen $n(\vec{r})$ als charakteristische Funktion des Atoms. Wir nehmen an, dass $n(\vec{r})$ langsam variiere (Längenskala R), verglichen mit der de Broglie-Wellenlänge der Elektronen. Damit können wir die Elektronen lokal als Fermigas betrachten mit einer lokalen Fermi-Energie, die durch

$$E_F(\vec{r}) = \frac{\hbar^2 k_F(\vec{r})^2}{2m}, \quad k_F(\vec{r})^3 = 3\pi^2 n(\vec{r}) \quad (2.307)$$

definiert ist. In dieser Betrachtungsweise ist die Längenskala der Elektronen k_F^{-1} . Dies führt auf eine kinetische Energie

$$T = \int d^3r T(\vec{r}) = \int d^3r \frac{3}{5} E_F(\vec{r}) n(\vec{r}), \quad (2.308)$$

wobei $T(\vec{r})$ die lokale kinetische Energiedichte darstellt. Analog lässt sich die potentielle Energie schreiben als

$$P = \int d^3r P(\vec{r}) = - \int d^3r \frac{Ze^2}{|\vec{r}|} n(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') n(\vec{r}). \quad (2.309)$$

Dabei erscheint der Faktor $1/2$ beim zweiten Term, um Doppelzählungen zu kompensieren. Die totale Energie $E[n(\vec{r})] = T + P$ wird jetzt variationell bezüglich $n(r)$ minimiert. d.h.

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta E}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta(T(\vec{r}) + P(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} = E_F(\vec{r}) - \frac{Ze^2}{r} + \int d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') \\ &= E_F(\vec{r}) + V(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.310)$$

wobei $V(\vec{r})$ das skalare Potential darstellt. Diese Gleichung kann nach $n(\vec{r})$ aufgelöst werden:

$$n(\vec{r}) = \frac{[-2mV(\vec{r})]^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}. \quad (2.311)$$

Mit $\nabla^2|\vec{r}|^{-1} = -4\pi\delta(\vec{r})$ folgt, dass $V(\vec{r})$ für $|\vec{r}| > 0$ die Poisson-Gleichung erfüllt

$$\nabla^2 V(\vec{r}) = -4\pi e^2 n(\vec{r}). \quad (2.312)$$

Diese Gleichung soll die Randbedingungen erfüllen, dass

$$\begin{aligned} V(\vec{r}) &\rightarrow -\frac{Ze^2}{|\vec{r}|} \quad \text{für } \vec{r} \rightarrow 0 \\ V(\vec{r}) &\rightarrow 0 \quad \text{für } \vec{r} \rightarrow \infty, \end{aligned} \quad (2.313)$$

d.h. für kleine r sehen wir nur das Kernpotential und für grosse r verschwindet das Potential, weil das Gesamtatom neutral sein soll. Wir können davon ausgehen, dass im Grundzustand die Ladungsdichte rotationssymmetrisch um den Kern herum verteilt ist. Daher erhalten wir durch die Kombination von (2.311) und (2.312)

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} V(r) \right) = \frac{4e^2}{3\pi\hbar} \{-2mV(r)\}^{3/2}. \quad (2.314)$$

Wir reskalieren die Variablen

$$x = \frac{Z^{1/3}r}{b}, \quad \Phi(x) = -\frac{rV(r)}{Ze^2}, \quad b = \frac{a_0}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3}. \quad (2.315)$$

Damit lautet die reskalierte Differentialgleichung

$$x^{1/2} \frac{d^2\Phi}{dx^2} = \Phi(x)^{3/2} \quad (2.316)$$

mit der ersten Randbedingung $\Phi(0) = 1$. Die numerische Lösung ergibt

$$\Phi(x) \approx \begin{cases} 1 - 1.6 x & x \rightarrow 0 \\ 144 x^{-3} & x \rightarrow \infty \end{cases} \quad (2.317)$$

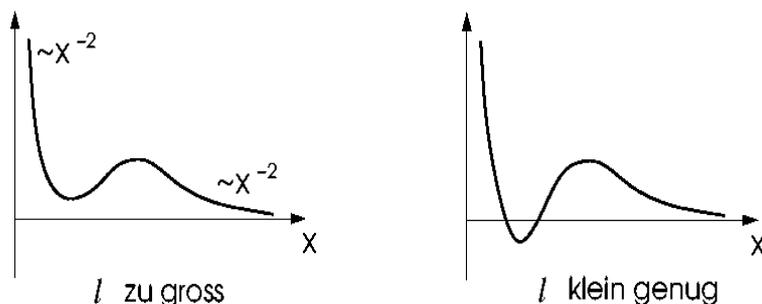
Die Grundzustandsenergie ergibt sich numerisch: $E \approx 20.8Z^{7/3} \text{ eV}$. Das Potenzverhalten bei grossen Distanzen ist natürlich inkorrekt, denn daraus folgt, dass $n(r) \propto r^{-6}$ und nicht, wie es korrekter wäre, exponentiell zerfällt. Die Grenzen der Näherung werden einerseits für $r \rightarrow \infty$ erreicht, da die kinetische Energie verschwindet ($k_F(r) \rightarrow 0$), und andererseits für $r \rightarrow 0$, wo $V(r) \propto r^{-1}$ zu schnell variiert. In beiden Grenzbereichen kann die Bedingung $R \gg k_F^{-1}$ nicht mehr aufrecht erhalten werden.

Nichtsdestoweniger erlaubt die Thomas-Fermi-Näherung einige interessante Diskussionen. Der Radius des Atoms skaliert mit $Z^{-1/3}$, während $\Phi(x)$ für alle Atome identisch ist. Daraus folgt, dass mit ansteigendem Z der Grossteil der Elektronen immer näher am Kern liegt. Wir können daraus auch eine grobe Abschätzung für die Gültigkeit der Thomas-Fermi-Näherung ableiten. Die typische Wellenlänge der Elektronen skaliert mit $k_F \sim V^{1/2} \sim (Z/Z^{-1/3})^{1/2} \sim Z^{2/3}$ so dass $k_F R \sim Z^{2/3} Z^{-1/3} = Z^{1/3}$. Das bedeutet, dass die Näherung mit steigender Ladungszahl Z immer besser wird.

Drehimpulsschalen: Es ist auch instruktiv, den Drehimpuls in unsere Betrachtungen miteinzubeziehen. Wie wir früher gesehen haben, können wir ein effektives radialsymmetrisches Potential der Form (für $l \neq 0$)

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2(l+1/2)^2}{2mr^2} = \left(\frac{4Z}{3\pi}\right)^{2/3} \frac{4e^2}{a_0} \left[-Z^{2/3} \frac{\Phi(x)}{x} + \frac{(l+1/2)^2}{x^2} \left(\frac{4}{3\pi}\right)^{2/3} \right] \quad (2.318)$$

schreiben, wobei wir hier für die quasiklassische Näherung $l(l+1)$ durch $(l+1/2)^2$ ersetzt haben.⁴ Ein gebundener Zustand ist nur möglich, wenn V_{eff} einen attraktiven Teil hat. Wir können nun untersuchen, wie sich dieses Potential als Funktion von l und Z verhält. Um ein attraktives Potential zu erhalten, ist für gegebenen Wert von l die Grenzbedingung an Z dann erfüllt, wenn das Potential in den eckigen Klammern von (2.318) als Funktion von Z bei einem endlichen Wert von x verschwindet und dort auch eine verschwindende Ableitung hat (siehe Figur).



Diese Bedingung kann aus Gleichung (2.318) bestimmt werden. Das numerische Resultat ergibt

$$Z \approx 0.155(2l+1)^3. \quad (2.319)$$

Wenn wir jeweils zur nächsten ganzen Zahl abrunden, ergeben sich für $Z(l)$ Grenzwerte, oberhalb derer die Thomas-Fermi-Atome mit Elektronen höherer Drehimpulse stabil sind. Dies ergibt die folgende Sequenz stabiler Atome:

⁴Für Details siehe Landau & Lifschitz, *Quantenmechanik* Band III, §49, 70 und 73.

Drehimpuls	$l = 0$	$l \leq 1$	$l \leq 2$	$l \leq 3$
TF-Atom	$Z \leq 4$	$5 \leq Z$	$20 \leq Z$	$54 \leq Z$
l	s	s & p	s, p & d	s, p, d & f
wirkliche Atome	s für $Z \geq 1$	p für $Z \geq 5$	d für $Z \geq 21$	f für $Z \geq 58$

Dies ergibt eine verblüffend gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Natur. Ferner findet man aus dieser einfachen Beziehung, dass für $l = 4$ $Z \geq 113$ sein müsste. Dies liegt gerade um die Grenze der heute erreichbaren Ladungszahlen der künstlich erzeugbaren Elemente. Das höchste erreichte Z ist 118 und heisst zur Zeit "Ununoctium", was der Zahl 1-1-8 entspricht.

einer Ladungszahl oberhalb der Grenze der bekannten natürlichen und künstlich erzeugten Elemente ($Z_{max} = 106$ für Unh, Unnilhexium).

2.5.2 Hartree-Näherung

Eine weitere Näherung, im wesentlichen basierend auf der Renormierung des Potentials $V(r)$ durch die Elektronen, ist die Hartree-Näherung. Diese erlaubt eine bessere Behandlung der kinetischen Energie, da man ein effektives Einteilchen-Problem löst. Wir führen die Einteilchen-Wellenfunktionen $\varphi_i(\vec{r})$ mit den Einteilchen-Energien ε_i ein. Die Elektronendichte, die wir vorher betrachtet hatten, ist

$$n(\vec{r}) = \sum_j^{\text{besetzt}} |\varphi_j(\vec{r})|^2. \quad (2.320)$$

Diese Wellenfunktion ist eine Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_i(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), \quad (2.321)$$

wobei das effektive Potential gegeben ist durch

$$V_i(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{r} + \int d^3 r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{j \neq i}^{\text{besetzt}} |\varphi_j(\vec{r}')|^2. \quad (2.322)$$

Dieses System von Differentialgleichungen (2.321) muss nun gelöst werden und die Lösungen wieder in (2.322) eingesetzt werden, bis iterativ eine selbstkonsistente Lösung gefunden wird, d.h. das effektive Potential wird durch Wellenfunktionen erzeugt, die Lösungen der Gleichungen (2.321) sind. Die Gesamtenergie ist dann

$$E_0 = \sum_i^{\text{besetzt}} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int d^3 r d^3 r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{i,j}^{\text{besetzt}} (1 - \delta_{ij}) |\varphi_i(\vec{r})|^2 |\varphi_j(\vec{r}')|^2. \quad (2.323)$$

In der Hartree-Näherung hat die Gesamtwellenfunktion daher die einfache Produktform

$$\Psi(1, \dots, N) = \varphi_1(1) \cdots \varphi_N(N), \quad (2.324)$$

wobei alle Einteilchenwellenfunktion orthogonal zueinander sind und den N tiefsten Energiewerten entsprechen, inklusive der Entartung für die beiden Spins (ohne Spin-Bahn-Kopplung). Damit haben wir zum Teil das Pauli-Prinzip berücksichtigt, dass keine zwei Elektronen im gleichen Zustand sein können. Wir haben jedoch hier nicht die

total antisymmetrische Gesamtwellenfunktion benutzt, wie es für Elektronen eigentlich verlangt wird. Damit fehlt natürlich hier die Korrelation durch den Fermionen-Austausch.

2.5.3 Hartree-Fock-Näherung

Im nächsten Schritt wollen wir nun die Fermionen-Austausch-Eigenschaften in unsere Rechnung einschliessen. Das bedeutet, dass wir nicht nur eine einfache Produktform der Vielelektronen-Wellenfunktion betrachten, sondern eine Slater-Determinante ,

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(1) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (2.325)$$

wobei $\varphi_i(j)$ eine Einteilchenwellenfunktion bezeichnet für den Zustand mit Index i und den Koordinaten j ($\rightarrow (\vec{r}_j, s_j)$). Wiederum sind für den Grundzustand die Einteilchenzustände mit niedrigster Energie sukzessive mit je einem Teilchen besetzt. Um die Einteilchen-Wellenfunktionen zu bestimmen, können wir wieder ein Differentialgleichungssystem aufstellen im gleichen Sinne wie bei der Hartree-Näherung. Es gibt verschiedene Methoden, diese herzuleiten. Wir wählen hier einen variationellen Zugang, indem wir die Energie mit der Wellenfunktion $\Psi(1, 2, \dots, N)$ als Funktional aufschreiben:

$$\begin{aligned} E[\varphi_i] = \langle \hat{H} \rangle = & \sum_i \int d^3r \left\{ -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2 \varphi_i(\vec{r})^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}|} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \right\} \\ & - \sum_i \varepsilon_i \left(\int d^3r |\varphi_i(\vec{r})|^2 - 1 \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d^3r d^3r' V(\vec{r} - \vec{r}') |\varphi_i(\vec{r})|^2 |\varphi_j(\vec{r}')|^2 \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta_{s_i, s_j} \int \int d^3r d^3r' V(\vec{r} - \vec{r}') \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}') \varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.326)$$

wobei die Summen über die besetzten Zustände führen und ε_i als Lagrange-Multiplikator eingeführt wird, um die Normierung der Wellenfunktion zu garantieren. Das Minimum dieses Funktionals soll nun variationell bestimmt werden, was auf folgende Gleichungen führt,

$$\begin{aligned} \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) = & \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \right] \varphi_j(\vec{r}) \\ & + \int d^3r' V(\vec{r} - \vec{r}') \sum_i^{\text{besetzt}} \left\{ \underbrace{\varphi_i^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r})}_{\text{Hartree}} - \underbrace{\delta_{s_i, s_j} \varphi_i^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}')}_{\text{Fock}} \right\} \end{aligned} \quad (2.327)$$

Die resultierende Gleichung ist eine nichtlineare Integro-Differentialgleichung und kann nur numerisch gelöst werden. Dabei muss diese Gleichung auch wieder selbstkonsistent für alle Einteilchen-Wellenfunktionen gelöst werden wie bei der Hartree-Näherung. Der Eigenwert ϵ_j entspricht näherungsweise der Energie des Teilchens j , um es aus dem Atom zu entfernen. Dies wird Koopmans Theorem genannt. Offensichtlich erhält der Lagrange-Multiplikator hier die Bedeutung der Einteilchenenergie. Beachte, dass wir die Hartree-Näherung genau gleich herleiten können, indem wir den Austauschterm (Fock) weglassen.

Die Gleichung (2.327) beinhaltet zwar die fermionische Korrelation zwischen Elektronen mit gleichem Spin, aber nicht zwischen Elektronen mit verschiedenem Spin. Das bedeutet, dass hier die gegenseitige Coulomb-Abstossung der Elektronen nicht zu einer zusätzlichen Korrelation (Elektronen stoßen sich gegenseitig ab) in der Vielteilchen-Wellenfunktion führt. Korrelationskorrekturen müssen durch andere Näherungsmethoden, z.B. störungstheoretisch, gefunden werden.

$$E = \underbrace{E_0}_{\text{Einteilchen}} + \underbrace{E_{e-e-\text{Coul}}}_{\text{Hartree}} + \underbrace{E_{\text{Austausch}}}_{\text{Fock}} + \underbrace{E_{\text{Korrelation}}}_{\text{andere Methoden}} \quad (2.328)$$

Mit der Hartree-Fock-Näherung können wir nun die Energien eines leichten Atoms mit der Genauigkeit von der Grössenordnung $0.1Ry \sim 1eV$ berechnen. Für viele Eigenschaften ist dies jedoch nicht ausreichend. Hier einige Beispiele für die Energie (in Ry) in der Hartree-Fock-Näherung:

Atom	E_{TF}	E_{HF}	E_{exakt}
He	-7.7	-5.724	-5.808
Be	-39.8	-29.146	-29.334
Ne	-329.5	-257.1	-257.86

Während die Thomas-Fermi-Näherung nicht akzeptable Energiewerte liefert, ist immerhin die Skalierung der Energien mit $Z^{7/3}$ nicht so schlecht, wie man leicht sehen kann.

2.5.4 Das Periodensystem

Die Energien ϵ_j können wegen der Rotationssymmetrie des Atoms, wie im Falle des Wasserstoff-Atoms, durch die Quantenzahlen n, l und m ausgedrückt werden. Die Präsenz anderer Elektronen führt natürlich zur Deformation des Kern-Coulomb-Potentials, so dass die grosse Entartung der Energieniveaus des Wasserstoffspektrums teilweise aufgehoben wird. Die verbleibende Entartung (in der nicht-relativistischen Näherung) ist durch den Drehimpuls und die beiden Spinzustände des Elektrons gegeben: $2 \times (2l + 1)$ für die Energie $\epsilon_j = \epsilon_{nl}$. Somit ergibt sich für jedes ϵ_{nl} eine sogenannte *Schale*, die mit Elektronen (je einem pro Zustand $|n, l, m, s\rangle$) gefüllt werden kann:

s-Schale ($l = 0$)	2 Elektronen
p-Schale ($l = 1$)	6 Elektronen
d-Schale ($l = 2$)	10 Elektronen
f-Schale ($l = 3$)	14 Elektronen

Das Erhöhen der Kernladung Ze bewirkt die sukzessive Füllung dieser Schalen. Wie die Sequenz der Quantenzahlen n und l geordnet nach ihren Energien ε_{nl} aussieht, kann nicht durch einfache Argumentation, sondern nur durch komplizierte Rechnung oder Experimente bestimmt werden. Es gilt näherungsweise

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1s} < \varepsilon_{2s} < \varepsilon_{2p} < \varepsilon_{3s} < \varepsilon_{3p} < \varepsilon_{4s} < \varepsilon_{3d} < \varepsilon_{4p} < \varepsilon_{5s} \\ < \varepsilon_{4d} < \varepsilon_{5p} < \varepsilon_{6s} < \varepsilon_{4f} < \varepsilon_{5d} < \varepsilon_{6p} < \varepsilon_{7s} < \varepsilon_{5f} < \varepsilon_{6d} < \varepsilon_{7p} \end{aligned} \quad (2.329)$$

Damit lässt sich das Periodensystem der Elemente beinahe zusammenstellen. Die Auffüllung der Energieschalen gestaltet sich folgendermassen:

Elemente	Ladungszahl Z	zu füllende Schalen: n, l
H - He	1 - 2	1s
Li - Be	3 - 4	2s
B - Ne	5 - 10	2p
Na - Mg	11 - 12	3s
Al - Ar	13 - 18	3p
K - Ca	19 - 20	4s
Sc - Zn	21 - 30	3d
Ga - Kr	31 - 36	4p
Rb - Sr	37 - 38	5s
Y - Cd	39 - 48	4d
In - Xe	49 - 54	5p
Cs - Ba	55 - 56	6s
La - Lu	57 - 71	5d 4f
Hf - Hg	72 - 80	5d
Tl - Rn	81 - 86	6 p
Fr - Ra	87 - 88	7s
Ac - Lr	89 - 103	6d 5f
Rf - Rg	104 - 111	6d 7s
Uun, Uuu, Uub	110 - 112	6d 7s ?
Uuq, Uuh, Uuo	114, 116, 118	7p ?

Wir nennen Elemente mit teilweise gefüllten s-Schalen *Alkali-Metalle*, mit teilweise gefüllten 3d-, 4d- oder 5d-Schalen *Übergangsmetalle* und mit teilweise gefüllten 4f- oder 5f-Schalen *Seltene Erden*.

Periodensystem der Elemente

Gruppe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	Schale		
	I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII			
Periode																					
1	1 H																		2 He	K	
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		L	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		M	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		N	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		O	
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		P	
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo		Q	
Lanthanoide	* 58 Ce			59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu					
Actinoide	** 90 Th			91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr					
	Alkalimetalle	Erdalkalimetalle	Lanthanoide	Actinoide	Übergangsmetalle																
	Metalle	Halbmetalle	Halogene	Edelgase	Nichtmetalle																

Periodensystem: Wikipedia <http://de.wikipedia.org/wiki/Periodensystem>

Chemische Eigenschaften: Die chemischen Eigenschaften werden von den äussersten Elektronen bestimmt. Elemente mit denselben Konfigurationen der äussersten Schale sitzen in der gleichen Spalte der Periodentabelle und haben dieselben chemischen Eigenschaften.

- teilweise gefüllte s- und p-Schalen sind äusserst wichtig für chemische Bindungen, da sich diese Orbitale weit ausdehnen. Insbesondere sind Elemente die nur ein s-Elektron besitzen besonders reaktiv (H und die Alkali-Metalle Li - Fr). Grosse Reaktivität finden wir auch für Elemente, die ihre p-Schale bis auf ein Elektron aufgefüllt haben (Halogene F - At).
- vollständig gefüllte s- und p-Schale finden wir für die Edelgase He, Ne, Ar, Kr, Xe und Rn. Diese gehen keine chemischen Bindungen ein.
- teilweise gefüllte d-Schalen der Übergangsmetalle sind chemisch nicht so relevant, da sie nahe beim Kern liegen. Sie führen jedoch zu magnetischen Eigenschaften, wie etwa dem Ferromagnetismus von Fe, Ni und Co oder zu Antiferromagnetismus in Cr.
- teilweise gefüllte f-Schalen werden bei den seltenen Erden realisiert (Lanthanoide und Actinoide). Diese sind so nahe am Kern gebunden, dass sie chemisch eine sehr untergeordnete Rolle spielen. Sie können jedoch lokalisierte magnetische Momente erzeugen und sind verantwortlich für Magnetismus in vielen Festkörpern.

2.5.5 Hund'sche Regeln

Für Elektronen mit teilweise gefüllten p-, d- oder f-Schalen stellt sich die Frage, wie sich die Elektronen dieser Schalen im Grundzustand anordnen. Diese Frage kann am einfachsten am Beispiel des Kohlenstoff-Atoms ($1s^2 2s^2 2p^2$) mit zwei 2p-Elektronen illustriert werden. Die Elektronen in der p-Schale haben 6 Zustände zur Verfügung:

$$|\psi_p\rangle = \left(\begin{array}{c} |p_x\rangle \\ |p_y\rangle \\ |p_z\rangle \end{array} \right) \otimes \left(\begin{array}{c} |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \end{array} \right) \quad (2.330)$$

Die beiden Elektronen können unter 15 verschiedenen Konfigurationen "auswählen" ($5 \cdot 6/2!$). Die Energie der Zustände wird durch den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_c + \hat{H}_{so} \quad (2.331)$$

mit

$$\hat{H}_0 = \sum_i \left\{ \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(\hat{r}_i) \right\} \quad (2.332)$$

bestimmt, wobei $V(\hat{r}_i)$ das effektive Potential in der Hartree-Näherung beschreibt, mit entarteten Einteilchenzuständen in der p-Schale. Die weiteren Terme spalten diese Entartung auf. Der Korrelationsterm ist gegeben durch

$$\hat{H}_c = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\hat{r}_i - \hat{r}_j|} - \sum_i \left(\frac{Ze^2}{\hat{r}_i} + V(\hat{r}_i) \right) \quad (2.333)$$

und die (relativistische) Spin-Bahn-Kopplung durch

$$\hat{H}_{so} = A \sum_i \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \sum_i \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i. \quad (2.334)$$

Die beiden Terme \hat{H}_c und \hat{H}_{so} sind klein für kleine Z . Man kann sie grob abschätzen: Die Korrektur zur Energie pro Elektron für den Korrelationsterm wird variationell durch die Varianz abgeschätzt

$$E_c \sim \sqrt{\langle \hat{H}_c^2 \rangle} \sim 0.1 \frac{e^2 \sqrt{Z}}{a_0} \sim 1 \text{eV} \sqrt{Z}, \quad (2.335)$$

da der variationelle Erwartungswert der Hartree-Näherung $\langle \hat{H}_c \rangle = 0$ ergibt. Der Spin-Bahn-Kopplungsanteil hingegen folgt aus

$$\langle \hat{H}_{so} \rangle \approx \frac{1}{2m^2 c^2} \underbrace{\left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle}_{Ze^2/a = Z^2 e^2 / a_0^3} \underbrace{\langle \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i \rangle}_{\hbar^2} \sim \alpha^2 \frac{e^2}{2a_0} Z^2 \sim 10^{-3} \text{eV} Z^2. \quad (2.336)$$

wobei das Thomas-Fermi-Resultat $a = Z^{-1/3} a_0$ verwendet wurde. Damit ist klar, dass für kleine Z der Korrelationsterm dominiert, während die Spin-Bahn-Kopplung mit steigendem Z rasch zunimmt und für grosse Z den führenden Beitrag gibt. Die Grenze liegt ungefähr bei $Z = 80$ Pb (Blei).

Wir kehren zurück zum Kohlenstoff-Atom ($1s^2 2s^2 2p^2$), um den Fall kleiner Z zu illustrieren. Wir konzentrieren uns zunächst auf den Effekt des Korrelationsterms \widehat{H}_c . Um die Multipletts zu beschreiben, die sich nach der Aufspaltung der Entartung ergeben, kombinieren wir den orbitalen Drehimpuls und den Spin der beiden p-Elektronen durch Addition. Im ersten Schritt finden wir für den Drehimpuls

$$\mathcal{D}_1 \otimes \mathcal{D}_1 = \mathcal{D}_0 \oplus \mathcal{D}_1 \oplus \mathcal{D}_2, \quad (2.337)$$

d.h. Drehimpulse L von 0 bis 2. Für den Spin erhalten wir

$$\mathcal{D}_{\frac{1}{2}} \otimes \mathcal{D}_{\frac{1}{2}} = \mathcal{D}_0 \oplus \mathcal{D}_1, \quad (2.338)$$

was natürlich der Spin-Singulett- und Spin-Triplett-Konfiguration entspricht. Ferner lassen sich nun Drehimpuls L und Spin S wiederum in einen Gesamtdrehimpuls J zusammenziehen. Unter Verwendung der Tatsache, dass die Wellenfunktion der beiden Elektronen unter Vertauschung antisymmetrisch sein muss, können wir nun die folgenden L - S -Multipletts erzeugen:

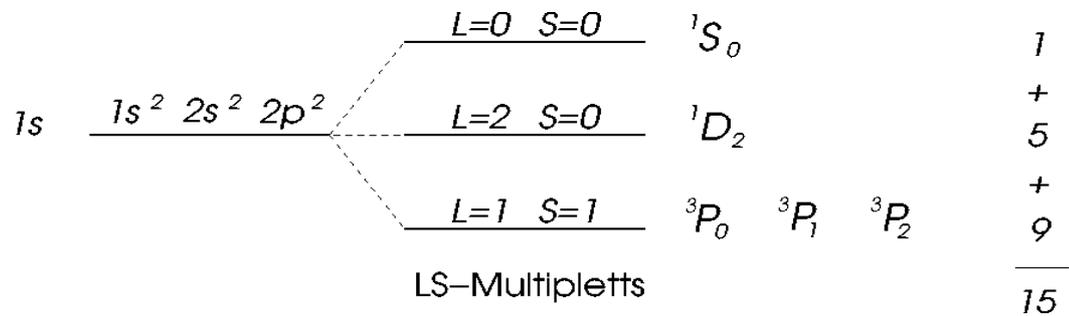
orbitaler Drehimpuls	Spin	Gesamtdrehimpuls	$^{2S+1}L_J$	Entartung
$L = 2$ symmetrisch	$S = 0$ antisymmetrisch	$J = 2$	1D_2	5
$L = 1$ antisymmetrisch	$S = 1$ symmetrisch	$J = 0, 1, 2$	$^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$	9
$L = 0$ symmetrisch	$S = 0$ antisymmetrisch	$J = 0$	1S_0	1

Beachte, dass die Vertauschungssymmetrie der orbitalen Wellenfunktionen von der Parität bestimmt wird (symmetrisch für gerade L und antisymmetrisch für ungerade L), und für den Spin ist das Singulett (Triplett) die antisymmetrische (symmetrische) Konfiguration. Beachte, dass die Gesamtzahl der in diese Multipletts aufgespaltenen Zustände wiederum 15 ist. Für die L - S -Multipletts verwenden wir die Notation

$$^{2s+1}L_J, \quad (2.339)$$

d.h. die Multiplizität des Spin ($2S + 1$), den orbitalen und Gesamtdrehimpuls. Der orbitale Drehimpuls wird durch die Grossbuchstaben $S, P, D, F, G, H, I, \dots$ für $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$ bezeichnet.

Für das C-Atom ergibt sich daraus die folgende Aufspaltung:



Es zeigt sich, dass das $L = S = 1$ -Multiplett die niedrigste Energie hat. Eine weitere Aufspaltung der Multipletts ergibt sich, wenn wir die Spin-Bahn-Kopplung einschalten.

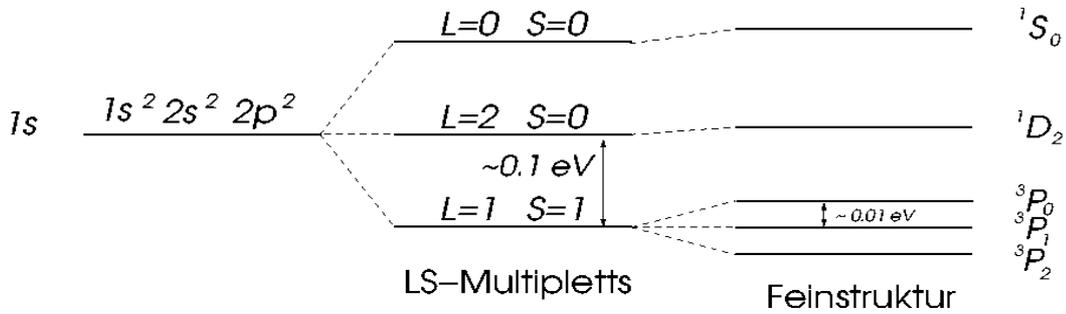
Dann verlieren L und S ihre unabhängige Bedeutung, und nur J bleibt eine gute Quantenzahl. Wir führen daher die (J, M) -Basis ein

$$|NLSM_L M_S\rangle \rightarrow |NLSJM\rangle \quad (2.340)$$

mit M als Index für die Konfiguration ($M = M_L + M_S$). Wenn wir \hat{H}_{so} in der L - S -Multipllett-Basis ausdrücken, können wir ihn schreiben als

$$\sum_i a \widehat{\vec{L}}_i \cdot \widehat{\vec{S}}_i \rightarrow A \widehat{\vec{L}} \cdot \widehat{\vec{S}} = \frac{A}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)], \quad (2.341)$$

wobei A von L und S abhängt. Man findet, dass A in unserem Fall positiv ist und daher $J = 0$ dem tiefsten Energiezustand entspricht. Die Multipllett-Aufspaltung erfolgt daher in der Form:



Die tiefste Konfiguration für das Kohlenstoff-Atom ist 3P_0 . Die Aufspaltung durch Spin-Bahn-Kopplung nennt man *Feinstruktur*.

Für leichte Atome erhalten wir also die Multipllett-Konfiguration über die L - S -Multiplletts des totalen orbitalen Drehimpulses und Spins, die durch \hat{H}_c aufgespalten werden. Diese werden dann durch die schwache Spin-Bahn-Kopplung in einen totalen Spin J kombiniert.

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i, \quad \vec{S} = \sum_i \vec{S}_i \xrightarrow{\hat{H}_c} L\text{-}S\text{-Multiplletts} \xrightarrow{\hat{H}_{so}} \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \text{ Feinstruktur} \quad (2.342)$$

Wenn wir zu schweren Atomen übergehen ($Z > 80$), dann sind beide Korrekturen nicht mehr klein und eine störungsmässige Betrachtungsweise ist nicht mehr angebracht. Die Spin-Bahn-Kopplung ist nun dominierend, so dass wir als Ausgangspunkt die Einteilchenzustände in ihrer Gesamtdrehimpuls-Basis betrachten müssen, $\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i$. Der Korrelationsterm gibt dann eine Kopplung für die \vec{J}_i und definiert den Gesamtdrehimpuls \vec{J} des Atoms (jj -Kopplung).

$$\vec{L}_i, \vec{S}_i \xrightarrow{\hat{H}_{so}} \vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i \xrightarrow{\hat{H}_c} \vec{J} = \sum_i \vec{J}_i \quad (2.343)$$

Hund'sche Regeln: Wir formulieren nun die Hund'schen Regeln für die Konfiguration der teilweise gefüllten Schalen, die empirisch hergeleitet wurden. Es lassen sich jedoch auch einige Plausibilitätsargumente finden, um diese Regeln zu begründen.

1. Das L - S -Multipllett mit dem grössten Spin S hat die kleinste Energie.
2. Falls mehrere L mit dem gleichen S möglich sind, hat das grösste L die niedrigste Energie.
3. Die Spin-Bahn-Kopplung ergibt folgenden Gesamtdrehimpuls: $J = |L - S|$ für halb und weniger als halb gefüllte Schalen, und $J = L + S$ für mehr als halb gefüllte Schalen.

Wir geben nun einige Argumente für diese Regeln:

1. Der maximale Spin S führt auf eine vollständig symmetrische Spinwellenfunktion, so dass die orbitale Wellenfunktion vollständig antisymmetrisch sein muss. Die Elektronen kommen sich wegen der Austauschkorrelation nicht so nahe. Der Effekt der abstossenden Coulomb-Wechselwirkung wird auf diese Weise reduziert.
2. Für maximalen Drehimpuls L sind die Elektronen weiter vom Kern entfernt und haben folglich eine kleinere Dichte. Auch dies reduziert die Coulomb-Energie. Zudem ergibt sich diese Eigenschaft auch direkt aus der Antisymmetrisierung der orbitalen Wellenfunktion.
3. Für die Spin-Bahn-Kopplung betrachten wir zunächst den Fall, dass die Schale halb oder weniger als halbgefüllt ist. Dann sind alle Spins parallel, d.h. für diesen Hilbertunterraum gilt

$$a \sum_i \widehat{\vec{L}}_i \cdot \widehat{\vec{S}}_i \sim a \sum_i \widehat{\vec{L}}_i \cdot \frac{\widehat{\vec{S}}}{n} \approx \frac{a}{n} \widehat{\vec{L}} \cdot \widehat{\vec{S}} = A \widehat{\vec{L}} \cdot \widehat{\vec{S}}, \quad (2.344)$$

so dass $A \approx a/n > 0$ und $J = |L - S|$ die Energie minimiert ($2S = n =$ Anzahl Elektronen in der Schale). Für mehr als halbgefüllte Schalen können wir das folgende Manöver durchführen. Wir addieren den Beitrag für die nicht besetzten Spins (ergibt ganz gefüllte Schale) und subtrahieren ihn wieder. Da die gefüllte Schale verschwindende Spin-Bahn-Kopplung hat (Spin-Singulett) verbleibt der subtrahierte Term $-a \sum_i \widehat{\vec{L}}_i \cdot \widehat{\vec{S}}_i$. Nun können die Spins und Drehimpulse als "Loch"-Spin und -Drehimpuls aufgefasst werden mit $\widehat{\vec{S}} = -\sum_i \widehat{\vec{S}}_i$ und $\widehat{\vec{L}} = -\sum_i \widehat{\vec{L}}_i$. Da diese wiederum ausgerichtet sind, erhalten wir $A \approx -a/n < 0$ mit ($2S = n =$ Anzahl fehlender Elektronen in der Schale). Damit wird natürlich $J = L + S$ der Gesamtdrehimpuls minimaler Energie.

Diese Argumente basieren auf der Betrachtungsweise für leichte Atome. Die Hund'schen Regeln gelten aber für alle Atome. Wir wenden sie hier für zwei einfache Beispiele an:

- *Stickstoff* (N) mit der Elektronkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^3$ ($Z=7$): Dies ist eine halbgefüllte p -Schale. (1) der maximale Spin ist $S = 3/2$ und (2) der maximale mögliche Drehimpuls ist $L = 0 (= 1 + 0 - 1)$. Daraus ergibt sich mit der Spin-Bahn-Kopplung (3) $J = |L - S| = 3/2$. Die resultierende Konfiguration ist ${}^4S_{3/2}$.

- *Samarium* (*Sm*) mit der Elektronkonfiguration $[\text{Xe}]6s^24f^6$ ($Z=62$): Dies ist eine weniger als halbgefüllte Schale. (1) der maximale Spin ist $S = 6 \times 1/2 = 3$ und (2) der maximal mögliche Drehimpuls ist $L = 3 (= 3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2)$. (3) die Spin-Bahn-Kopplung ergibt $J = |L - S| = 0$. Die Konfiguration ist daher 7F_0 .

Grundzustandskonfigurationen für d-Schale nach der Hund'schen Regel:

n	$l_z = 2$	1	0	-1	-2	S	$L = \sum l_z $	$J = \begin{cases} L - S & n < 5 \\ L + S & n > 5 \end{cases}$	Symbol
1	↓					1/2	2	3/2	${}^2D_{3/2}$
2	↓	↓				1	3	2	3F_2
3	↓	↓	↓			3/2	3	3/2	${}^4F_{3/2}$
4	↓	↓	↓	↓		2	2	0	5D_0
5	↓	↓	↓	↓	↓	5/2	0	5/2	${}^6S_{5/2}$
6	↑↓	↓	↓	↓	↓	2	2	4	5D_4
7	↑↓	↑↓	↓	↓	↓	3/2	3	9/2	${}^4F_{9/2}$
8	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓	1	3	4	3F_4
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	1/2	2	5/2	${}^2D_{5/2}$
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	1S_0

Grundzustandskonfigurationen für f-Schale nach der Hund'schen Regel:

n	$l_z = 3$	2	1	0	-1	-2	-3	S	$L = \sum l_z $	$J = \begin{cases} L - S & n < 7 \\ L + S & n > 7 \end{cases}$	Symbol
1	↓							1/2	3	5/2	${}^2F_{5/2}$
2	↓	↓						1	5	4	3H_4
3	↓	↓	↓					3/2	6	9/2	${}^4I_{9/2}$
4	↓	↓	↓	↓				2	6	4	5I_4
5	↓	↓	↓	↓	↓			5/2	5	5/2	${}^6H_{5/2}$
6	↓	↓	↓	↓	↓	↓		3	3	0	7F_0
7	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	7/2	0	7/2	${}^8S_{7/2}$
8	↑↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	3	3	6	7F_6
9	↑↓	↑↓	↓	↓	↓	↓	↓	5/2	5	15/2	${}^6H_{15/2}$
10	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓	↓	↓	2	6	8	5I_8
11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓	↓	3/2	6	15/2	${}^4I_{15/2}$
12	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓	1	5	6	3H_6
13	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	1/2	3	7/2	${}^2F_{7/2}$
14	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	1S_0

2.5.6 Zeeman-Effekt und magnetisches Moment

Atome mit teilweise gefüllten Elektron-Schalen haben ein magnetisches Moment, an das das Magnetfeld koppeln kann. Dies wird durch den Hamilton-Operator

$$\hat{H}_Z = \frac{e}{2mc}(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)B_z = \frac{e}{2mc}(\hat{J}_z + \hat{S}_z)B_z \quad (2.345)$$

beschrieben. Die Multipllett-Zustände des Atoms sind Eigenzustände des Gesamtdrehimpulses $\hat{\vec{J}} : |NLSJM\rangle$. Daher können wir den Erwartungswert $\langle \hat{S}_z \rangle$ nicht so einfach wie $\langle \hat{J}_z \rangle = M$ ausdrücken. Es zeigt sich jedoch, dass $\langle \hat{S}_z \rangle \propto \langle \hat{J}_z \rangle$ ist. Dies ergibt sich aus folgenden Beziehungen:

$$\hat{\vec{S}}(\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}}) - (\hat{\vec{L}} \cdot \hat{\vec{S}})\hat{\vec{S}} = -i\hbar \hat{\vec{S}} \times \hat{\vec{L}} \quad (2.346)$$

wobei wir verwendet haben, dass $\widehat{\vec{S}} \times \widehat{\vec{S}} = i\hbar \widehat{\vec{S}}$. Durch das Vektorprodukt mit $\widehat{\vec{J}}$ erhalten wir

$$\begin{aligned} \widehat{\vec{S}} \times \widehat{\vec{J}} (\widehat{\vec{L}} \cdot \widehat{\vec{S}}) - (\widehat{\vec{L}} \cdot \widehat{\vec{S}}) \widehat{\vec{S}} \times \widehat{\vec{J}} &= -i\hbar (\widehat{\vec{S}} \times \widehat{\vec{L}}) \times \widehat{\vec{J}} \\ &= -i\hbar \{ \widehat{\vec{L}} (\widehat{\vec{S}} \cdot \widehat{\vec{J}}) - \widehat{\vec{S}} (\widehat{\vec{L}} \cdot \widehat{\vec{J}}) \} = i\hbar \{ -\widehat{\vec{J}} (\widehat{\vec{S}} \cdot \widehat{\vec{J}}) + \widehat{\vec{S}} \widehat{\vec{J}}^2 \}. \end{aligned} \quad (2.347)$$

Da $|NLSJM\rangle$ ein Eigenzustand von $\widehat{\vec{L}} \cdot \widehat{\vec{S}}$ ist, muss der Erwartungswert von (2.347) verschwinden, so dass folgt

$$\langle \widehat{\vec{S}} \widehat{\vec{J}}^2 \rangle = \langle \widehat{\vec{J}} (\widehat{\vec{S}} \cdot \widehat{\vec{J}}) \rangle. \quad (2.348)$$

Daraus können wir herleiten, dass

$$\langle \widehat{S}_z \rangle = \langle \widehat{J}_z \rangle \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (2.349)$$

denn

$$\widehat{\vec{S}} \cdot \widehat{\vec{J}} = \frac{1}{2} (\widehat{\vec{J}}^2 + \widehat{\vec{S}}^2 - \widehat{\vec{L}}^2). \quad (2.350)$$

Somit ist die Zeeman-Energie

$$E_Z = \mu_B g_J M B_z, \quad (2.351)$$

mit dem Landé-Faktor

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.352)$$

Damit folgt auch, dass das magnetische Moment eines Atoms mit Gesamtdrehimpuls $\widehat{\vec{J}}$ ausgedrückt wird als

$$\widehat{\vec{\mu}} = \frac{\mu_B}{\hbar} g_J \widehat{\vec{J}}. \quad (2.353)$$

Zum Beispiel hat Stickstoff ein magnetisches Moment der Grösse $\mu = 3\mu_B$ und Samarium $\mu = 0$.

Beachte, dass für leichte Atome und starke Felder die Zeeman-Energie die Feinstruktur-Aufspaltung überschreiten kann. Dann können wir $\widehat{\vec{L}}$ und $\widehat{\vec{S}}$ wieder als unabhängig betrachten. In diesem Grenzfall sind S, S_z, L, L_z und J_z Konstanten der Bewegung, nicht jedoch der Gesamtdrehimpuls J :

$$E_Z = \mu_B B_z (M_L + 2M_S) + A M_L M_S. \quad (2.354)$$

Dies wird auch *Paschen-Back-Effekt* genannt.

2.6 Moleküle und chemische Bindungen

Moleküle, bestehend aus mehreren Atomen, sind Konglomerate von Kernen und Elektronen. Die Stabilität dieser Gebilde führt unweigerlich auf die Diskussion der chemischen Bindungen, die auf quantenmechanischen Prinzipien aufbauen. Wir unterscheiden zwei wesentliche Typen von solchen Bindungen, *heteropolare* und die *homöopolare* Bindungen.

Heteropolare Bindungen kommen zustande, wenn zwei verschiedene Atome zusammenkommen, wobei das eine dem anderen ein oder mehrere Elektronen überträgt. Damit besitzen wir ein positiv und ein negativ geladenes Ion, die sich gegenseitig elektrostatisch anziehen. Man spricht dann auch von ionischen Bindungen oder, im Falle von Festkörpern, von einem Ionengitter. Kochsalz NaCl ist ein typischer Fall einer Ionenverbindung, wobei Na ein Elektron an Cl abgibt, so dass Na^+ und Cl^- sich anziehen. Dieser Vorgang kann nur innerhalb der quantenmechanischen Beschreibung der Atome verstanden werden. Na hat ein $3s$ -Elektron in der äussersten Schale, während Cl 5 $3p$ -Elektronen besitzt. Dadurch, dass ein Elektron von Na an Cl übergeht, besitzen beide Atome nur komplett gefüllte Schalen. Im Endeffekt können wir diese Ionen näherungsweise als wechselwirkende geladene Teilchen ansehen, die einen gebundenen Zustand annehmen.

Homöopolare Bindungen basieren auf dem Prinzip der geteilten Elektronen. Dazu gehören alle diatomischen Verbindungen aus gleichen Atomen, wie etwa das Wasserstoffmolekül H_2 , das uns im Folgenden beschäftigen wird. Die Beschreibung der homöopolaren Moleküle ist um einiges komplexer als die der Atome, da sie die Dynamik der Kerne und der Elektronen beinhaltet, wobei sehr viel weniger Symmetrien als bei Atomen vorliegen. Während wir bei der Diskussion der Atome uns auf die Elektronen konzentriert und den Kern nur als Potentialquelle betrachtet haben, ist das Problem der Moleküle ein echtes Vielteilchenproblem mit *verschiedenen Teilchensorten*. Es zeigt sich jedoch, dass wir die Dynamik der Kerne und der Elektronen separieren dürfen, da diese sehr unterschiedliche Massen haben.

2.6.1 Separation der Energieskalen

Wir wollen einige einfache Abschätzungen machen, um die Separierung der beiden Energieskalen für Kerne und Elektronen aufzuzeigen. Der ausschlaggebende Punkt liegt im grossen Unterschied der Masse von Elektronen und Kernen, m bzw. M :

$$\frac{m}{M} \approx 10^{-3} - 10^{-5}. \quad (2.355)$$

Damit lassen sich die Bewegung der Elektronen und Kerne unabhängig voneinander betrachten. Die Elektronen bewegen sich so schnell, dass die sich langsam verändernden Kernkonfigurationen von ihnen als quasistatisch empfunden werden. Andererseits wird die Wechselwirkung der Kerne und ihre Dynamik durch stationäre Elektronenzustände bestimmt (adiabatische Anpassung der Elektronen).

Vergleichen wir einige Energien für ein diatomisches Molekül aus zwei identischen Atomen. Das Molekül hat die charakteristische Ausdehnung R (\sim Abstand der Kerne). Die typische Elektronenenergie

$$E_e \sim \frac{p^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2mR^2} \quad (2.356)$$

ergibt sich aus der Unschärferelation. Die Kernbewegungen des Moleküls beinhalten Translationen, Vibrationen und Rotationen. Relevant sind für den Vergleich nur die

letzten beiden. Die Vibration kann als Bewegung in einem harmonischen Potential aufgefasst werden (Federmodell des Moleküls). Die potentielle Energie $M\omega^2 r^2/2$ (r : Auslenkung vom Gleichgewichtsabstand R) hängt mit E_e zusammen. Eine Auslenkung des Moleküls um R würde einer Energie vergleichbar mit E_e entsprechen. Daher können wir ω abschätzen durch:

$$M\omega^2 R^2 \sim \frac{\hbar^2}{mR^2} \Rightarrow E_{vib} = \hbar\omega \sim \frac{\hbar^2}{\sqrt{Mm}R^2} \sim \sqrt{\frac{m}{M}} E_e. \quad (2.357)$$

Die Energie der Vibration führt auf

$$\frac{P^2}{2M} = \frac{\hbar\omega}{2} \Rightarrow v_K = \frac{P}{M} \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{3/4} v_e, \quad (2.358)$$

die Kerngeschwindigkeit, die viel kleiner ist als die Elektronengeschwindigkeit. Auch die charakteristische Auslenkung der Molekülschwingungen,

$$\delta R = \left(\frac{\hbar}{M\omega}\right)^{1/2} \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4} R, \quad (2.359)$$

ist viel kleiner als die Moleküldimension R .

Die Rotationsenergie wird vom Trägheitsmoment $I = MR^2$ bestimmt,

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} \sim \frac{\hbar^2}{MR^2} \sim \frac{m}{M} E_e, \quad (2.360)$$

und ist auch viel kleiner als E_e . Wir finden die Hierarchie

$$E_e \gg E_{vib} \gg E_{rot}, \quad (2.361)$$

die wir im letzten Abschnitt noch einmal etwas detaillierter betrachten werden.

2.6.2 Born-Oppenheimer-Näherung

Wir wollen nun die adiabatische Formulierung von Born und Oppenheimer betrachten. Die Schrödinger-Gleichung für unser Vielteilchenproblem hat die Form

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \vec{\nabla}_{\vec{R}_j}^2 + V \right\} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.362)$$

Dabei bezeichnet $V = V_{ee} + V_{eK} + V_{KK}$ die Coulombpotentiale zwischen Elektronen, zwischen Elektronen und Kernen, und zwischen Kernen. Zur Vereinfachung der Notation verwenden wir \vec{r} für $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ und \vec{R} für $(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$, die Elektron- bzw. Kernkoordinaten. Nun führen wir den Ansatz

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = u_{\vec{R}}(\vec{r})w(\vec{R}) \quad (2.363)$$

ein, wobei $u_{\vec{R}}(\vec{r})$ die Lösung der Gleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 + V \right\} u_{\vec{R}}(\vec{r}) = U(\vec{R})u_{\vec{R}}(\vec{r}) \quad (2.364)$$

für gegebene Kernkonfiguration \vec{R} ist. Dies ist das elektronische Problem, wobei $U(\vec{R})$ den Eigenwert der Lösungen darstellt. Wir nehmen an, dass sowohl $u_{\vec{R}}(\vec{r})$ als auch $U(\vec{R})$ eine stetige Abhängigkeit von \vec{R} haben. Dann können wir die Schrödingergleichung (2.362) neu schreiben als

$$\left\{ -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \vec{\nabla}_{\vec{R}_j}^2 + U(\vec{R}) - E \right\} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0 \quad (2.365)$$

oder

$$\begin{aligned} u_{\vec{R}}(\vec{r}) \left\{ -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \vec{\nabla}_{\vec{R}_j}^2 + U(\vec{R}) - E \right\} w(\vec{R}) \\ = \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \left\{ w(\vec{R}) \vec{\nabla}_{\vec{R}_j}^2 u_{\vec{R}}(\vec{r}) + 2(\vec{\nabla}_{\vec{R}_j} w(\vec{R})) \cdot (\vec{\nabla}_{\vec{R}_j} u_{\vec{R}}(\vec{r})) \right\}. \end{aligned} \quad (2.366)$$

Wir multiplizieren die Gleichung mit $u_{\vec{R}}(\vec{r})^*$ und integrieren über alle Elektronenkoordinaten \vec{r} . Der resultierende Term auf der rechten Seite der Gleichung ist sehr viel kleiner als die linke Seite. Zunächst gilt

$$\int d^3r u_{\vec{R}}(\vec{r})^* \vec{\nabla}_{\vec{R}_j} u_{\vec{R}}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{\nabla}_{\vec{R}_j} \int d^3r |u_{\vec{R}}(\vec{r})|^2 = 0, \quad (2.367)$$

da die Wellenfunktion des gebundenen Zustandes reell gewählt werden kann und unabhängig von \vec{R} normiert ist. Ferner findet man

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \int d^3r u_{\vec{R}}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_{\vec{R}_j}^2 u_{\vec{R}}(\vec{r}) \sim -\frac{\hbar^2}{2MR^2} \int d^3r |u_{\vec{R}}(\vec{r})|^2 = -\frac{m}{M} E_e \ll E_e. \quad (2.368)$$

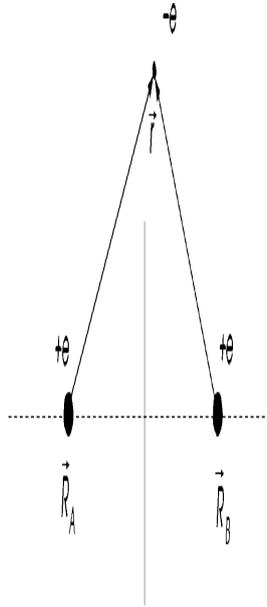
Damit dürfen wir die Terme der rechten Seite vernachlässigen und erhalten die Gleichung für die Kerndynamik:

$$\left\{ -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \vec{\nabla}_{\vec{R}_j}^2 + U(\vec{R}) \right\} w(\vec{R}) = E w(\vec{R}). \quad (2.369)$$

Beachte, dass der Born-Oppenheimer-Ansatz (2.363) nicht berücksichtigt, dass durch die Kernbewegung Matrixelemente zu anderen elektronischen Zuständen auftauchen. Diese können auch abgeschätzt werden und sind um einen Faktor $(m/M)^{1/2}$ unterdrückt, so dass wir auch diese vernachlässigen können.

2.6.3 Das H_2^+ -Ion

Wir wollen nun das wohl einfachste Beispiel betrachten: zwei Protonen und ein Elektron, d.h. das H_2^+ -Ion. Es gibt als Symmetrie den Spiegelungspunkt in der Mitte der Verbindungsachse der beiden Protonen an den Positionen \vec{R}_A und \vec{R}_B .



Der Hamilton-Operator ohne die kinetische Energie der Protonen hat die Form

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} + \frac{e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \quad (2.370)$$

Wir gehen nun das Problem variationell an, indem wir für die Elektronenwellenfunktion die Superposition zweier 1s Wasserstoff-Zustände annehmen:

$$u_{\vec{R}}(\vec{r}) = a\phi_A(\vec{r}) + b\phi_B(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad \phi_{A,B}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-|\vec{r} - \vec{R}_{A,B}|/a_0}, \quad (2.371)$$

wobei $\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$. Wegen der Spiegelsymmetrie können wir Zustände mit gerader oder ungerader Parität bezüglich der Spiegelung unterscheiden:

$$u_{\vec{R}\pm}(\vec{r}) = C_{\pm} \{ \phi_A(\vec{r}) \pm \phi_B(\vec{r}) \} \quad (2.372)$$

Die Normierung liefert

$$C_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S(R))}} \quad \text{mit} \quad S(R) = \int d^3r \phi_A(\vec{r})^* \phi_B(\vec{r}) = \left\{ 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2} \right\} e^{-R/a_0}, \quad (2.373)$$

wobei $R = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$. Wir berechnen nun die variationelle Energie

$$\epsilon_{\pm}(R) = \langle \pm | \hat{H} | \pm \rangle = \frac{\langle A | \hat{H} | A \rangle + \langle B | \hat{H} | B \rangle \pm 2 \langle A | \hat{H} | B \rangle}{2(1 \pm S)} = \frac{\langle A | \hat{H} | A \rangle \pm \langle A | \hat{H} | B \rangle}{1 \pm S}. \quad (2.374)$$

Die Matixelemente sind gegeben durch

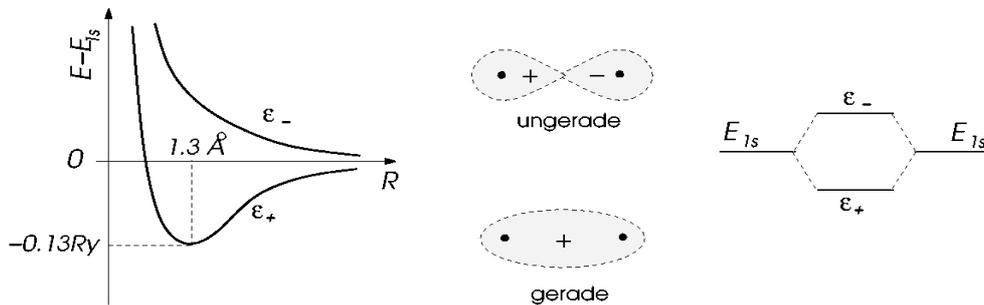
$$\begin{aligned}
\langle A | \hat{H} | A \rangle &= \int d^3r \phi_A(\vec{r})^* \hat{H} \phi_A(\vec{r}) = E_0 + \frac{e^2}{R} - \int d^3r |\phi_A(\vec{r})|^2 \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} \\
&= E_0 + \frac{e^2}{R} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-2R/a_0}
\end{aligned}
\tag{2.375}$$

und

$$\begin{aligned}
\langle A | \hat{H} | B \rangle &= \int d^3r \phi_A(\vec{r})^* \hat{H} \phi_B(\vec{r}) = \left(E_0 + \frac{e^2}{R}\right) S - \int d^3r \phi_A(\vec{r})^* \phi_B(\vec{r}) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} \\
&= \left(E_0 + \frac{e^2}{R}\right) S - \frac{e^2}{a_0} \left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-R/a_0},
\end{aligned}
\tag{2.376}$$

wobei $E_0 = -1Ry$ die Bindungsenergie des Elektrons im isolierten Wasserstoff-Atom ist.

Die Variationsenergie verhält sich korrekt für den Grenzfall $R \rightarrow \infty$, denn $\epsilon_{\pm} \rightarrow E_0$. Hingegen ergibt sich für $R \rightarrow 0$ $\epsilon_+ - e^2/R \rightarrow -3Ry$ und nicht $-4Ry$, wie für das He^+ -Ion nötig wäre.



Der Zustand gerader Parität hat ein Minimum bei $R_{min} = 1.3 \text{ \AA}$ mit $\epsilon_+ = -0.13Ry$. Der korrekte Wert ist $R_{min} = 1.06 \text{ \AA}$ und $\epsilon_+ = -1.21Ry$. Für den Zustand ungerader Parität existiert kein Minimum. Am stabilsten ist daher ein gebundener Zustand mit den beiden Kernen auf der Distanz R_{min} , die von einem Elektron umkreist und zusammengehalten werden. Worin liegt der Energiegewinn für das Elektron? Es wird von zwei Kernen angezogen und kann kinetische Energie gewinnen, indem es einen weiteren Bereich der Bewegung hat. Um jedoch davon zu profitieren, dürfen die Kerne nicht zu weit von einander entfernt sein. Dieser Energiegewinn muss mit der abstossenden Coulombwechselwirkung aufgewogen werden.

2.6.4 Das Wasserstoff-Molekül H_2

Nun betrachten wir 2 Protonen und 2 Elektronen. Der Hamilton-Operator hat die Form

$$\hat{H} = \sum_{i=1,2} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_B|} \right\} + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}
\tag{2.377}$$

Die Elektronen-Wellenfunktion muss antisymmetrisch sein. Es gibt zwei wichtige Ansätze für diese Wellenfunktion:

Hund-Mullikan-Molekülorbital-Ansatz: Dieser Ansatz entspricht im wesentlichen zwei Elektronen im u_+ -Zustand des H_2^+ -Ions. Dies erfordert, dass die Spinkonfiguration ein Singulett ist.

$$\begin{aligned}
 u_{HM}(1, 2) &= u_{\bar{R}+}(\vec{r}_1)u_{\bar{R}+}(\vec{r}_2)\chi_0(s_1, s_2) \\
 &= \frac{1}{2(1+S)}\{\phi_A(\vec{r}_1) + \phi_B(\vec{r}_1)\}\{\phi_A(\vec{r}_2) + \phi_B(\vec{r}_2)\}\chi_0(s_1, s_2) \\
 &= \frac{\chi_0(s_1, s_2)}{2(1+S)} \left[\underbrace{\{\phi_A(\vec{r}_1)\phi_A(\vec{r}_2) + \phi_B(\vec{r}_1)\phi_B(\vec{r}_2)\}}_{\text{Term 1}} \right. \\
 &\quad \left. + \underbrace{\{\phi_A(\vec{r}_1)\phi_B(\vec{r}_2) + \phi_A(\vec{r}_2)\phi_B(\vec{r}_1)\}}_{\text{Term 2}} \right] \quad (2.378)
 \end{aligned}$$

Dabei entspricht der Term 1 der Situation, in der beide Elektronen mit demselben Atom assoziiert sind, während im Term 2 die Elektronen je einem Atom zugehören. Eigentlich sollte für $R \rightarrow \infty$ nur Term 2 vorhanden sein, da $H+H$ energetisch günstiger ist als $H^+ + H^-$. Dies ist also ein Nachteil dieses Ansatzes. Auch für $R \rightarrow 0$ hat der Ansatz kein optimales Verhalten, die Wellenfunktionen entsprechen zwei 1s-Wasserstoffanstelle von 1s-Helium-Wellenfunktionen.

Heitler-London-Ansatz: Ein Ansatz, der wenigstens den Limes $R \rightarrow \infty$ verbessert, hat folgende Form:

$$u_s(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [\phi_A(\vec{r}_1)\phi_B(\vec{r}_2) + \phi_B(\vec{r}_1)\phi_A(\vec{r}_2)] \chi_s(s_1, s_2) \quad (2.379)$$

für die Singulett- und

$$u_t(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} [\phi_A(\vec{r}_1)\phi_B(\vec{r}_2) - \phi_B(\vec{r}_1)\phi_A(\vec{r}_2)] \chi_t(s_1, s_2) \quad (2.380)$$

für die Triplett-Konfiguration. Im ersten Fall ist der orbitale Teil gerade und im zweiten ungerade. Wir berechnen nun für diesen Ansatz die variationelle Energie:

$$\epsilon_{\pm}(R) = \frac{\langle AB | \hat{H} | AB \rangle \pm \langle BA | \hat{H} | AB \rangle}{1 \pm S^2} \quad (2.381)$$

Die Matrixelemente sind gegeben durch

$$\langle AB | \hat{H} | AB \rangle = \int d^3r_1 d^3r_2 \phi_A(\vec{r}_1)^* \phi_B(\vec{r}_2)^* \hat{H} \phi_A(\vec{r}_1) \phi_B(\vec{r}_2)$$

$$= 2E_0 + \frac{e^2}{R} + V_c(R), \quad (2.382)$$

$$\begin{aligned} \langle BA | \hat{H} | AB \rangle &= \int d^3r_1 d^3r_2 \phi_B(\vec{r}_1)^* \phi_A(\vec{r}_2)^* \hat{H} \phi_A(\vec{r}_1) \phi_B(\vec{r}_2) \\ &= S^2 \left(2E_0 + \frac{e^2}{R} \right) + V_{ex}(R), \end{aligned} \quad (2.383)$$

wobei die direkte Wechselwirkung durch

$$V_c(R) = \int d^3r_1 d^3r_2 |\phi_A(\vec{r}_1)|^2 |\phi_B(\vec{r}_2)|^2 \left\{ \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_B|} \right\} \quad (2.384)$$

und die Austauschwechselwirkung durch

$$\begin{aligned} V_{ex}(R) &= \int d^3r_1 d^3r_2 \phi_B(\vec{r}_1)^* \phi_A(\vec{r}_2)^* \phi_A(\vec{r}_1) \phi_B(\vec{r}_2) \\ &\quad \times \left\{ \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_B|} \right\} \end{aligned} \quad (2.385)$$

definiert wird. Die Energie ist folglich

$$\epsilon_{\pm} = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + \frac{V_c(R) \pm V_{ex}(R)}{1 \pm S^2}. \quad (2.386)$$

Es gibt ein Minimum für ϵ_+ bei $R_{min} = 0.78\text{\AA}$ mit $\epsilon_+ = -2.2Ry$. Verglichen mit den exakten Werten $R_{min} = 0.74\text{\AA}$ und $\epsilon = -2.35Ry$, also nicht so schlecht, allerdings entspricht die Energiedifferenz von $0.15 Ry$ in Temperatur ausgedrückt ca. $20000 K$.

Symmetrie der Molekül-Zustände: Obwohl die Molekülorbital-Näherung in den Grenzbereichen versagt, ist sie nicht so schlecht für $R \approx 1.5a_0$, also im relevanten Bereich des Kernabstandes. Sie hat zudem den Vorteil, dass sie mehrere Varianten für elektronische Orbitale zulässt. Wir untersuchen hier die möglichen Kombinationen, wobei wir eine Klassifizierung der Zustände nach ihren Symmetrien vornehmen. Analog zu den Atomen führen wir für die Zustände diatomischer Moleküle die folgende Notation ein:

$${}^{2S+1}\Lambda_p \quad (2.387)$$

$2S + 1$ entspricht der Entartung des Spins. Die orbitale Symmetrie wird durch Λ definiert, d.h. die Rotationssymmetrie um die Verbindungsachse zwischen den beiden Kernen. Die Verbindungsachse wird als Rotationsachse verwendet und führt auf Quantenzahlen $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Diese werden durch die Symbole $\Lambda = \Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ analog zu s, p, d, \dots für die Kugelsymmetrie bezeichnet. Die Parität p bezüglich des Spiegelungspunktes zwischen den beiden Kernen ist entweder gerade (g) oder ungerade (u).

Damit können wir nun für die atomare $1s$ -Schale die verschiedenen Molekül-Zustände für zwei Elektronen katalogisieren:

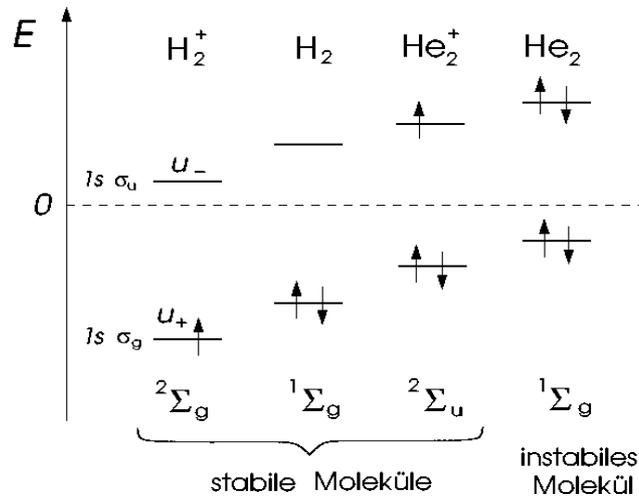
Symmetrie	Zustand
${}^1\Sigma_{g+}$	$u_{R+}(\vec{r}_1)u_{R+}(\vec{r}_2)\chi_s$
${}^1\Sigma_{g-}$	$u_{R-}(\vec{r}_1)u_{R-}(\vec{r}_2)\chi_s$
${}^3\Sigma_u$	$\{u_{R+}(\vec{r}_1)u_{R-}(\vec{r}_2) - u_{R-}(\vec{r}_1)u_{R+}(\vec{r}_2)\}\chi_t$
${}^1\Sigma_u$	$\{u_{R+}(\vec{r}_1)u_{R-}(\vec{r}_2) + u_{R-}(\vec{r}_1)u_{R+}(\vec{r}_2)\}\chi_s$

Wir können nun unter diesen 6 Zuständen nach dem energetisch günstigsten suchen, wobei wir wieder das Variationsprinzip anwenden. Zustände gleicher Symmetrie dürfen dabei überlagert werden. Daher betrachten wir auch die Kombination der Zustände $|\pm\rangle$ von ${}^1\Sigma_{g\pm}$:

$$|\psi\rangle = a_+|+\rangle + a_-|-\rangle, \quad (2.388)$$

wobei die Koeffizienten a_{\pm} einen weiteren Variationsfreiheitsgrad bedeuten. Tatsächlich ergibt diese Kombination den energetisch günstigsten Zustand (${}^1\Sigma_g$), der im Vergleich zum Heitler-London-Zustand ($E_{HL} = -2.226Ry$) eine leicht tiefere Energie hat, $E_{{}^1\Sigma_g} = -2.229Ry$ mit $a_- = 0.12a_+$. Die Verbesserung ist klein verglichen mit der exakten Energie $E = -2.35Ry$.

Die hier beschriebene chemische Bindung für homöopolare Moleküle ist eine sogenannte *kovalente Bindung* und ist möglich zwischen Atomen mit teilweise gefüllten Schalen. Für He ist die $1s$ -Schale komplett. Wenn wir die Molekülorbitale sukzessive auffüllen, können wir wegen des Pauli-Prinzips nur zwei Elektronen im energetisch günstigsten Orbital unterbringen. Die anderen beiden müssten das nächst höhere Orbital besetzen, was ${}^3\Sigma_u$ in unserer Liste entspricht. Dies führt jedoch zu einem Energieverlust, so dass das He_2 -Molekül nicht existiert. Beachte jedoch, dass wenn wir ein Elektron entfernen, das resultierende Molekül He_2^+ stabil ist, da sich nur ein Elektron im ungünstigen Molekülorbital befindet. Die Symmetrie des Moleküls entspricht ${}^2\Sigma_u$, da das dritte Elektron einen Spin $S = 1/2$ mitbringt und ein Orbital ungerader Parität besetzt.⁵



2.6.5 Strukturen kovalenter Molekülbindungen

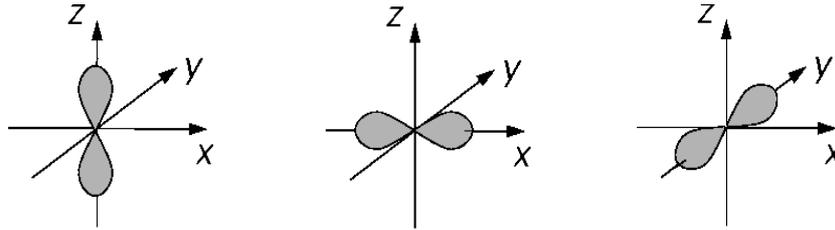
Wir haben uns bisher mit den einfachsten der Moleküle beschäftigt, den diatomischen mit einer einfach besetzten $1s$ -Schale. Für teilweise gefüllte p - oder d -Schalen gibt es

⁵Es bleibt noch zu erwähnen, dass wir hier immer die Van der Waals-Wechselwirkung ignoriert haben. Diese ist relevant für Abstände, die wesentlich grösser sind als diejenigen der kovalenten Bindungen. Es bleibt zu erwähnen, dass die Van der Waals-Wechselwirkung für die He-Atome eine gewisse Rolle spielt, ohne jedoch zu Molekülen zu führen. Diese Wechselwirkung ist jedoch mitverantwortlich dafür, dass sich die fermionischen ${}^3\text{He}$ -Atome zu sogenannte Cooperpaaren binden und unterhalb von $T = 2mK$ eine Supraflüssigkeit bilden.

eine grössere Vielfalt der Molekülorbitale. Damit wird es auch wichtig, die Einelektron-Zustände des Moleküls analog zu den Zuständen im Atom nach ihren Symmetrien (Quantenzahlen) zu charakterisieren.

Zur Verallgemeinerung der kovalenten Bindung betrachten wir hier den Fall teilweise gefüllter p -Schalen. Die p -Zustände der beiden Atome werden nach den Ausrichtungen ihrer Wellenfunktion bezeichnet ($|l, m\rangle$):

$$|1, 0\rangle = |p_z\rangle \quad \text{und} \quad |1, \pm 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|p_x\rangle \pm i|p_y\rangle) \quad (2.389)$$

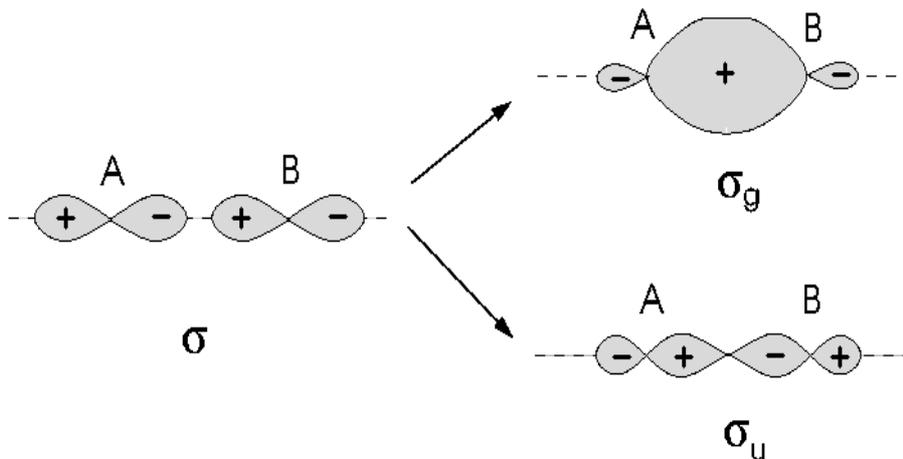


Wir klassifizieren die Molekülorbitale wieder bezüglich ihrer Rotationssymmetrie um die Verbindungsachse des diatomischen Moleküls und bezüglich der Parität unter Inversion am Schwerpunkt des Moleküls. Die Rotationssymmetrie ergibt sich aus der Quantenzahl des Drehimpulses $m_l \rightarrow \lambda$ um die Verbindungsachse. Analog zu den Atomen mit s -, p -, d - und f -Orbitalen unterscheiden wir hier $\lambda = \sigma$ -, π -, δ -Bindungen für $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Wir verwenden nun die Notation $n\lambda_p$ ($n\lambda$: Index für das beteiligte Atomorbital, z.B. $1s, 2p, \dots$; p : Parität bezüglich des Spiegelungspunktes auf der Verbindungsachse).

σ -Bindungen: Bereits im H_2^+ - und H_2 -Molekül finden wir σ -Bindungen, beschrieben durch die Einteilchenwellenfunktion $u_{\bar{R}\pm}(\vec{r})$. Diese werden bezeichnet als

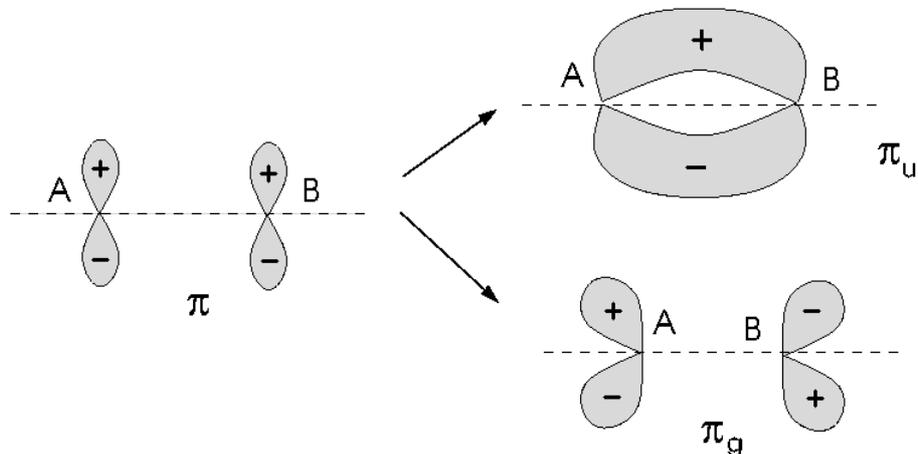
$$u_{\bar{R}+}(\vec{r}) \rightarrow 1s\sigma_g \quad \text{bzw.} \quad u_{\bar{R}-}(\vec{r}) \rightarrow 1s\sigma_u. \quad (2.390)$$

Auch die Bindungen aus atomaren p -Orbitalen können σ -Charakter haben, wenn die beiden p -Wellenfunktionen aufeinander zuzeigen.



Diese Bindung ist auch vollständig rotationssymmetrisch um die Bindungsachse ($m_l = 0 \rightarrow \sigma$).

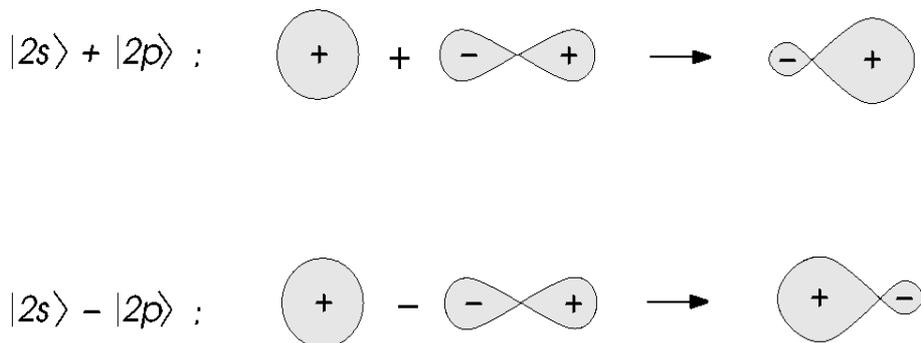
π -Bindungen: Dieser Typ von Bindung lässt sich nicht aus atomaren s -Orbitalen erhalten. Im Falle von p -Orbitalen liegen diese parallel und zeigen nicht aufeinander zu.



Diese Bindung entspricht der Rotationssymmetrie $m_l = 1$ um die Bindungsachse ($m_l = 1 \rightarrow \pi$). p -Orbitale, die senkrecht aufeinander stehen, können keine kovalente Bindung erzeugen, da ihre Wellenfunktionen orthogonal sind (keine Matrixelemente).

Der Molekülzustand ergibt sich nun aus der Besetzung dieser Orbitale. Ähnlich wie bei Atomen finden wir bei diatomischen Molekülen das Bild von Schalen wieder, die durch Elektronen sukzessive aufgefüllt werden können. In welcher Sequenz die Molekülorbitale gefüllt werden, ist nicht so einfach ersichtlich, da auch die Coulombabstossung der Elektronen berücksichtigt werden muss.

Hybridisierung: Betrachten wir als Beispiel die Situation, dass die $|2s\rangle$ und $|2p\rangle$ im Atom nur einen geringen Energieunterschied haben. Beide können eine σ -Bindung bilden. Daher ist es aus Symmetriegründen möglich, die beiden zu überlagern, um eine stärkere (gerichtete) Bindung zu erhalten. Eine solche Überlagerung entspricht zum Beispiel:



Damit kann sich in einer σ -Bindung ein grösserer Überlapp zwischen den Elektronenwellenfunktionen beider Atome ergeben.

Elektronenzustände in den diatomischen Molekülen: Wir verwenden nun dies für die Analyse der relevanten Molekülorbitale des C_2 -Moleküls. Kohlenstoff hat die atomare

Schalenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$. Dabei liegt die gefüllte $1s$ -Schale energetisch tief genug, um irrelevant für die Bindung zu sein. Nichtsdestoweniger lassen sich diese als gerade und ungerade σ -Bindungen $1s\sigma_g$ bzw. $1s\sigma_u$ klassifizieren, die je mit zwei Elektronen belegt sind. Wir charakterisieren nun die Zustände der verbleibenden 8 Elektronen in C_2 (Verbindungsachse $\parallel z$):

Elektronzahl	Molekülorbital	Elektronenzustand
2	$2s\sigma_g$	$\{ A, 2s\rangle + c A, 2p_z\rangle\} + \{ B, 2s\rangle - c B, 2p_z\rangle\}$
2	$2s\sigma_u$	$\{ A, 2s\rangle + c A, 2p_z\rangle\} - \{ B, 2s\rangle - c B, 2p_z\rangle\}$
4	$2p\pi_u$	$ A, 2p_x\rangle + B, 2p_x\rangle, A, 2p_y\rangle + B, 2p_y\rangle$

wobei im Symbol $2s\sigma_p$ $2s$ als der dominante Charakter des atomaren Orbitals gekennzeichnet wird, obwohl eine Hybridisierung mit $2p$ stattfindet. Die $\sigma_{g,u}$ -Orbitale werden durch die $2s$ -Atomzustände dominiert mit einer Hybridisierung der $2p_z$ -Atomorbitale zur Verstärkung der σ -Bindung. Keine Hybridisierung findet für das π_u -Orbital statt.⁶ Interessant ist, dass für die $2p$ -Atomorbitale das π_u -Molekülorbital energetisch tiefer liegt als das σ_g -Molekülorbital. In der Gesamtsymmetrie ist das C_2 -Molekül vom Typ $^1\Sigma_g$.

Für N_2 ($1s^2 2s^2 2p^3$) ergibt sich analog folgende Sequenz der insgesamt 10 Elektronen in der zweiten Atomshale:

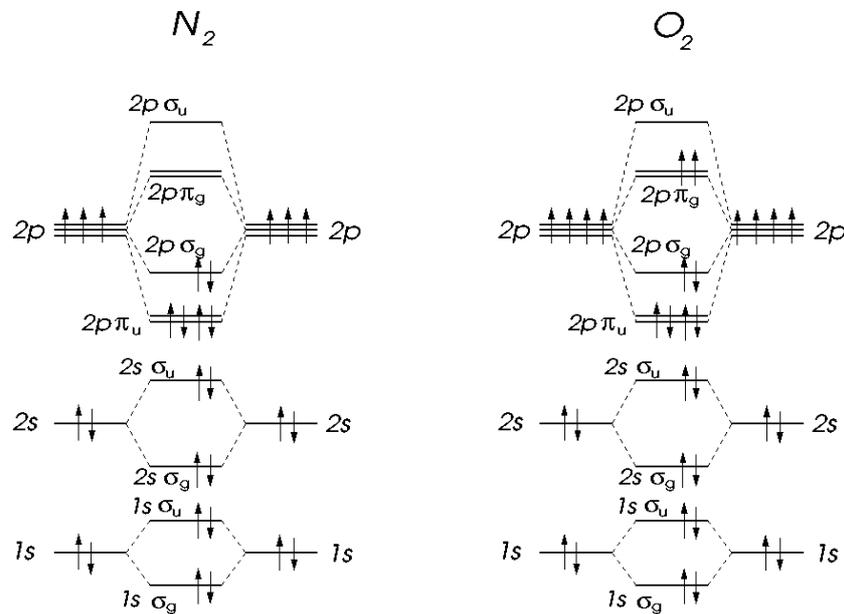
Elektronzahl	Bindungstyp	Bemerkung
2	$2s\sigma_g$	mehr $ 2s\rangle$ - als $ 2p_z\rangle$ -Anteil
2	$2s\sigma_u$	mehr $ 2s\rangle$ - als $ 2p_z\rangle$ -Anteil
4	$2p\pi_u$	$ 2p_x\rangle, 2p_y\rangle$
2	$2p\sigma_g$	mehr $ 2p\rangle$ - als $ 2s\rangle$ -Anteil

Hier wurde nun auch das σ_g -Orbital der $2p$ -Atomorbitale gefüllt. Dieses Molekülorbital basiert auf dem $2p_z$ -Orbital, das mit dem $2s$ -Orbital hybridisiert. Auch N_2 hat die Symmetrie $^1\Sigma_g$.

Alle Molekülorbitale in C_2 und N_2 sind komplett gefüllt. Die π -Bindungen können 4 Elektronen aufnehmen, da wir zwei p -Orbitale senkrecht zur Verbindungsachse haben.

Das O_2 -Molekül hat über die Konfigurationen von N_2 hinaus auch noch zwei Elektronen im π_g -Molekülorbital, das einem Antibonding-Zustand entspricht. Mit 2 Elektronen ist dieser Zustand aber nur halb gefüllt. Wie bei Atomen können wir nun die Hund'sche Regel anwenden. Wir finden, dass die Spins der beiden Elektronen in die Triplett-Konfiguration gehen, so dass die zwei p -Orbitale je einmal besetzt sind. Daher ist das O_2 -Molekül vom Typ $^3\Sigma_g$. Mit $S = 1$ hat O_2 ein magnetisches Moment und ist daher paramagnetisch. Beachte, dass auch B_2 mit $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$ eine halbgefüllte π_u -Schale der Molekülorbitale besitzt und sich daher analog im Triplett-Zustand befindet, d.h. $^3\Sigma_g$.

⁶Im Prinzip wäre eine Hybridisierung mit einem $3d$ -Orbital möglich. Diese liegen jedoch energetisch so hoch, dass sie vernachlässigbar sind.



Hier geben wir die Liste der stabilen diatomischen Moleküle mit ihrer Molekülorbitalbesetzung und der Symmetrie des Grundzustandes.

Molekül	$1s \sigma_g$	$1s \sigma_u$	$2s \sigma_g$	$2s \sigma_u$	$2p \pi_u$	$2p \sigma_g$	$2p \pi_g$	$2p \sigma_u$	Symmetrie $^{2S+1}\Lambda_p$
H_2^+	\uparrow								$^2\Sigma_g$
H_2	$\uparrow\downarrow$								$^1\Sigma_g$
He_2^+	$\uparrow\downarrow$	\uparrow							$^2\Sigma_u$
Li_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$						$^1\Sigma_g$
B_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$				$^3\Sigma_g$
C_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$				$^1\Sigma_g$
N_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$			$^1\Sigma_g$
O_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$		$^3\Sigma_g$
F_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$		$^3\Sigma_g$

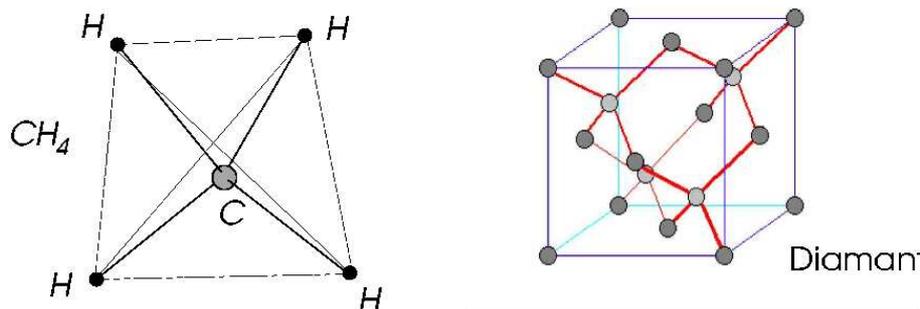
Beachte, dass das letzte Molekülorbital $2p\sigma_u$ bei Ne_2 zum Zuge kommen würde. Analog zu He ist dies jedoch ein Edelgas, das keine chemische Bindung eingeht. Der Energiegewinn ist zu gering, um die gefüllte Atomorbitalschale aufzugeben. Analog gibt es

auch kein Be_2 , bei dem die $2s$ -Schale gefüllt ist. Beryllium kommt zwar nicht als diatomisches Molekül vor, kann aber durchaus in komplexere chemische Verbindungen integriert werden.

Vielfalt der Kohlenstoff-Verbindungen: Kohlenstoff eignet sich aufgrund seiner Elektron-Konfiguration nicht nur für das diatomische Molekül, sondern kann sehr stabile Bindungsstrukturen im dreidimensionalen Raum (tetrahedral) und in der Ebene erzeugen. Die tetrahedrale Bindung wird ermöglicht durch folgende Hybridisierung:

$$\begin{aligned} |\chi_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4}}\{|2s\rangle + |2p_x\rangle + |2p_y\rangle + |2p_z\rangle\} && \text{ausgerichtet nach } [111] \\ |\chi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4}}\{|2s\rangle + |2p_x\rangle - |2p_y\rangle - |2p_z\rangle\} && \text{ausgerichtet nach } [1\bar{1}\bar{1}] \\ |\chi_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4}}\{|2s\rangle - |2p_x\rangle + |2p_y\rangle - |2p_z\rangle\} && \text{ausgerichtet nach } [\bar{1}1\bar{1}] \\ |\chi_4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4}}\{|2s\rangle - |2p_x\rangle - |2p_y\rangle + |2p_z\rangle\} && \text{ausgerichtet nach } [\bar{1}\bar{1}1] \end{aligned}$$

Mit diesen Orbitalen lässt sich die Struktur des Diamanten aufbauen, indem C-Atom entlang dieser vier Achsen miteinander verbunden werden. Aber auch Methan CH_4 hat die tetrahedrale Struktur, wobei je ein Wasserstoff-Atom an jedes "Bein" des Kohlenstoffs bindet. Diese sind vom σ_g -Typ.

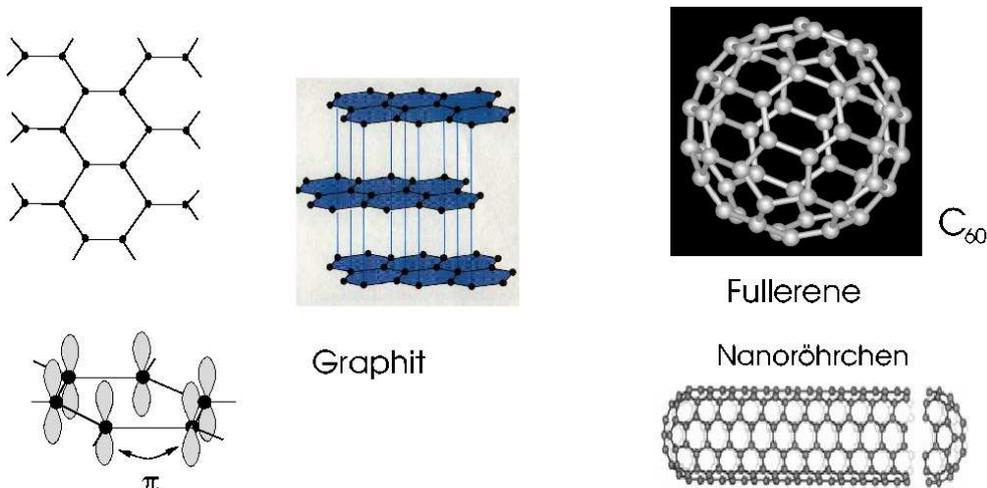


Der andere wichtige Typ ergibt drei hybridisierte Bindungsrichtungen in einer Ebene:

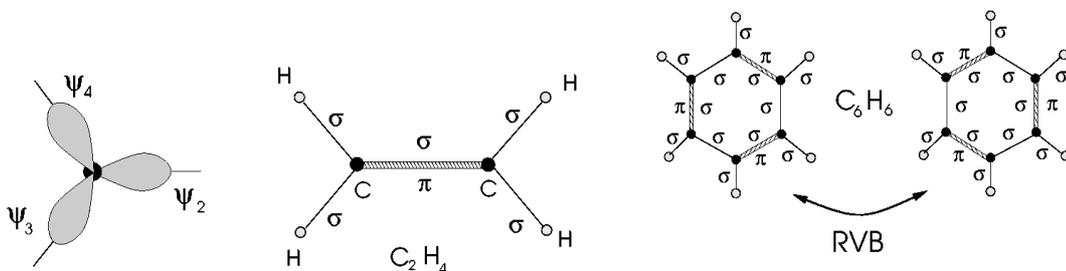
$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= |2p_z\rangle \\ |\psi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|2p_x\rangle \\ |\psi_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|2p_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|2p_y\rangle \\ |\psi_4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|2p_x\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|2p_y\rangle \end{aligned}$$

Die drei Orbitale $|\psi_{2,3,4}\rangle$ liegen in der Ebene und können σ -Bindungen eingehen, während $|\psi_1\rangle$ (unhybridisiert) aus der Ebene hinauszeigt und für π -Bindung verantwortlich ist. Aus diesen Orbital-Konfigurationen lässt sich Graphit aufbauen, ein Kohlenstoffgitter mit Bienenwaben-Struktur. Die π -Orbitale ergeben dabei ein semimetallisches Band anstelle einer kovalenten Bindung. Graphit ist auch die Grundlage für

die Fullereene, d.h. der Buckyball C_{60} (Fussball) und seine Verwandten oder die Nanoröhren (nanotubes). Die niederenergetischen elektronischen Eigenschaften werden in diesen Systemen durch die π -Elektronen dominiert.



Diese ebenen Bindungsformen sind aber auch wichtig für heteroatomare Moleküle wie Ethylen C_2H_4 oder Benzol C_6H_6 , in denen die π -Bindungen auch eine wichtige Rolle spielen. Im Falle des Benzols ist der Grundzustand eine Überlagerung von zwei Konfigurationen der kovalenten π -Bindungen, ein sogenannter resonating valence bond (RVB) Zustand.



2.6.6 Anregungsspektrum des diatomischen Moleküls

Wir betrachten nun zwei Arten von Molekülanregungen. Die eine bezieht sich auf elektronische Anregungen analog zu den Atomen. Die andere Form der Anregung ergibt sich aus der Kerndynamik. Beide werden hier für das H_2 -Molekül diskutiert.

Elektronische Anregungen: Im Grundzustand des H_2 -Moleküls befindet sich beide Elektronen im $1s \sigma_g$ -Zustand und bilden ein Spin-Singulett. Unter Einbezug der atomaren $2s$ - und $2p$ -Orbitale erhalten wir folgendes Spektrum für die niedrigsten Anregungen:

Zustand	Symmetrie	$1s \sigma_g$	$1s \sigma_u$	$2s \sigma_g$	$2p \pi_u$
Grundzustand	$^1\Sigma_g$	$\uparrow\downarrow$			
1. angeregter Zustand	$^1\Sigma_u$	\uparrow	\downarrow		
2. angeregter Zustand	$^3\Pi_u$	\uparrow			\uparrow
3. angeregter Zustand	$^3\Sigma_g$	\uparrow		\uparrow	
4. angeregter Zustand	$^1\Pi_u$	\uparrow			\downarrow
5. angeregter Zustand	$^1\Sigma_g$	\uparrow		\downarrow	

Beachte, dass der angeregte Zustand $^3\Sigma_u$ ($1s \sigma_g \uparrow; 1s \sigma_u \uparrow$) auf kein stabiles Molekül führt, da die Energie als Funktion von R kein Minimum hat (die dissoziierten Wasserstoff-Atome haben niedrigere Energie). Die Energien dieser Anregungen liegen ca. 1 - 1.5 Ry über der Grundzustandsenergie. Natürlich hat jeder angeregte Zustand eine andere Bindungslänge. Optische Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen sind analog zu denjenigen in Atomen dominiert durch den elektrischen Dipolübergang. Die Auswahlregel für Atome basiert auf den Drehimpulsquantenzahlen. Die analogen Auswahlregeln sind

$$\delta\Lambda = 0, \pm 1 \quad \text{und} \quad \text{Wechsel der Parität} \quad u \leftrightarrow g. \quad (2.391)$$

Erlaubt sind also zum Beispiel: $\Sigma_g \leftrightarrow \Sigma_u$, $\Sigma_g \leftrightarrow \Pi_u$ und $\Sigma_u \leftrightarrow \Pi_g$.

Dynamik der Kerne: Die wichtigen Komponenten der Kernbewegung sind die Vibration und die Rotation. Der Hamilton-Operator der beiden Kerne hat analog zu (2.369) die Form

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\tilde{M}} \nabla_{\vec{R}}^2 + U_n(\vec{R}) \right] w_{n\tilde{n}}(\vec{R}) = E_{n\tilde{n}} w_{n\tilde{n}}(\vec{R}) \quad (2.392)$$

wobei $U_n(R)$ die Kern-Kern-Coulomb-Abstoßung und die Energie des n -ten elektronischen Molekülzustandes enthält und \tilde{n} die Quantenzahlen der stationären Quantenzustände der Kernkonfiguration bezeichnet. Wir haben die Translationsbewegung weggelassen und betrachten nur die Relativbewegung mit $\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$. Dabei ist $\tilde{M} = M/2$ die reduzierte Kernmasse. Der Hamilton-Operator ist symmetrisch unter Vertauschung der beiden Kerne, die Fermionen sind, und hat Rotationssymmetrie. Wir machen daher folgenden Ansatz:

$$w(\vec{R}) = Y_{lm}(\theta, \phi) \frac{\chi(R)}{R}. \quad (2.393)$$

Durch Einsetzen ergibt sich folgende Schrödinger-Gleichung für die Radialfunktion $\chi(R)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\tilde{M}} \frac{d^2}{dR^2} \chi(R) + \underbrace{\left\{ U(R) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\tilde{M}R^2} \right\}}_{\approx U(R_l) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\tilde{M}R_l^2} + \frac{\tilde{M}\omega_l^2}{2} (R - R_l)^2} \chi(R) = E\chi(R). \quad (2.394)$$

Wir können das effektive Potential um sein Minimum bei $R = R_l$ (l -abhängig) entwickeln und erhalten in niedrigster Ordnung ein harmonisches Potential, was eine gute Näherung für niedrige Vibrationsenergien ist. Die Eigenenergien sind dann

$$E = U(R_l) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2MR_l^2} + \hbar\omega_l \left(n' + \frac{1}{2} \right) \quad n' = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.395)$$

Zunächst untersuchen wir die Symmetrie der Zustände. Die Drehimpuls-Quantenzahl l bestimmt die Parität $(-1)^l$. Damit folgt die Beziehung zwischen Drehimpuls und Kern-Spinquantenzahl S

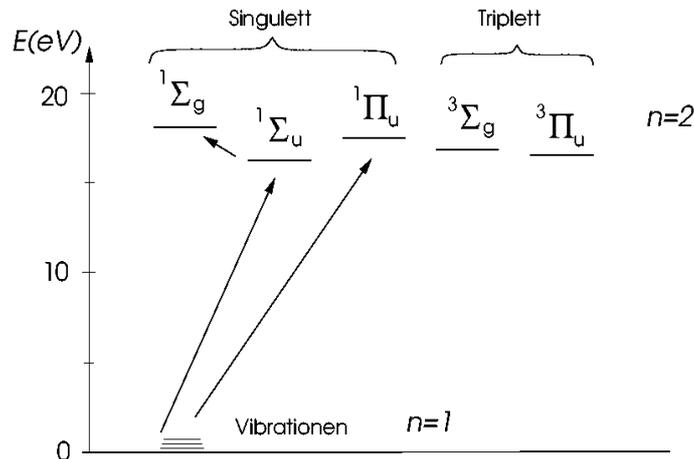
$l = 0, 2, 4, \dots$ gerade \Rightarrow Spin-Singulett $S = 0$ Para-Wasserstoff

$l = 1, 3, 5, \dots$ ungerade \Rightarrow Spin-Triplett $S = 1$ Ortho-Wasserstoff

Die Rotationsenergie entspricht für $l = 1$ ungefähr $E_{rot} \approx \hbar^2/MR_l^2 \sim 8 \text{ meV} \sim 85\text{K}$ ($E_{rot} \sim E_e(m/M)$). Das heisst bei Temperaturen $T \ll 85\text{K}$ ist fast ausschliesslich Para-Wasserstoff realisiert, während für $T \gg 85\text{K}$ eine Mischung von $\frac{1}{4}$ Para + $\frac{3}{4}$ Ortho vorhanden ist.

Die Energie der Vibrationen liegt einiges höher, $\hbar\omega \sim E_e\sqrt{m/M} \sim (0.1 - 0.3)eV \sim 1000 - 3000\text{K}$. Man muss daher beachten, dass die molekularen Freiheitsgrade, 3 der Translation, 2 der Rotation und 2 der Vibration, die nach dem Äquipartitionsgesetz für die spezifische Wärme $7k_B/2$ ergeben, nur bei sehr hohen Temperaturen komplett zur Verfügung stehen. Unterhalb der Temperatur entsprechend $\hbar\omega$ sind die Vibrationsbeiträge "ausgefroren" und unterhalb von 85K verlieren wir auch die Rotationen.⁷ Vibrations- und Rotationsmoden lassen sich durch Ramanspektroskopie untersuchen (Kap.12).

Abschliessend zeigen wir hier das Spektrum der einfachsten Molekülanregungen. Offensichtlich sind die Anregungen, die aus der Kerndynamik resultieren viel niedriger in der Energie, als die rein elektronischen Anregungen. Es gilt eben $E_e \gg E_{vib} \sim E_e\sqrt{m/M} \gg E_{rot} \sim E_em/M$.



⁷Vibrationen können in grösseren Molekülen und in Kristallgittern auch viel kleinere Energieskalen annehmen (Phononen) und die spezifische Wärme bis zu sehr tiefen Temperaturen beeinflussen (N.B.: Debyes T^3 -Gesetz für die spezifische Wärme der Phononen in einem Kristall, d.h. Gitterschwingungen, die beliebig kleine Energien annehmen können).

2.7 Relativistische Quantenmechanik - Klein-Gordon Gleichung

Die Quantenmechanik, wie wir sie bisher behandelt haben, basiert auf der nicht-relativistischen Mechanik und wurde mit Hilfe des Korrespondenzprinzips hergeleitet. Damit waren wir in der Lage, einen wichtigen Teil der Quantenphysik erfolgreich zu erklären. Interessante und fundamental neue Gesichtspunkte eröffnen sich, wenn wir die Spezielle Relativitätstheorie in unsere Formulierung der Quantenmechanik miteinbeziehen. Die relativistische Erweiterung der Quantenmechanik ist die Grundlage der Hochenergiephysik.

2.7.1 Korrespondenzprinzip und die Klein-Gordon-Gleichung

Galilei-Invarianz und nicht-relativistische Quantenmechanik: Die nicht-relativistische Mechanik und Quantenmechanik sind invariant unter Galilei-Transformationen zwischen Inertialsystemen:

$$\vec{x} \rightarrow \vec{x}' = \vec{x} - \vec{v}t \quad \text{und} \quad t \rightarrow t' = t, \quad (2.396)$$

wobei \vec{v} die Relativgeschwindigkeit ist. Energie und Impuls sind durch die Beziehung $E = \vec{p}^2/2m$ verknüpft, so dass die Galilei-Transformation auf

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p}' = \vec{p} - m\vec{v} \quad \text{und} \quad E \rightarrow E' = E - \vec{p} \cdot \vec{v} + \frac{1}{2}m\vec{v}^2 = \frac{(\vec{p}')^2}{2m} \quad (2.397)$$

führt d.h. die Energie ist forminvariant unter Galilei-Transformationen. Das Korrespondenzprinzip besagt, dass

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad \text{und} \quad \vec{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}. \quad (2.398)$$

Die Galilei-invariante Beziehung zwischen Impuls und Energie ergibt die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi. \quad (2.399)$$

Wenn ein elektromagnetisches Feld ins Spiel kommt, werden Skalar- und Vektorpotential eingeführt:

$$E \rightarrow E - e\Phi \quad \text{und} \quad \vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}, \quad (2.400)$$

was die Schrödingergleichungen eichinvariant lässt.

Lorentz-Invarianz und relativistische Quantenmechanik: Die Lorentz-Transformation in Raum-Zeit hat die Form

$$\begin{aligned} x_1 \rightarrow x'_1 &= \frac{x_1 - v_1 t}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, & x_2 \rightarrow x'_2 &= x_2, & x_3 \rightarrow x'_3 &= x_3 \\ t \rightarrow t' &= \frac{t - vx_1/c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \end{aligned} \quad (2.401)$$

wobei die räumliche Achse 1 parallel zur Relativgeschwindigkeit \vec{v} gewählt wurde. Damit wird $x^\mu = (ct, \vec{x})$ ein kontravarianter Vierer-Vektor. Daher gilt $x^\mu x_\mu = c^2 t^2 - \vec{x}^2 = konst.$, was einer invarianten Länge entspricht (x_μ als kovarianter Vierer-Vektor). Auch Energie und Impuls verbinden sich zu einem kontravarianten Vierer-Vektor

$$p^\mu = \left(\frac{E}{c}, \vec{p} \right) \quad \text{mit} \quad p^\mu p_\mu = \frac{E^2}{c^2} - \vec{p}^2 = m^2 c^2 = konst. \quad (2.402)$$

Dies führt auf eine invariante Energie-Impuls-Beziehung, die wir verwenden können, um via dem Korrespondenz-Prinzip die relativistische Quantenmechanik herzuleiten. Führen wir p^μ in einen Operator über, der in der Ortsraumdarstellung die kontravariante Form hat:

$$p^\mu \rightarrow \hat{p}^\mu = i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu} \quad (2.403)$$

Damit können wir einen ersten Versuch starten. Aus (2.402) ergibt sich der folgende Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \sqrt{\hat{\vec{p}}^2 c^2 + m^2 c^4}, \quad (2.404)$$

was dann auf die Wellengleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \sqrt{-\hbar^2 c^2 \vec{\nabla}^2 + m^2 c^4} \psi = mc^2 \left[1 + \left(\frac{\hbar \vec{\nabla}}{imc} \right)^2 \right]^{1/2} \psi = mc^2 \left[1 - \lambda_C^2 \vec{\nabla}^2 \right]^{1/2} \psi \quad (2.405)$$

führt. Dieser Ansatz wirft jedoch schwerwiegende Probleme auf. Zunächst werden Raum und Zeit verschieden behandelt, und beide treten nicht offensichtlich als kovarianter Vierer-Vektor auf. Ein weiteres Problem stellt die Wurzel dar, die wir in der Ableitung $\vec{\nabla}$ bis zu unendlicher Ordnung entwickeln müssen. Dies bedeutet, dass die Gleichung eine nicht-lokale Theorie beschreibt, mit einer charakteristischen Längenskala $\lambda_C = \hbar/mc = \alpha a_0 \approx 3.8 \times 10^{-13} m$, der Comptonwellenlänge. Damit würde auch die Kausalität verletzt, da die rechte Seite der Gleichung den Punkt \vec{x} durch die Ableitung mit Punkten (instantan) verknüpft, die sich ausserhalb des kausalen Lichtkegels befinden. Aus diesen Gründen muss der obige Ansatz verworfen werden.

Das Problem der Kovarianz und Nichtlokalität wird auf einen Schlag gelöst, wenn wir vom Quadrat der Energie ausgehen, d.h.

$$\hat{H}^2 = \hat{\vec{p}}^2 c^2 + m^2 c^4, \quad (2.406)$$

welches als Wellengleichung die Form hat

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi = \left(-\hbar^2 c^2 \vec{\nabla}^2 + m^2 c^4 \right) \psi. \quad (2.407)$$

Diese Gleichung lässt sich dann in der kovarianten Form schreiben

$$\left[\square + \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^2 \right] \psi = \left[\square + \lambda_C^{-2} \right] \psi = 0 \quad (2.408)$$

mit dem d'Alembert-Operator

$$\square = \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{\partial}{\partial x^\mu} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \vec{\nabla}^2. \quad (2.409)$$

Diese Wellengleichung ist eine Differentialgleichung zweiter Ordnung in der Zeitableitung. Dies bedeutet, dass wir als Anfangsbedingung nicht nur die Wellenfunktion, sondern auch ihre erste Ableitung nach t festlegen müssen. Dies wird zu einem grösseren Set von Lösungen führen.

Ebene Wellen: Wie schon bei der Schrödingergleichung, betrachten wir hier als einfachstes Beispiel das freie Teilchen, das durch eine ebene Welle beschrieben wird:

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t} \quad (2.410)$$

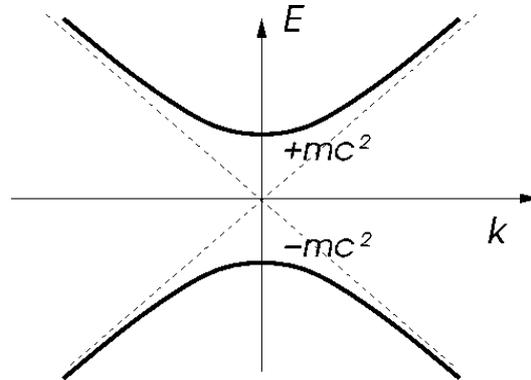
(ohne Normierung). Man sieht leicht, dass

$$E = \hbar\omega = \pm \sqrt{\hbar^2 c^2 \vec{k}^2 + m^2 c^4} \quad (2.411)$$

beide Vorzeichen haben kann. Für denselben Wellenvektor resultieren zwei Wellenfunktionen mit positiver bzw. negativer Energie:

$$\psi_1 = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\sqrt{\hbar^2 c^2 \vec{k}^2 + m^2 c^4} t/\hbar} \quad \text{und} \quad \psi_2 = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} + i\sqrt{\hbar^2 c^2 \vec{k}^2 + m^2 c^4} t/\hbar}. \quad (2.412)$$

Dies ist eine Konsequenz der erweiterten Anfangsbedingungen.



Es gibt also negative Energiezustände mit nach unten unbeschränkten Energien. Ferner ist es offensichtlich, dass mit ψ_1 und ψ_2 auch ihre Komplexkonjugierten, ψ_1^* und ψ_2^* , Lösungen von (2.408) sind. Daher gilt die Beziehung

$$\psi^* \left[\square + \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^2 \right] \psi - \psi \left[\square + \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^2 \right] \psi^* = 0, \quad (2.413)$$

was sich zusammenziehen lässt zu

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x^\mu} \right) = 0. \quad (2.414)$$

Dies entspricht der Kontinuitätsgleichung $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$, wobei

$$\rho = \frac{i\hbar}{2mc^2} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) \quad \text{die Dichte und} \quad (2.415)$$

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^* \right) \quad \text{die Stromdichte} \quad (2.416)$$

und $j^\mu = (c\rho, \vec{j})$ ein Vierer-Vektor ist mit $\frac{\partial j^\mu}{\partial x^\mu} = 0$. Die Dichte hat eine andere Form als in der nicht-relativistischen Formulierung:

$$\rho = \frac{|E_{\vec{p}}|}{mc^2} \quad \text{und} \quad \vec{j} = \frac{\vec{p}}{m} = \frac{\vec{p}c^2}{|E_{\vec{p}}|} \rho \quad (2.417)$$

mit $E_{\vec{p}} = +\sqrt{c^2 \vec{p}^2 + m^2 c^4}$ und

$$\rho = \frac{-|E_{\vec{p}}|}{mc^2} \quad \text{und} \quad \vec{j} = \frac{-\vec{p}}{m} = \frac{\vec{p}c^2}{|E_{\vec{p}}|} \rho \quad (2.418)$$

mit $E_{\vec{p}} = -\sqrt{c^2 \vec{p}^2 + m^2 c^4}$. Offenbar ist die Dichte ρ negativ für Wellenfunktionen mit negativer Energie. Daraus ergibt sich, dass in dieser Formulierung die Erhaltung der Teilchenzahl nicht gewährleistet ist.

Man kann diesen Sachverhalt so interpretieren, dass die Dichte einer Ladungsdichte $e\rho$ entspricht, und daher Teilchen positiver und negativer Energie unterschiedliche Ladung haben. Damit gilt die Kontinuitätsgleichung für die Ladungs-, aber nicht für die Teilchendichte. Wie wir gleich sehen werden, führt die Klein-Gordon-Gleichung einen ganz neuen Aspekt in die Quantenmechanik ein, der sich zuerst einmal durch den Zusammenbruch der Einteilchentheorie manifestiert. In quantenmechanischen Prozessen kann die Teilchenzahl sich verändern, während die Gesamtladung erhalten bleibt. Da kündigt sich das Konzept an, dass für jedes Teilchen ein entsprechendes *Antiteilchen* existiert, das die Ladung und die Energie mit umgekehrtem Vorzeichen besitzt. Tatsächlich eignet sich die Klein-Gordon-Gleichung dafür, bosonische Teilchen, wie etwa die π -Mesonen, zu beschreiben.

2.7.2 Kleinsches Paradox

Das Bild des Teilchens und Antiteilchens lässt sich mit Hilfe der Streuung eines Teilchens an einer Potentialstufe illustrieren. Das Potential sei

$$V(x) = e\Phi(x) = e\Phi_0\Theta(x), \quad (2.419)$$

wobei e die Ladung und Φ_0 ein konstantes Skalarpotential ist. Potentiale werden wie bei der Kopplung an elektromagnetische Felder in die Theorie integriert:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi(\vec{r}) \quad \text{und} \quad \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \quad (2.420)$$

Daher ergibt sich für die Klein-Gordon-Gleichung des Potentialstufenproblems

$$\left\{ \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - e\Phi(x) \right)^2 + \hbar^2 c^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - m^2 c^4 \right\} \psi(x) = 0, \quad (2.421)$$

welche wir mit dem stationären Ansatz lösen wollen

$$\psi_1(x, t) = Ae^{i(px-Et)/\hbar} + Be^{-i(px+Et)/\hbar} \quad (2.422)$$

$$\psi_2(x, t) = Ce^{i(p'x-Et)/\hbar}. \quad (2.423)$$

Dabei gilt ψ_1 für $x < 0$ und ψ_2 für $x > 0$ und

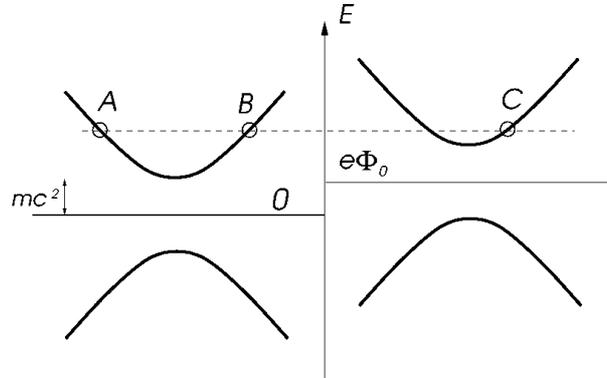
$$p = \frac{\sqrt{E^2 - m^2c^4}}{c} \quad \text{und} \quad p' = \frac{\sqrt{(e\Phi_0 - E)^2 - m^2c^4}}{c}. \quad (2.424)$$

Der Ansatz beschreibt ein Teilchen der Energie E , das von links auf die Potentialstufe einfällt. Für die stationäre Lösung sind die Anfangsbedingungen nicht wesentlich (dies ist anders bei einem Wellenpaket), sondern wir werden nun wieder die Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 bei $x = 0$ zusammensetzen müssen, d.h. Stetigkeit der Wellenfunktion und ihrer Ableitung nach x . Daraus folgt

$$A + B = C \quad \text{und} \quad (A - B)p = Cp' \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} B = \frac{p - p'}{p + p'}A \\ C = \frac{2p}{p + p'}A \end{cases} \quad (2.425)$$

Wir betrachten nun verschiedene Fälle:

$E - e\Phi_0 > mc^2$: Damit ist p' reell. Die ebene Welle kann sowohl auf der linken wie auch auf der rechten Seite propagieren. Wir haben daher einen einfallenden, reflektierten und transmittierten Anteil, deren Ströme wir vergleichen können.



$$j_e = |A|^2 \frac{p}{m}, \quad j_r = -|B|^2 \frac{p}{m}, \quad j_t = |C|^2 \frac{p'}{m} \quad \Rightarrow \quad j_e + j_r = j_t \quad (2.426)$$

Daraus ergibt sich der Reflektions- und der Transmissionskoeffizient

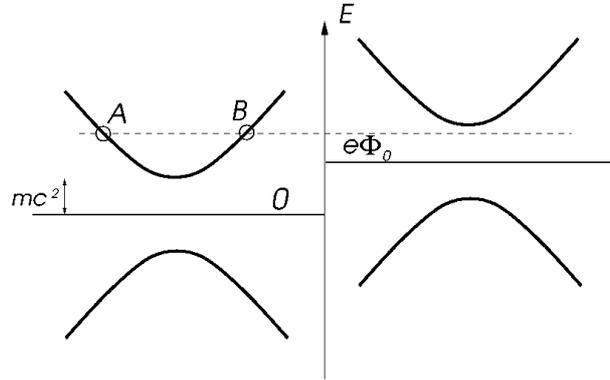
$$R = \left| \frac{j_r}{j_e} \right| = \left| \frac{p - p'}{p + p'} \right|^2 \quad \text{und} \quad T = \left| \frac{j_t}{j_e} \right| = \frac{4pp'}{(p + p')^2} \quad (2.427)$$

so dass offensichtlich $R + T = 1$, d.h. die Teilchenzahl ist erhalten.

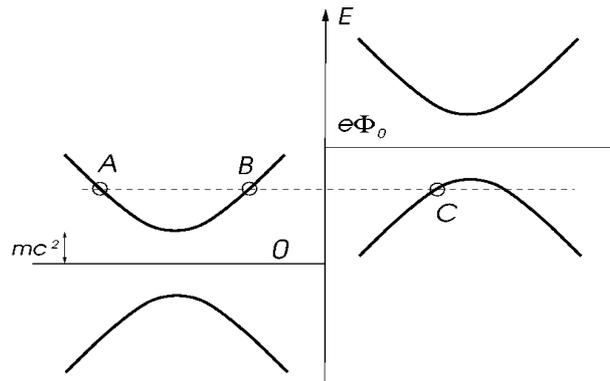
$mc^2 > E - e\Phi_0 > -mc^2$: Damit wird p' rein imaginär ($p' = iq$), d.h. auf der rechten Seite erhalten wir eine exponentiell zerfallende Welle (verbotene Region). Dies bedeutet Totalreflexion wie wir es in Kapitel 4 gesehen haben. Wir können nun die Dichte der Wellenfunktion auf der rechten Seite betrachten:

$$\rho(x) = \frac{E - e\Phi_0}{mc^2} |C|^2 e^{-2qx} \quad (2.428)$$

Wir sehen, dass diese abklingende Welle eine positive oder negative Dichte (Ladungsdichte) hat, je nachdem ob $(E - e\Phi_0)$ grösser oder kleiner als Null ist. Dies hängt damit zusammen, dass die Wellenfunktion für $x > 0$ den Charakter eines virtuellen Teilchens ($E - e\Phi_0 > 0$) oder eines virtuellen Antiteilchens ($E - e\Phi_0 < 0$) hat.



$E - e\Phi_0 < -mc^2$: Damit wird p' wieder reell und die rechte Seite ist nicht mehr verboten. Im Vergleich zum nicht-relativistischen Fall betreten wir hier Neuland. Aus



$$(E - e\Phi_0)^2 = p'^2 c^2 + m^2 c^4 \quad \xrightarrow{\frac{\partial}{\partial p'}} \quad 2(E - e\Phi_0) \frac{\partial E}{\partial p'} = 2p' c^2 \quad (2.429)$$

erhalten wir die Gruppengeschwindigkeit für $x > 0$

$$v = \frac{\partial E}{\partial p'} = \frac{p' c^2}{E - e\Phi_0}. \quad (2.430)$$

Da für die transmittierte Welle die Gruppengeschwindigkeit positiv ist, müssen wir $p' < 0$ wählen. Damit wird klar, dass die transmittierte Welle einem Antiteilchen entspricht. Man beachte auch, dass die Region $x > 0$ zwar für Teilchen verboten ist, dass jedoch für Antiteilchen mit umgekehrter Ladung das Potential $e\Phi_0$ negativ ist. Berechnen wir den Strom auf beiden Seiten, so finden wir

$$R = \left| \frac{j_r}{j_e} \right| = \left(\frac{p - p'}{p + p'} \right)^2 > 1 \quad (2.431)$$

und

$$\frac{j_t}{j_e} = \frac{4pp'}{(p+p')^2} < 0. \quad (2.432)$$

Die Gruppengeschwindigkeit für die reflektierte Welle ist negativ, so dass es sich tatsächlich um zurückfliegende Teilchen handelt. Hingegen ist die Gruppengeschwindigkeit positiv für die transmittierte Welle, während der Strom negativ ist. Das bedeutet, dass es sich dabei um ein nach rechts fliegendes Antiteilchen mit umgekehrter Ladung handelt. Es ist einfach zu sehen, dass die Ladungsstrom-Erhaltung gilt, d.h.:

$$j_e = j_r + j_t \quad (2.433)$$

Andererseits ist die Teilchenzahl nicht erhalten, es wird mehr reflektiert als eingefallen ist. Damit zeigt sich, dass bei der Streuung an der Stufe ein Teilchen-Antiteilchen-Paar erzeugt werden konnte. Dieser Prozess läuft ab, ohne dass diese Erzeugung Energie kostet. Man würde aus der Relativitätstheorie erwarten, dass die Energie $2mc^2$ aufgebracht werden müsste. Man muss sich natürlich hier auch die Frage stellen, ob das einfallende Teilchen wirklich nötig ist, oder ob es möglich ist, bei genügend grosser Potentialstufe scheinbar "aus dem Nichts" Teilchen-Antiteilchen-Paare zu generieren. Diese Ungereintheit wird *Kleinsches Paradox* genannt. Ein wichtiger Schluss ist hier, dass innerhalb der relativistischen Quantenmechanik das Einteilchen-Konzept zusammenbricht (siehe auch den Abschnitt 17.5).

2.7.3 Klein-Gordon-Gleichung erster Ordnung

Eine Differentialgleichung zweiter Ordnung kann in zwei Differentialgleichungen erster Ordnung verwandelt werden. Wir werden dies hier für die Klein-Gordon-Gleichung durchführen. Die Dynamik, die dadurch beschrieben wird, ist formal wieder ähnlich zu unserer ursprünglichen nicht-relativistischen Quantenmechanik und viele Techniken, die wir damals gebraucht hatten, können übernommen werden. Ferner ist es damit auch möglich, den Limes zum nicht-relativistischen Fall zu erhalten. Die neuformulierte Gleichung soll also die Form haben

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi = \hat{H} \Phi \quad (2.434)$$

wobei \hat{H} einer 2×2 -Matrix entspricht und Φ einem Zweier-Vektor. Anstelle der üblichen Wahl $\Phi = (\Psi, \partial_t \Psi)$ verwenden wir eine symmetrische Form

$$\Phi = \begin{pmatrix} \varphi_+ \\ \varphi_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \left(1 + \frac{i\hbar}{mc^2} \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi \\ \frac{1}{2} \left(1 - \frac{i\hbar}{mc^2} \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi \end{pmatrix} \quad (2.435)$$

Der Hamilton-Operator besitzt die Form einer 2×2 -Matrix

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} \frac{\hat{p}^2}{2m} + mc^2 & \frac{\hat{p}^2}{2m} \\ -\frac{\hat{p}^2}{2m} & -\frac{\hat{p}^2}{2m} - mc^2 \end{bmatrix}. \quad (2.436)$$

Man kann \hat{H} auch mit Hilfe der Pauli-Matrizen schreiben, wobei wir hier auch noch die Kopplung an elektromagnetische Potentiale mit einbeziehen:

$$\hat{H} = \left\{ \frac{(\hat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A})^2}{2m} + mc^2 \right\} \tau_3 + \frac{(\hat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A})^2}{2m} i\tau_2 + e\phi\tau_0 \quad (2.437)$$

mit

$$\tau_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \tau_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.438)$$

Nun betrachten wir die Definition der Dichte ρ ,

$$\rho = \frac{i\hbar}{2mc^2} \left\{ \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right\}, \quad (2.439)$$

die wir ausdrücken können durch

$$\left. \begin{array}{l} \psi = \varphi_+ + \varphi_- \\ \frac{i\hbar}{mc^2} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \varphi_+ - \varphi_- \end{array} \right\} \Rightarrow \rho = \varphi_+^* \varphi_+ - \varphi_-^* \varphi_- = \bar{\Phi} \Phi. \quad (2.440)$$

Wir definieren die KG-adjungierte Form der Wellenfunktion (KG=Klein-Gordon) durch

$$\bar{\Phi} = \Phi^+ \tau_3 = (\varphi_+^*, -\varphi_-^*). \quad (2.441)$$

Damit erhält die Dichte die Standardform, und wir können auch allgemein das Skalarprodukt zweier Zustände bilden:

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle_{KG} = \int d^3r \bar{\Phi}_1(\vec{r}) \Phi_2(\vec{r}) \quad (2.442)$$

Analog können wir auch die KG-adjungierte Form von Operatoren definieren

$$\tilde{A} = \tau_3 (\hat{A}^T)^* \tau_3 = \tau_3 \hat{A}^+ \tau_3 \quad (2.443)$$

mit $\langle \psi_1 | \tilde{A} | \psi_2 \rangle_{KG} = \langle \psi_2 | \hat{A} | \psi_1 \rangle_{KG}^*$. Während $\hat{H} \neq \hat{H}^+$ (nicht hermitesch), ist er jedoch KG-hermitesch im Sinne, dass gilt $\hat{H} = \tilde{\hat{H}} = \tau_3 \hat{H}^+ \tau_3$.

Ebene Wellen: Wir betrachten die stationären Zustände für freie Teilchen mit dem Ansatz

$$\Phi_{\vec{p}}^{(\pm)} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} \mp Et)/\hbar}, \quad (2.444)$$

der die Gleichung

$$\begin{pmatrix} \pm E - mc^2 - \frac{\vec{p}^2}{2m} & -\frac{\vec{p}^2}{2m} \\ \frac{\vec{p}^2}{2m} & \pm E + mc^2 + \frac{\vec{p}^2}{2m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0 \quad (2.445)$$

erfüllt und auf das Spektrum $E^2 = m^2 c^4 + \vec{p}^2 c^2$ führt. Die resultierenden Zustände sind

$$\Phi_{\vec{p}}^{(+)} = \frac{E + mc^2}{2\sqrt{mc^2EV}} \begin{pmatrix} 1 \\ -\vec{p}^2 c^2 \\ (E + mc^2)^2 \end{pmatrix} e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)/\hbar} \quad (2.446)$$

$$\Phi_{\vec{p}}^{(-)} = \frac{E + mc^2}{2\sqrt{mc^2EV}} \begin{pmatrix} -\vec{p}^2 c^2 \\ (E + mc^2)^2 \\ 1 \end{pmatrix} e^{-i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)/\hbar} \quad (2.447)$$

mit den KG-Normierungen $\langle \Phi_{\vec{p}}^{(\pm)} | \Phi_{\vec{p}}^{(\pm)} \rangle_{KG} = \pm 1$.

Ladungskonjugation: Die Klein-Gordon-Gleichung hat die Eigenschaft, dass sie ein Spektrum besitzt, das aus Zuständen mit symmetrisch positiver und negativer Energie besteht. Es folgt daher, dass hier eine spezielle Symmetrie vorhanden ist, die es im nicht-relativistischen Fall nicht gibt. Diese Symmetrie, die *Ladungskonjugation* führt die beiden Spektren ineinander über.

Betrachten wir eine Lösung der Klein-Gordon-Gleichung, zum Beispiel, mit negativer Energie und negativer Norm, $\Phi^{(-)}$. Dann ist $\Phi_c = \tau_1 \Phi^{(-)*}$ eine Lösung der ladungsinvertierten Gleichung ($e \rightarrow -e$) mit positiver Norm. Unter Benutzung von $\widehat{\vec{p}}^* = -\widehat{\vec{p}}$ finden wir aus (2.437)

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} &= \widehat{H}(e)\Phi \\ \Rightarrow -i\hbar \frac{\partial \Phi^*}{\partial t} &= \left\{ \left[\frac{(\widehat{\vec{p}} + \frac{e}{c}\vec{A})^2}{2m} + mc^2 \right] \tau_3 + \frac{(\widehat{\vec{p}} + \frac{e}{c}\vec{A})^2}{2m} i\tau_2 + e\phi\tau_0 \right\} \Phi^* \end{aligned} \quad (2.448)$$

Wenn wir die zweite Gleichung mit $-\tau_1$ multiplizieren, finden wir

$$i\hbar \frac{\partial \Phi_c}{\partial t} = \left\{ \left[\frac{(\widehat{\vec{p}} + \frac{e}{c}\vec{A})^2}{2m} + mc^2 \right] \tau_3 + \frac{(\widehat{\vec{p}} + \frac{e}{c}\vec{A})^2}{2m} i\tau_2 - e\phi\tau_0 \right\} \Phi_c = \widehat{H}(-e)\Phi_c. \quad (2.449)$$

Die ladungskonjugierte Lösung Φ_c hat die umgekehrte (positive) Norm. Also gilt

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \widehat{H}(e)\Phi \quad \Leftrightarrow \quad i\hbar \frac{\partial \Phi_c}{\partial t} = \widehat{H}(-e)\Phi_c \quad (2.450)$$

mit $\langle \Phi | \Phi \rangle_{KG} = -\langle \Phi_c | \Phi_c \rangle_{KG}$.

2.7.4 Nicht-relativistischer Grenzfall

Wir betrachten nun den Grenzfall, dass die Geschwindigkeit der Teilchen viel kleiner ist als die Lichtgeschwindigkeit c , d.h. $\vec{p}^2 c^2 \ll m^2 c^4$. Für die Verbindung zur nicht-relativistischen Quantenmechanik eignet sich die Klein-Gordon-Gleichung erster Ordnung besser als die Originalform zweiter Ordnung. Wir führen die Energie $\varepsilon = E - mc^2$ ein. Die Wellenfunktion sei durch den Ansatz

$$\Phi = \begin{pmatrix} \varphi_+ \\ \varphi_- \end{pmatrix} e^{-iEt/\hbar} \quad (2.451)$$

gegeben, den wir nun in (2.437) einsetzen:

$$\begin{aligned}
& \left\{ \frac{(\hat{\vec{p}} - \frac{\varepsilon}{c} \vec{A})^2}{2m} + e\phi \right\} \varphi_+ + \frac{(\hat{\vec{p}} - \frac{\varepsilon}{c} \vec{A})^2}{2m} \varphi_- = \varepsilon \varphi_+ \\
& - \frac{(\hat{\vec{p}} - \frac{\varepsilon}{c} \vec{A})^2}{2m} \varphi_+ - \left\{ \frac{(\hat{\vec{p}} - \frac{\varepsilon}{c} \vec{A})^2}{2m} - e\phi \right\} \varphi_- = (2mc^2 + \varepsilon) \varphi_-
\end{aligned} \tag{2.452}$$

Wenn wir die zweite Gleichung durch mc^2 dividieren, können wir φ_- in führender Ordnung ausdrücken als

$$\varphi_- = - \frac{(\hat{\vec{p}} - \frac{\varepsilon}{c} \vec{A})^2}{4m^2 c^2} \varphi_+ + \mathcal{O} \left[\left(\frac{\varepsilon}{mc^2} \right)^2 \right]. \tag{2.453}$$

Dies nun in der ersten Gleichung eingesetzt ergibt

$$\varepsilon \varphi_+ \approx \underbrace{\left\{ \frac{(\hat{\vec{p}} - \frac{\varepsilon}{c} \vec{A})^2}{2m} + e\phi \right\} \varphi_+}_{\text{Schrödinger-Gleichung}} - \underbrace{\frac{(\hat{\vec{p}} - \frac{\varepsilon}{c} \vec{A})^4}{8m^3 c^2} \varphi_+}_{\text{rel. Korrektur}}, \tag{2.454}$$

wobei die relativistische Korrektur von der Ordnung $(v/c)^2$ ist. Mit $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ und der Eichung $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ erhalten wir für ein konstantes Magnetfeld

$$i\hbar \frac{\partial \varphi_+}{\partial t} = \left[\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} - \frac{\hat{\vec{p}}^4}{8m^3 c^2} - \frac{e \vec{B} \cdot \hat{\vec{L}}}{2mc} \left(1 - \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m^2 c^2} \right) + e\phi \right] \varphi_+. \tag{2.455}$$

Wir finden den orbitalen Zeeman-Effekt mit einer relativistischen Korrektur, die sich aus der Massenrenormierung ergibt, d.h.:

$$m^* = \frac{m}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \approx m \left(1 + \frac{\vec{p}^2}{2m^2 c^2} \right) \tag{2.456}$$

Ein Spin taucht im Zeeman-Term nicht auf, denn die Klein-Gordon-Gleichung beschreibt Bosonen mit Spin 0. Beachte auch, dass das KG-Skalarprodukt in das Standardskalarprodukt übergeht:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi | \Phi \rangle_{KG} &= \int d^3 r \bar{\Phi}(\vec{r}) \Phi(\vec{r}) = \int d^3 r \{ \varphi_+(\vec{r})^* \varphi_+(\vec{r}) - \varphi_-(\vec{r})^* \varphi_-(\vec{r}) \} \\
&= \langle \varphi_+ | 1 - \left(\frac{\hat{\vec{p}}^2}{4m^2 c^2} \right)^2 | \varphi_+ \rangle = \langle \varphi_+ | \varphi_+ \rangle + \mathcal{O}(v^4/c^4)
\end{aligned} \tag{2.457}$$

Damit haben wir aus der Klein-Gordon-Gleichung die nicht-relativistische Quantenmechanik wiederhergestellt mit den relativistischen Korrekturen niedrigster Ordnung.

2.7.5 Potentialstreuung

Als ein abschliessendes Beispiel der Klein-Gordon-Formulierung der relativistischen Quantenmechanik betrachten wir Potentialstreuung, die wir hier bis zur zweiten Born'schen Näherung untersuchen werden. Es stellt sich heraus, dass das Einteilchen-Konzept unzureichend ist, um den Streuprozess vollständig zu beschreiben. Der Einfachheit halber beschränken wir uns auf ein Potential, das nur s-Wellenstreuung zulässt: $V(\vec{r}) = u_0 \delta(\vec{r})$. Das einfallende Teilchen werde beschrieben durch die ebene Welle $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$. Der Endzustand ist dann natürlich wieder ein Teilchen mit $\psi_{\vec{k}_f}^{(+)}$. Wir betrachten nun die zeitliche Evolution des einfallenden Teilchens und berechnen den Übergang in den Endzustand. Als Kurznotation führen wir ein $|i\rangle = |\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ als Anfangszustand zur Zeit t_0 und $|f\rangle = |\psi_{\vec{k}_f}^{(+)}\rangle$. In erster Ordnung in u_0 erhalten wir

$$\langle f|\psi(t)\rangle_{KG}^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 e^{-iE_f(t-t_1)/\hbar} \langle f|\widehat{V}|i\rangle_{KG} e^{-iE_i(t_1-t_0)/\hbar} \quad (2.458)$$

wie wir durch die Verallgemeinerung der in Kapitel 11 eingeführten Störungstheorie herleiten können. Es ist nicht schwierig, das Matrixelement auszurechnen und die Zeitintegration durchzuführen. Wir setzen für $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})$ und $\psi_{\vec{k}_f}^{(+)}(\vec{r})$ die ebenen Wellen von (2.445) ein und finden

$$\begin{aligned} \langle f|\widehat{V}|i\rangle_{KG} &= \int d^3r \psi_{\vec{k}_f}^+(\vec{r}) \tau_3 u_0 \delta(\vec{r}) \psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) \\ &= \frac{u_0}{V} \frac{(E_f + mc^2)(E_i + mc^2)}{4mc^2 \sqrt{E_f E_i}} \left(1 - \frac{\vec{p}_f^2 c^2}{(E_f + mc^2)^2} \right) \left(\frac{1}{\frac{\vec{p}_i^2 c^2}{(E_i + mc^2)^2}} \right) \\ &= \frac{u_0}{V} \frac{E_f + E_i}{2\sqrt{E_f E_i}}, \end{aligned} \quad (2.459)$$

wobei wir verwendet haben, dass

$$(E_f + mc^2)^2 (E_i + mc^2)^2 - \vec{p}_f^2 \vec{p}_i^2 c^4 = 2mc^2 (E_f + mc^2)(E_i + mc^2)(E_f + E_i). \quad (2.460)$$

Wir können damit nun die Übergangsrate von $|i\rangle$ nach $|f\rangle$ bestimmen, indem wir die Goldene Regel anwenden:

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{\partial}{\partial t} |\langle f|\psi(t)\rangle^{(1)}|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|\widehat{V}|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (2.461)$$

Daraus können wir nun den differentiellen Streuquerschnitt bestimmen,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{V}{j_e} \int \frac{dk_f}{(2\pi)^3} k_f^2 \Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{u_0^2 E^2}{c^4 \hbar^4 (2\pi)^2}, \quad (2.462)$$

wobei wir verwendet haben, dass der einfallende Strom $j_e = v/V$ mit $v = dE/dp = pc^2/E$ und

$$k_f^2 dk_f = \frac{1}{\hbar^3} p^2 dp = \frac{p E_f}{c^2 \hbar^3} dE_f. \quad (2.463)$$

N.B.: für den nicht-relativistischen Grenzfall von kleinen Geschwindigkeiten geht der Wirkungsquerschnitt (2.462) tatsächlich in die erste Born'sche Näherung $d\sigma/d\Omega = u_0^2 m^2 / (2\pi)^2 \hbar^4$ aus Kapitel 9 über.

Das Matrixelement $\langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \widehat{V} | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle_{KG}$ kann auch wie oben berechnet werden,

$$\langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \widehat{V} | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle_{KG} = \frac{u_0}{V} \frac{E_f - E_i}{2\sqrt{E_f E_i}}, \quad (2.464)$$

und ergibt eingesetzt in die Goldene Regel

$$\Gamma_{i(+)\rightarrow f(-)} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \widehat{V} | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle_{KG}|^2 \delta(E_f - E_i) = 0 \quad (2.465)$$

Offensichtlich gibt es keine Streuung von einem Teilchen in ein Antiteilchen, denn dies würde die Ladungserhaltung verletzen.

Nun wenden wir uns der zweiten Ordnung zu:

$$\begin{aligned} \langle f | \psi(t) \rangle_{KG}^{(2)} &= \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \sum_{\nu} e^{-iE_f(t-t_1)/\hbar} \langle f | \widehat{V} | \nu \rangle_{KG} e^{-iE_{\nu}(t_1-t_2)/\hbar} \\ &\quad \times \langle \nu | \widehat{V} | i \rangle_{KG} e^{-iE_i(t_2-t_0)/\hbar}. \end{aligned} \quad (2.466)$$

Es kommen also virtuelle Zwischenzustände $|\nu\rangle$ ins Spiel. Beachte, dass die Zustände für ebene Wellen eine Eins ergeben nach

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{k}} \left\{ |\psi_{\vec{k}}^{(+)} \rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(+)} | - |\psi_{\vec{k}}^{(-)} \rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(-)} | \right\} &= \widehat{1} \\ \Rightarrow \sum_{\vec{k}} \left\{ \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) \bar{\psi}_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}') - \psi_{\vec{k}}^{(-)}(\vec{r}) \bar{\psi}_{\vec{k}}^{(-)}(\vec{r}') \right\} &= \widehat{1} \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \end{aligned} \quad (2.467)$$

Unter Verwendung dieser Relation können wir nun (2.466) berechnen:

$$\begin{aligned} \langle f | \psi(t) \rangle_{KG}^{(2)} &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \Theta(t_1 - t_2) \sum_{\vec{k}} e^{-iE_f(t-t_1)/\hbar} e^{iE_i(t_2-t_0)/\hbar} \times \\ &\quad \left[\langle f | \widehat{V} | \psi_{\vec{k}}^{(+)} \rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(+)} | \widehat{V} | i \rangle_{KG} e^{-iE_{\vec{k}}(t_1-t_2)/\hbar} \right. \\ &\quad \left. - \langle f | \widehat{V} | \psi_{\vec{k}}^{(-)} \rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(-)} | \widehat{V} | i \rangle_{KG} e^{iE_{\vec{k}}(t_1-t_2)/\hbar} \right] \end{aligned} \quad (2.468)$$

Beachte, dass Zustände $|\psi_{\vec{k}}^{(-)}\rangle$ negative Energie $-E_{\vec{k}} = -(\hbar^2 \vec{k}^2 c^2 + m^2 c^4)^{1/2}$ besitzen. Es treten also auch Antiteilchenzustände in den Zwischenzuständen auf, die in der Zeit propagieren mit $e^{iE_{\vec{k}} t/\hbar}$. Wir führen nun die Zeitparametrisierung $\tilde{t} = (t_1 + t_2)/2$ und $\vartheta = t_1 - t_2$ ein, mit $t_0 \rightarrow -\infty$ und $t \rightarrow +\infty$. Damit folgt

$$\begin{aligned}
\langle f|\psi(t)\rangle_{KG}^{(2)} &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{t} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vartheta \Theta(\vartheta) \sum_{\vec{k}} \left[\langle f|\widehat{V}|\psi_{\vec{k}}^{(+)}\rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(+)}|\widehat{V}|i\rangle_{KG} e^{-i\frac{\vartheta}{\hbar}\{E_{\vec{k}}-(E_i+E_f)/2\}} \right. \\
&\quad \left. - \langle f|\widehat{V}|\psi_{\vec{k}}^{(-)}\rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(-)}|\widehat{V}|i\rangle_{KG} e^{i\frac{\vartheta}{\hbar}\{E_{\vec{k}}+(E_i+E_f)/2\}} \right] e^{i(E_f-E_i)\tilde{t}/\hbar} \\
&= -\frac{2\pi}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \Theta(t) \sum_{\vec{k}} \left[\langle f|\widehat{V}|\psi_{\vec{k}}^{(+)}\rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(+)}|\widehat{V}|i\rangle_{KG} e^{-i(E_{\vec{k}}-E_i)t/\hbar} \right. \\
&\quad \left. - \langle f|\widehat{V}|\psi_{\vec{k}}^{(-)}\rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(-)}|\widehat{V}|i\rangle_{KG} e^{i(E_{\vec{k}}+E_i)t/\hbar} \right] \tag{2.469}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{2\pi}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \sum_{\vec{k}} \left[\langle f|\widehat{V}|\psi_{\vec{k}}^{(+)}\rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(+)}|\widehat{V}|i\rangle_{KG} \Theta(t) e^{-i(E_{\vec{k}}-E_i)t/\hbar} \right. \\
&\quad \left. + \langle f|\widehat{V}|\psi_{\vec{k}}^{(-)}\rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(-)}|\widehat{V}|i\rangle_{KG} \Theta(-t) e^{i(E_{\vec{k}}+E_i)t/\hbar} \right], \tag{2.470}
\end{aligned}$$

wobei die letzte Gleichung dadurch zustande kommt, dass

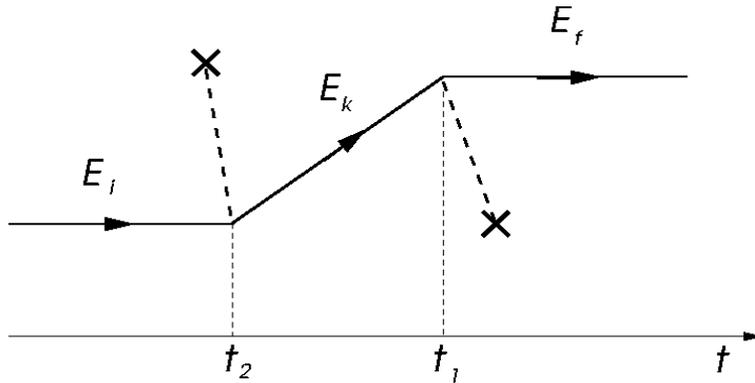
$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(E_{\vec{k}}+E_i)t/\hbar} = 0, \tag{2.471}$$

da $E_{\vec{k}} + E_i \neq 0$. Daraus ergeben sich konsistente Interpretationen für die beiden Zwischenprozesse, die in den beiden Termen enthalten sind.

Betrachten wir die Propagation der einzelnen Zustände und tragen sie in einem (Feynman) Diagramm auf.

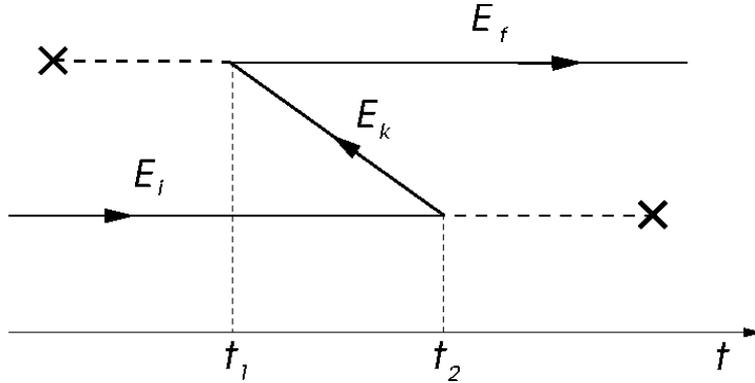
Erster Term:

$$e^{-iE_f(t-t_1)/\hbar} e^{-iE_{\vec{k}}(t_1-t_2)/\hbar} e^{-iE_i(t_2-t_0)/\hbar}$$



Zweiter Term:

$$e^{-iE_f(t-t_1)/\hbar} e^{iE_{\vec{k}}(t_1-t_2)/\hbar} e^{-iE_i(t_2-t_0)/\hbar}$$



Der erste Term entspricht einem Teilchen im Zwischenzustand, das in der Zeit vorwärts propagiert, also nur ein Zwischenzustand des gestreuten Teilchens selber. Andererseits finden wir im zweiten Term einen Zwischenzustand, den wir als rückwärts propagierendes Antiteilchen auffassen ($t_2 > t_1$). Damit entpuppt sich die Prozess-Sequenz als eine Paarerzeugung bei t_1 und eine Paarvernichtung bei t_2 . In dieser Weise wird die Ladung erhalten, nicht aber die Energie, was wegen des virtuellen Charakters des Zwischenzustandes keine Probleme macht.

Wir führen nun noch die Zeitintegrale aus:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \Theta(t) e^{-i(E_{\vec{k}} - E_i)t/\hbar} = \int_0^{+\infty} dt e^{-i(E_{\vec{k}} - E_i)t/\hbar} e^{-\eta t/\hbar} = \frac{-i\hbar}{E_{\vec{k}} - E_i - i\eta} \quad (2.472)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \Theta(-t) e^{-i(E_{\vec{k}} - E_i)t/\hbar} = \int_{-\infty}^0 dt e^{i(E_{\vec{k}} + E_i)t/\hbar} e^{\eta t/\hbar} = \frac{-i\hbar}{E_{\vec{k}} + E_i - i\eta} \quad (2.473)$$

mit $\eta \rightarrow 0_+$, und setzten das Resultat in (2.470) ein:

$$\langle f | \psi(t) \rangle_{KG} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E_f) \sum_{\vec{k}} \left\{ \frac{\langle f | \hat{V} | \psi_{\vec{k}}^{(+)} \rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(+)} | \hat{V} | i \rangle_{KG}}{E_{\vec{k}} - E_i - i\eta} + \frac{\langle f | \hat{V} | \psi_{\vec{k}}^{(-)} \rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(-)} | \hat{V} | i \rangle_{KG}}{E_{\vec{k}} + E_i - i\eta} \right\}. \quad (2.474)$$

Damit erhalten wir eine Form der zweiten Ordnung Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie. Die Energienenner entsprechen auch den oben diskutierten Zwischenprozessen:

$$\text{erster Term: } E_{\vec{k}} - E_i = E_{\vec{k}} - E_f$$

Teilchen

$$\text{zweiter Term: } E_{\vec{k}} + E_i = (E_i + E_{\vec{k}} + E_f) - E_i = E_{\vec{k}} + E_f \quad \text{Teilchen + Teilchen/Antiteilchen-Paar} \quad (2.475)$$

Damit wird unser ursprünglich als Einteilchenproblem konzipiertes Beispiel zum Dreiteilchenproblem. Eine systematischere und bequemere Formulierung finden wir jedoch erst in der Quantenfeldtheorie.

Der Beitrag zum differentiellen Wirkungsquerschnitt ist schliesslich

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|^{(2)} = \frac{E^2}{2c^4 \hbar^4 (2\pi)^2} V^2 \left| \sum_{\vec{k}} \left\{ \frac{\langle f | \hat{V} | \psi_{\vec{k}}^{(+)} \rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(+)} | \hat{V} | i \rangle_{KG}}{E_{\vec{k}} - E - i\eta} + \frac{\langle f | \hat{V} | \psi_{\vec{k}}^{(-)} \rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(-)} | \hat{V} | i \rangle_{KG}}{E_{\vec{k}} + E - i\eta} \right\} \right|^2. \quad (2.476)$$

Die Summe über die Zwischenzustände ist kompliziert genug, dass wir die Diskussion bei diesem Ausdruck abschliessen wollen.

2.8 Relativistische Quantenmechanik - Dirac-Gleichung

Wir betrachten nun eine alternative Formulierung der relativistischen Quantenmechanik, die die Theorie für Spin-1/2 Fermionen liefert, insbesondere für das Elektron.⁸ Diese Theorie geht auf Dirac zurück und wurde 1928 kurz nach der Klein-Gordon-Formulierung entwickelt.

2.8.1 Dirac-Gleichung

Die neue Formulierung soll folgende Forderungen erfüllen: Zunächst soll sie wie die Klein-Gordon-Gleichung kovariant unter Lorentz-Transformationen sein. Im Gegensatz zur Klein-Gordon-Gleichung suchen wir eine Differentialgleichung erster Ordnung in Raum und Zeit, und die Norm soll positiv und der Hamilton-Operator hermitesch sein. Wir erlauben hingegen, dass die Wellenfunktion mehr-komponentig sein darf.

Der allgemeine Ansatz sei

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi = \frac{\hbar c}{i} \vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} \psi + \beta mc^2 \psi = (c \hat{\vec{p}} \cdot \vec{\alpha} + \beta mc^2) \psi, \quad (2.477)$$

wobei wir von Anfang an nicht annehmen wollen, dass α_j und β nur Zahlen sind, da sonst diese Gleichung nicht invariant wäre unter räumlichen Rotationen, und sicherlich auch nicht unter allgemeinen Lorentz-Transformationen. Die Wellenfunktion ψ habe N Komponenten,

$$\psi = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \vdots \\ \phi_N \end{pmatrix}, \quad (2.478)$$

so dass α_μ und β $N \times N$ -Matrizen sind. Nun soll dieser Ansatz kompatibel mit der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung $E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4$ sein, d.h. jede Komponente von ψ erfüllt gemäss Korrespondenzprinzip die Gleichung

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \phi_j}{\partial t^2} = \left\{ -\hbar^2 c^2 \vec{\nabla}^2 + m^2 c^4 \right\} \phi_j, \quad (2.479)$$

die der Klein-Gordon-Gleichung entspricht. Diese Gleichung soll sich aus (2.477) durch einmalige Iteration ergeben. Also findet man

$$\begin{aligned} -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} &= -\hbar^2 c^2 \sum_{i,j=\{x,y,z\}} \frac{\alpha_j \alpha_i + \alpha_i \alpha_j}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^i \partial x^j} \\ &\quad + \frac{\hbar m c^3}{i} \sum_{i=\{x,y,z\}} (\alpha_i \beta + \beta \alpha_i) \frac{\partial \psi}{\partial x^i} + \beta^2 m^2 c^4 \psi. \end{aligned} \quad (2.480)$$

Durch Vergleich zwischen (2.479) und (2.480) können wir folgende Bedingungen aufstellen:

⁸Sehr instruktives Lehrbuch: J.D. Bjorken und S.D. Drell: Relativistische Quantenmechanik B.I.-Hochschultaschenbücher.

$$\begin{aligned}
\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i &= 2\delta_{ij} \\
\alpha_i \beta + \beta \alpha_i &= 0 \\
\alpha_i^2 &= \beta^2 = 1
\end{aligned} \tag{2.481}$$

Die Matrizen müssen hermitesch sein, da \hat{H} hermitesch ist. Daher können sie wegen $\alpha_i^2 = \beta^2 = 1$ nur die Eigenwerte $+1$ oder -1 haben. Weiter finden wir $\alpha_j = -\beta \alpha_j \beta$, so dass für die Spur gilt

$$Sp \alpha_j = Sp \beta^2 \alpha_j = Sp \beta \alpha_j \beta = -Sp \alpha_j \Rightarrow Sp \alpha_j = 0 \tag{2.482}$$

und analog $Sp \beta = 0$. Dies bedingt, dass mit obigen Eigenwerten ± 1 die Dimension der Matrizen N gerade sein muss. Es ist nicht möglich für $N = 2$ vier antikommutierende Matrizen mit verschwindender Spur zu finden, denn es gibt nur drei Pauli-Matrizen und die Einheitsmatrix als unabhängige Basismatrizen. Daher muss N mindestens 4 sein.

Eine konkrete Darstellung dieser vier Matrizen für $N = 4$ ist

$$\alpha_j = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_j \\ \sigma_j & 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 \\ 0 & -\sigma_0 \end{pmatrix} \tag{2.483}$$

wobei σ_j die Pauli-Matrizen und σ_0 die 2×2 -Einheitsmatrix ist. Mit diesen Matrizen wird (2.477) *Dirac-Gleichung* genannt. Wir werden jedoch bald eine leicht modifizierte Formulierung einführen.

Kontinuitätsgleichung: Wir betrachten die zeitliche Ableitung des Skalars $\psi^\dagger \psi$,

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi^\dagger \psi = \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial t} \psi + \psi^\dagger \frac{\partial \psi}{\partial t} . \tag{2.484}$$

Durch Einsetzen der Dirac-Gleichung (2.477) und ihrer komplex konjugierten erhalten wir dann die Beziehung

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \psi^\dagger \psi &= -c \left\{ (\vec{\nabla} \psi^\dagger) \cdot \vec{\alpha}^\dagger \psi + \psi^\dagger \vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} \psi \right\} + \frac{imc^2}{\hbar} (\psi^\dagger \beta^\dagger \psi - \psi^\dagger \beta \psi) \\
&= -\vec{\nabla} \cdot c \psi^\dagger \vec{\alpha} \psi ,
\end{aligned} \tag{2.485}$$

wobei verwendet wurde, dass die Matrizen hermitesch sind. Diese Gleichung hat nun die Struktur der Kontinuitätsgleichung und wir können sofort die Dichte und die Stromdichte definieren als

$$\rho = \psi^\dagger \psi \quad \text{und} \quad \vec{j} = c \psi^\dagger \vec{\alpha} \psi , \tag{2.486}$$

oder als Viererstromdichte $j^\mu = (j^0, \vec{j}) = (c\rho, \vec{j})$. Beachte, dass $c\vec{\alpha}$ dem Geschwindigkeitsoperator entspricht, den wir etwas später noch herleiten werden. Dann hat die Kontinuitätsgleichung die kovariante Form

$$\frac{\partial}{\partial x^\mu} j^\mu = 0 , \tag{2.487}$$

wobei wir die Konvention verwenden, dass über gleiche Indizes summiert wird. In dieser Formulierung ist die Einteilchendichte positiv definit und kann vorderhand als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretiert werden. Man beachte den Unterschied zur Klein-Gordon-Formulierung, in der die Dichte auch negative Werte annehmen konnte und daher als Folge des intrinsischen Vielteilchenaspektes (Teilchen-Antiteilchen-Erzeugung / -Vernichtung) nicht so interpretiert werden konnte. Wir werden jedoch im Folgenden sehen, dass wir auch hier die Interpretation anpassen müssen.

Kovariante Form der Dirac-Gleichung: Wir multiplizieren die Dirac-Gleichung (2.477) mit β/c und erhalten die Form

$$i\hbar\beta\frac{\partial\psi}{\partial x^0} + i\hbar\beta\vec{\alpha}\cdot\vec{\nabla}\psi - mc\psi = 0 \quad (2.488)$$

wobei $x^0 = ct$. Wir führen die neuen Matrizen ein

$$\gamma^0 = \beta = \begin{pmatrix} \sigma^0 & 0 \\ 0 & -\sigma^0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \gamma^j = \beta\alpha^j = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^j \\ -\sigma^j & 0 \end{pmatrix} \quad (2.489)$$

und schreiben

$$\left(-i\gamma^\mu\frac{\partial}{\partial x^\mu} + \frac{mc}{\hbar}\right)\psi = 0 \quad (2.490)$$

Die γ^μ -Matrizen besitzen folgende Eigenschaften:

$$\gamma^0 = \gamma^{0\dagger} \quad \text{hermitesch,} \quad \gamma^\mu = -\gamma^{\mu\dagger} \quad \text{antihermitesch} \quad (2.491)$$

$$\gamma^\mu\gamma^\nu + \gamma^\nu\gamma^\mu = 2g^{\mu\nu}1 \quad (2.492)$$

wobei

$$g^{\mu\nu} = g_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.493)$$

Ferner gilt $(\gamma^0)^2 = 1$ und $(\vec{\gamma})^2 = 1$. Die Dichte und die Stromdichte erhalten nun die Form

$$(\rho, \vec{j}) = (\psi^\dagger\psi, c\psi^\dagger\vec{\alpha}\psi) \quad \rightarrow \quad j^\mu = c\bar{\psi}\gamma^\mu\psi, \quad (2.494)$$

wobei $\bar{\psi} = \psi^\dagger\gamma^0$.

Relativistische Kovarianz der Dirac-Gleichung: Wir betrachten das Verhalten der Dirac-Gleichung unter den allgemeinen Lorentz-Transformationen:

$$(\gamma^\mu\hat{p}_\mu - mc)\psi = 0 \quad \text{mit dem Vierervektor} \quad \hat{p}_\mu = (\hat{p}_0, -\vec{\hat{p}}) = \left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, i\hbar\vec{\nabla}\right). \quad (2.495)$$

Zunächst untersuchen wir die einfachen Rotationen im dreidimensionalen Raum (Drehung um Winkel θ für die Achse \vec{n} , d.h. $\vec{\theta} = \theta\vec{n}$):

$$x^0 \rightarrow x^{0'} = x^0, \vec{r} \rightarrow \vec{r}' = R(\vec{\theta}) \vec{r} \quad \text{und} \quad p^0 \rightarrow p^{0'} = p^0, \vec{p} \rightarrow \vec{p}' = R(\vec{\theta}) \vec{p}. \quad (2.496)$$

Die Wellenfunktion erfährt dann die Transformation

$$\psi'(\vec{x}', t) = S_R \psi(\vec{x}, t), \quad (2.497)$$

wobei wir verlangen, dass $(\gamma^\mu \hat{p}'_\mu - mc)\psi'(\vec{x}', t) = 0$. Damit gilt

$$S_R \gamma^0 S_R^{-1} = \gamma^0 \quad \text{und} \quad S_R \vec{\gamma} S_R^{-1} \cdot \vec{p} = \vec{\gamma} \cdot \vec{p}', \quad (2.498)$$

was nach etwas Algebra auf

$$S_R = \begin{pmatrix} e^{i\vec{\sigma} \cdot \vec{\theta}/2} & 0 \\ 0 & e^{i\vec{\sigma} \cdot \vec{\theta}/2} \end{pmatrix} \quad (2.499)$$

führt. Es folgt, dass $S_R^{-1} = S_R^+$, d.h. S_R ist unitär. Daher folgt auch

$$\psi'^{\dagger}(\vec{x}', t)\psi'(\vec{x}', t) = \psi^{\dagger}(\vec{x}, t)\psi(\vec{x}, t). \quad (2.500)$$

Nun wenden wir uns der allgemeinen Lorentz-Transformation (auch Lorentz-Boost genannt) zu, für die wir die folgende Notation einführen:

$$x'^{\mu} = a^{\mu}_{\nu} x^{\nu} \quad \text{und} \quad x'^{\mu} x'_{\mu} = x^{\mu} x_{\mu} \quad \Rightarrow \quad a^{\nu}_{\mu} a_{\nu}^{\sigma} = \delta_{\mu}^{\sigma}, \quad (2.501)$$

wobei $\delta_{\mu}^{\mu} = 1$ und $\delta_{\nu}^{\mu} = 0$ für $\mu \neq \nu$. Analog gilt für den Vierer-Impuls

$$\hat{p}'_{\mu} = a_{\mu}^{\nu} \hat{p}_{\nu}. \quad (2.502)$$

Wie vorher suchen wir nun eine Matrix mit der Eigenschaft, dass

$$\psi'(x') = S_L \psi(x) \quad \Rightarrow \quad (\gamma^{\mu} \hat{p}'_{\mu} - mc)\psi'(x') = 0 \quad \Leftrightarrow \quad (\gamma^{\mu} \hat{p}_{\mu} - mc)\psi(x) = 0 \quad (2.503)$$

erfüllt ist. Dies bedeutet, dass

$$S_L \gamma^{\mu} S_L^{-1} = \gamma^{\nu} a_{\nu}^{\mu} \quad \text{und} \quad S_L^{-1} \gamma^{\nu} S_L = a^{\nu}_{\mu} \gamma^{\mu}. \quad (2.504)$$

Beachte, dass $S_L S_L^{-1} = 1$. Die Struktur eines Lorentz-Boosts ist formal ähnlich zu einer Rotation, denn für $\vec{v} \parallel x^1$ finden wir

$$\begin{pmatrix} x'^0 \\ x'^1 \\ x'^2 \\ x'^3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cosh \omega & \sinh \omega & 0 & 0 \\ \sinh \omega & \cosh \omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x^0 \\ x^1 \\ x^2 \\ x^3 \end{pmatrix}. \quad (2.505)$$

wobei $\tanh \omega = v/c$. Entsprechend hat S_L die Form

$$S_L = e^{\alpha^1 \omega/2} = 1 \cosh\left(\frac{\omega}{2}\right) + \alpha^1 \sinh\left(\frac{\omega}{2}\right) = \begin{pmatrix} \sigma^0 \cosh \frac{\omega}{2} & \sigma^1 \sinh \frac{\omega}{2} \\ \sigma^1 \sinh \frac{\omega}{2} & \sigma^0 \cosh \frac{\omega}{2} \end{pmatrix}, \quad (2.506)$$

so dass

$$S_L \gamma^0 S_L^{-1} = \gamma^0 \cosh \omega - \gamma^1 \sinh \omega, \quad S_L \gamma^1 S_L^{-1} = -\gamma^0 \sinh \omega + \gamma^1 \cosh \omega. \quad (2.507)$$

Die allgemeine Form für beliebige Relativgeschwindigkeiten ist

$$S_L = \exp \left(\frac{\vec{\alpha} \cdot \vec{v} \omega}{2|\vec{v}|} \right). \quad (2.508)$$

Damit ist die Dirac-Gleichung kovariant unter allen Lorentz-Transformationen, d.h. Boosts, die Kombinationen von Rotation und Lorentz-Transformation sind.

Für eine beliebige Transformation bestehend aus S_R und S_L folgt aus (2.508), dass

$$S^{-1} = \gamma^0 S^\dagger \gamma^0, \quad (2.509)$$

$$\Rightarrow \quad \bar{\psi}'(x') = \psi'^\dagger(x') \gamma^0 = \psi'^\dagger(x) S^\dagger \gamma^0 = \psi^\dagger(x) \gamma^0 S^{-1} = \bar{\psi}(x) S^{-1}. \quad (2.510)$$

Damit ist $\bar{\psi}(x)\psi(x) = \bar{\psi}'(x')\psi'(x')$ ein Skalar, und die Stromdichte j^μ transformiert wie ein Vierervektor

$$j'^\mu(x') = c\bar{\psi}'(x')\gamma^\mu\psi'(x') = c\bar{\psi}(x)S^{-1}\gamma^\mu S\psi(x) = ca^\mu{}_\nu\bar{\psi}(x)\gamma^\nu\psi(x) = a^\mu{}_\nu j^\nu(x). \quad (2.511)$$

Diese Eigenschaften lassen sich auf allgemeinere Tensoren erweitern.

2.8.2 Freie Teilchen

Freie Teilchen werden auch in der Dirac-Theorie durch ebene Wellen beschrieben:

$$\psi(\vec{x}, t) = u e^{-i(p^0 x^0 - \vec{p} \cdot \vec{x})/\hbar}, \quad (2.512)$$

wobei u ein Vierkomponenten-Vektor ist und $(p^0)^2 = \vec{p}^2 + m^2 c^2$. Zunächst betrachten wir das Beispiel eines Teilchens in seinem Ruhesystem, das die Gleichung,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \beta m c^2 \psi \quad (2.513)$$

erfüllt. Es gibt vier Lösungen: zwei mit positiver Energie,

$$\psi_1^{(+)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-imc^2 t/\hbar}, \quad \psi_2^{(+)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-imc^2 t/\hbar}, \quad (2.514)$$

und zwei mit negativer Energie,

$$\psi_1^{(-)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{+imc^2 t/\hbar}, \quad \psi_2^{(-)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{+imc^2 t/\hbar}. \quad (2.515)$$

Spin, Helizität, Drehimpuls und Spin-Bahn-Kopplung: Die Lösungen (2.514) und (2.515) sind auch Eigenvektoren des Operators

$$\Sigma^3 = \begin{pmatrix} \sigma^3 & 0 \\ 0 & \sigma^3 \end{pmatrix} \quad (2.516)$$

mit

$$\Sigma^3 \psi_1^{(\pm)} = +\psi_1^{(\pm)} \quad \text{und} \quad \Sigma^3 \psi_2^{(\pm)} = -\psi_2^{(\pm)} \quad (2.517)$$

im Ruhesystem des Teilchens. Wir können

$$\frac{\hbar}{2} \vec{\Sigma} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix} \quad (2.518)$$

als Spin-Operator interpretieren und aus

$$\frac{\hbar^2}{4} \vec{\Sigma}^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \quad (2.519)$$

schliessen wir, dass die obigen Lösungen Spin-1/2 Spinoren beschreiben. Offensichtlich kommutiert dieser Spinoperator mit dem Hamilton-Operator des Ruhesystems $\widehat{H}_r = \beta mc^2$.

Für endliche Geschwindigkeit, $\vec{p} \neq 0$, vertauscht der Spin-Operator nicht mehr mit dem Dirac-Hamilton-Operator und der Spin ist im allgemeinen keine Erhaltungsgrösse (Quantenzahl) mehr.

$$[\widehat{H}_D, \vec{\Sigma}] \neq 0 \quad \text{mit} \quad \widehat{H}_D = c \vec{\alpha} \cdot \widehat{\vec{p}} + \beta mc^2 \quad (2.520)$$

Die Helizität, d.h. die Spinkomponente parallel zu Impuls ($\vec{\Sigma} \parallel \vec{p}$) bleibt erhalten. Der entsprechende Operator ist definiert als

$$\widehat{h}(\vec{p}) = \begin{pmatrix} \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{|\vec{p}|} & 0 \\ 0 & \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{|\vec{p}|} \end{pmatrix} \quad \Rightarrow \quad [\widehat{H}_D, \widehat{h}(\vec{p})] = 0 \quad (2.521)$$

Wir suchen eine weitere Erhaltungsgrösse, die mit dem Spin zusammenhängt. Betrachte den Kommutator

$$[\widehat{H}_D, \Sigma_x] = 2ic(\alpha_y \widehat{p}_z - \alpha_z \widehat{p}_y), \quad (2.522)$$

den wir mit dem Kommutator des Drehimpulses vergleichen wollen ($\widehat{\vec{L}} = \widehat{\vec{x}} \times \widehat{\vec{p}}$):

$$[\widehat{H}_D, \widehat{L}_x] = [c \vec{\alpha} \cdot \widehat{\vec{p}} + \beta mc^2, \widehat{y} \widehat{p}_z - \widehat{z} \widehat{p}_y] = i\hbar c(\alpha_z \widehat{p}_y - \alpha_y \widehat{p}_z). \quad (2.523)$$

Wenn wir daher (2.522) mit $\hbar/2$ multiplizieren und zu (2.523) addieren finden wir einen kommutierenden Operator:

$$[\widehat{H}_D, \widehat{\vec{L}} + \frac{\hbar}{2} \vec{\Sigma}] = 0 \quad \Rightarrow \quad \widehat{\vec{J}} = \widehat{\vec{L}} + \widehat{\vec{S}} = \widehat{\vec{L}} + \frac{\hbar}{2} \vec{\Sigma} \quad \text{Gesamtdrehimpuls.} \quad (2.524)$$

Das bedeutet, dass der Gesamtdrehimpuls $\widehat{\vec{J}}$ eine Erhaltungsgrösse ist, während sowohl Spin als auch Drehimpuls unabhängig nicht mehr erhalten sind, ausser im Grenzfall $\vec{p} \rightarrow 0$. Dies ist der Effekt der Spin-Bahn-Kopplung, die wir früher als relativistische Korrektur von Hand in unsere Theorien eingebaut haben. Die Spin-Bahn-Kopplung ist jetzt natürlich in der Dirac-Theorie enthalten.

Nun wenden wir uns den ebenen Wellen bei endlichem Impuls zu. Wir spalten den Vektor ψ in zwei Unterspinoren auf, so dass die Dirac-Gleichung die Form

$$\widehat{p}^0 \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} mc & \vec{\sigma} \cdot \widehat{\vec{p}} \\ \vec{\sigma} \cdot \widehat{\vec{p}} & -mc \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (2.525)$$

annimmt. Diese Gleichung kann einfach durch Eliminierung einer der beiden Spinoren gelöst werden:

$$\chi = \frac{\vec{\sigma} \cdot \widehat{\vec{p}}}{\widehat{p}^0 + mc} \phi \quad \Rightarrow \quad \widehat{p}^0 \phi = \left\{ mc + \frac{(\vec{\sigma} \cdot \widehat{\vec{p}})^2}{\widehat{p}^0 + mc} \right\} \phi \quad (2.526)$$

Zusammen mit den Beziehungen

$$(\vec{\sigma} \cdot \widehat{\vec{p}})^2 = \widehat{p}^2, \quad \widehat{p}^0(\widehat{p}^0 + mc) = mc(\widehat{p}^0 + mc) + \widehat{p}^2 \quad \text{und} \quad (\widehat{p}^0)^2 = \widehat{p}^2 + m^2 c^2 \quad (2.527)$$

ergeben sich dann die Lösungen:

Positive Energie:

$$\begin{aligned} \psi_{1\vec{p}}^{(+)} &= \sqrt{\frac{E_{\vec{p}} + mc^2}{2mc^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{p_z c}{E_{\vec{p}} + mc^2} \\ \frac{(p_x + ip_y)c}{E_{\vec{p}} + mc^2} \end{pmatrix} e^{i(\vec{p} \cdot \vec{x} - E_{\vec{p}} t)/\hbar} = \sqrt{\frac{mc^2}{E_{\vec{p}} V}} u^{(1)}(\vec{p}) e^{i(\vec{p} \cdot \vec{x} - E_{\vec{p}} t)/\hbar} \\ \psi_{2\vec{p}}^{(+)} &= \sqrt{\frac{E_{\vec{p}} + mc^2}{2mc^2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{(p_x - ip_y)c}{E_{\vec{p}} + mc^2} \\ \frac{-p_z c}{E_{\vec{p}} + mc^2} \end{pmatrix} e^{i(\vec{p} \cdot \vec{x} - E_{\vec{p}} t)/\hbar} = \sqrt{\frac{mc^2}{E_{\vec{p}} V}} u^{(2)}(\vec{p}) e^{i(\vec{p} \cdot \vec{x} - E_{\vec{p}} t)/\hbar} \end{aligned} \quad (2.528)$$

Negative Energie:

$$\begin{aligned}\psi_{1\vec{p}}^{(-)} &= \sqrt{\frac{E_{\vec{p}} + mc^2}{2mc^2}} \begin{pmatrix} \frac{p_z c}{E_{\vec{p}} + mc^2} \\ \frac{(p_x + ip_y)c}{E_{\vec{p}} + mc^2} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-i(\vec{p} \cdot \vec{x} - E_{\vec{p}} t)/\hbar} = \sqrt{\frac{mc^2}{E_{\vec{p}} V}} u^{(3)}(\vec{p}) e^{-i(\vec{p} \cdot \vec{x} - E_{\vec{p}} t)/\hbar} \\ \psi_{2\vec{p}}^{(-)} &= \sqrt{\frac{E_{\vec{p}} + mc^2}{2mc^2}} \begin{pmatrix} \frac{(p_x - ip_y)c}{E_{\vec{p}} + mc^2} \\ \frac{-p_z c}{E_{\vec{p}} + mc^2} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{-i(\vec{p} \cdot \vec{x} - E_{\vec{p}} t)/\hbar} = \sqrt{\frac{mc^2}{E_{\vec{p}} V}} u^{(4)}(\vec{p}) e^{-i(\vec{p} \cdot \vec{x} - E_{\vec{p}} t)/\hbar}\end{aligned}\tag{2.529}$$

mit $E_{\vec{p}} = \sqrt{\vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4}$.

Diese Zustände sind orthogonal und ihre Norm

$$\psi_{i\vec{p}}^{(\pm)\dagger} \psi_{j\vec{p}}^{(\pm)} = \frac{E_{\vec{p}}}{mc^2} \delta_{ij} \quad E_{\vec{p}} > 0\tag{2.530}$$

ist abhängig vom Bezugssystem, da $c\rho$ die 0-Komponente eines Vierer-Vektors ist.

Zitterbewegung: Obwohl wir eine positiv-definite Dichte finden, haben wir analog zur Klein-Gordon-Formulierung wieder unvermeidbar Lösungen negativer Energie. Zwar können wir im Falle freier Teilchen genau zwischen Zuständen positiver und negativer Energie unterscheiden. Sobald wir jedoch einen lokalisierten Zustand betrachten, etwa einen gebundenen Zustand, dann ist eine einfache Separierung nicht mehr möglich. Eine allgemeine Wellenfunktion kann nämlich durch Überlagerung ebener Wellen erzeugt werden.

$$\psi(\vec{x}, t) = \sum_{\vec{p}} \sqrt{\frac{mc^2}{E_{\vec{p}} V}} \left\{ \sum_{l=1,2} c_{\vec{p}l} u^{(l)}(\vec{p}) e^{i(\vec{p} \cdot \vec{x} - E_{\vec{p}} t)/\hbar} + \sum_{l=3,4} c_{\vec{p}l} u^{(l)}(\vec{p}) e^{-i(\vec{p} \cdot \vec{x} - E_{\vec{p}} t)/\hbar} \right\}.\tag{2.531}$$

Betrachten wir nun einen Zustand, der zur Zeit $t = 0$ durch die Wellenfunktion

$$\psi(\vec{x}, 0) = \begin{pmatrix} \phi(\vec{x}) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}\tag{2.532}$$

gegeben sei. Durch die Fouriertransformation finden wir die Koeffizienten in der Entwicklung (2.531) mit der Bedingung,

$$c_{-\vec{p}3} = -\frac{p_z c}{E_{\vec{p}} + mc^2} c_{\vec{p}1} \quad \text{und} \quad c_{-\vec{p}4} = -\frac{(p_x - ip_y)c}{E_{\vec{p}} + mc^2} c_{\vec{p}1}.\tag{2.533}$$

Wegen der Heisenberg-Unschärferelation $\Delta x \Delta p_x \sim \hbar$ gilt, dass die Koeffizienten $c_{-\vec{p}3}$ und $c_{-\vec{p}4}$ vergleichbar mit $c_{\vec{p}1}$ werden, wenn das Teilchen auf einer Längenskala $\Delta x \leq \hbar/mc = \lambda_C$ (Compton-Wellenlänge) lokalisiert ist. Der Zustand eines Elektrons, das auf engem Raum eingeschlossen wird, enthält sowohl Komponenten positiver als auch negativer Energie, analog zum Problem des Klein'schen Paradoxes.

Betrachten wir nun den Operator der Geschwindigkeit. Dieser ergibt sich aus der Bewegungsgleichung des Ortsoperators:

$$\hat{v}^j = \frac{d}{dt} \hat{x}^j = \frac{\hbar}{i} [\hat{H}_D, \hat{x}^j] = c\alpha_j \quad (2.534)$$

Interessanterweise ist die Geschwindigkeit keine Erhaltungsgrösse, auch wenn der Impuls erhalten ist, denn $[\hat{H}_D, \alpha_\mu] \neq 0$. Unter Verwendung von (2.531) berechnen wir den Erwartungswert der Geschwindigkeit:

$$\begin{aligned} \langle v^j(t) \rangle &= \int d^3r \psi(\vec{x}, t)^\dagger \hat{v}^j \psi(\vec{x}, t) \\ &= \sum_{\vec{p}} \frac{p^j c^2}{E_{\vec{p}}} \left\{ \sum_{l=1,2} |c_{\vec{p}l}|^2 - \sum_{l=3,4} |c_{\vec{p}l}|^2 \right\} \\ &\quad + \sum_{\vec{p}} \sum_{r=1,2} \sum_{r'=3,4} \frac{mc^2}{E_{\vec{p}}} \left[c_{\vec{p}r'}^* c_{\vec{p}r} u^{(r')}(\vec{p})^\dagger c \alpha_j u^{(r)}(\vec{p}) e^{-2iE_{\vec{p}}t/\hbar} \right. \\ &\quad \left. + c_{\vec{p}r'} c_{\vec{p}r}^* u^{(r)}(\vec{p})^\dagger c \alpha_j u^{(r')}(\vec{p}) e^{2iE_{\vec{p}}t/\hbar} \right]. \end{aligned} \quad (2.535)$$

Die ersten beiden Terme zeigen an, dass die Komponenten positiver und negativer Energie entgegengesetzte Geschwindigkeit haben. Die nachfolgenden Mischterme weisen schnelle Oszillationen mit der Frequenz $\sim 2mc^2/\hbar$ auf. Dies wird *Zitterbewegung* genannt und findet sich natürlich auch im Erwartungswert der Ortskoordinate, die sich durch Integration von $\langle v_\mu(t) \rangle$ nach der Zeit t ergibt:

$$\begin{aligned} \langle r_\mu(t) \rangle &= \sum_{\vec{p}} \frac{p_\mu c^2}{E_{\vec{p}}} t \left\{ \sum_{l=1,2} |c_{\vec{p}l}|^2 - \sum_{l=3,4} |c_{\vec{p}l}|^2 \right\} \\ &\quad + \sum_{\vec{p}} \sum_{r=1,2} \sum_{r'=3,4} \frac{i\hbar}{2mc} \left(\frac{mc^2}{E_{\vec{p}}} \right)^2 \left[c_{\vec{p}r'}^* c_{\vec{p}r} u^{(r')}(\vec{p})^\dagger c \alpha_\mu u^{(r)}(\vec{p}) e^{-2iE_{\vec{p}}t/\hbar} \right. \\ &\quad \left. - c_{\vec{p}r'} c_{\vec{p}r}^* u^{(r)}(\vec{p})^\dagger c \alpha_\mu u^{(r')}(\vec{p}) e^{2iE_{\vec{p}}t/\hbar} \right]. \end{aligned} \quad (2.536)$$

Die Zitterbewegung des Teilchens für ein Wellenpaket ist von der Grössenordnung Compton-Wellenlänge $\lambda_C = \hbar/mc = 3.9 \times 10^{-11}$ cm. Diese zusätzlich schnelle Bewegung entspricht einer Art Verschmierung des Elektrons. Damit fühlt das Elektron am Punkt \vec{x} nicht einfach das Potential $V(\vec{x})$, sondern eigentlich $V(\vec{x} + \delta\vec{x})$. Da $\delta\vec{x}$ klein ist können wir entwickeln und erhalten

$$V(\vec{x} + \delta\vec{x}) = V(\vec{x}) + \delta\vec{x} \cdot \vec{\nabla} V(\vec{x}) + \frac{1}{2} \delta x_\mu \delta x_\nu \frac{\partial^2 V}{\partial x_\mu \partial x_\nu} + \dots \quad (2.537)$$

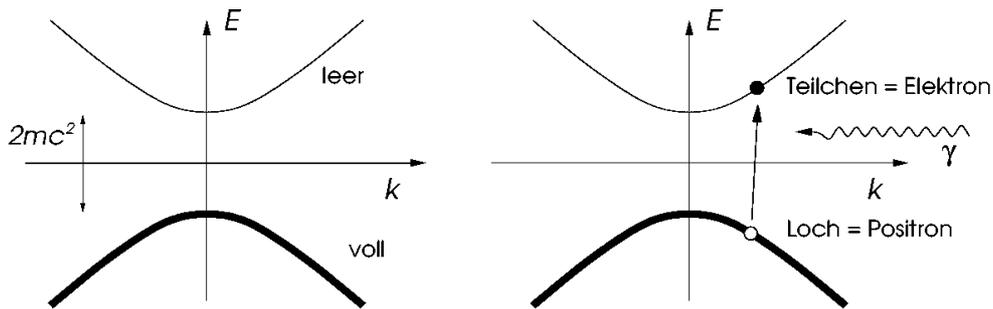
Wenn wir dies zeitlich mitteln (die Zitterbewegung geschieht auf einer Zeitskala $t \geq \hbar/2mc^2 \sim 10^{-21}$ s) und für $|\delta x_\mu| = \hbar/mc$ annehmen (aber $\overline{\delta x_\mu} = 0$), erhalten wir

$$\overline{V(\vec{x})} = V(\vec{x}) + \frac{1}{6} \left(\frac{\hbar}{mc} \right)^2 \vec{\nabla}^2 V(\vec{x}) \quad (2.538)$$

Diesen Korrekturterm werden wir später im nicht-relativistischen Grenzfall wieder als Darwin-Term antreffen, wenn auch mit einem leicht unterschiedlichen Vorfaktor.

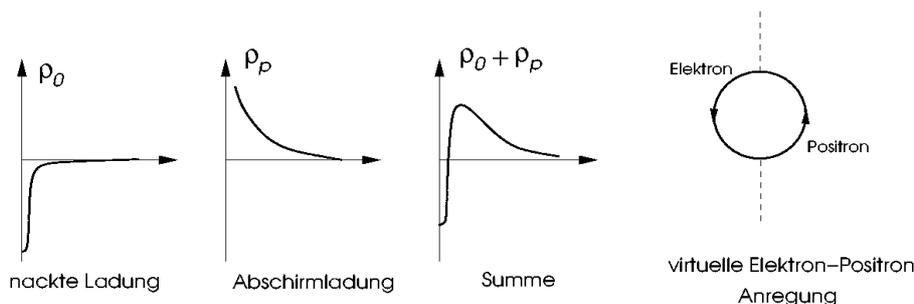
2.8.3 Der Dirac-See

Wie in der Klein-Gordon-Formulierung (spinlose Bosonen) haben wir hier Elektronenzustände negativer Energie. Dies ergibt insofern ein Problem, als Atome dadurch nicht mehr stabil wären. Der nicht-relativistische Grundzustand des Elektrons im Wasserstoff-Atom könnte gemäss der Dirac-Gleichungen durch Strahlungsemission in einen Zustand negativer Energie zerfallen und schliesslich bis zu unendlich tiefen Energien kollabieren. Dirac hat einen eleganten Ausweg aus diesem Dilemma gefunden. Im Dirac-Bild entspricht das Vakuum der Situation, in der alle stationären Zustände der Dirac-Gleichung mit negativer Energie durch Elektronen besetzt sind. Da wegen des Pauli-Prinzip keine weiteren Elektronen in diese negativen Zustände hineinpassen, kann der ursprüngliche Grundzustand des Atom auch nicht in Richtung negativer Energieniveaus zerfallen. Dieses Vakuum wird auch Dirac-See genannt, in Analogie zum Fermi-See des nicht-relativistischen Elektronengases.



Dieses Bild hat sehr grosse Ähnlichkeit mit dem Spektrum eines Halbleiters, wo das Valenzband und Leitungsband mit den Zuständen negativer bzw. positiver Energie identifiziert wird. Diese Beschreibung hat weitreichende Folgen, indem nämlich die Möglichkeit besteht, durch Photonabsorption ein Elektron von einem negativen Energiezustand in einen positiven anzuregen. Damit hinterlässt man ein "Loch" im Dirac-See und gewinnt ein Elektron mit positiver Energie. Das Loch entspricht einem Teilchen mit positiver Ladung, da im Dirac-See eine Ladung fehlt. Falls ein Elektron des Impuls \vec{p} und Spins $\hbar\langle\Sigma^3\rangle$ entfernt wurde, hat der Dirac-See Impuls $-\vec{p}$ und $-\hbar\langle\Sigma^3\rangle$. Wir identifizieren dieses Loch als das Antiteilchen zum Elektron, ein sogenanntes *Positron*. Man beachte, dass historisch Dirac das Antiteilchen aus seiner Theorie vorhersagte. Es wurde erst einige Jahre danach tatsächlich im Experiment nachgewiesen (Anderson, 1932). Im Vergleich der beiden Theorien (Klein-Gordon und Dirac) ergeben sich klare Unterschiede. Die Dichte kann in der Klein-Gordon-Formulierung (für spinlose Bosonen) beide Vorzeichen annehmen, so dass die Teilchenzahl veränderlich ist, während die Ladung erhalten bleibt. Damit kann es nicht geschehen, dass aus einem Teilchen ein Antiteilchen entsteht. Dagegen ist die Dichte immer positiv für die Elektronen in der Dirac-Formulierung. Es ist das Pauli-Prinzip, das verhindert, dass sich Elektronen in Positronen verwandeln und umgekehrt.

Vakuum-Polarisation: Die Präsenz des Dirac-Sees bringt neue Aspekte ins Spiel. Betrachten wir zum Beispiel eine statische Punktladung (Elektron, Proton, ... mit $\rho_0(\vec{x}) = q_0\delta^{(3)}(\vec{x})$), dann führt die Ladung zu einer elektrostatischen Polarisation des Dirac-Sees, d.h. des Vakuums. Da der gefüllte Dirac-See inert ist, bedeutet diese Polarisation, dass Elektron-Loch-Paare virtuell erzeugt werden (wie in zweiter Ordnung Störungstheorie).



Das Resultat der Vakuum-Polarisation ist die effektive Abschirmung der Punktladung, d.h. um die Ladung formiert sich eine Wolke umgekehrter Polarisationsladung ($\rho_p(r)$), so dass auf Distanzen grösser als r_0 eine reduzierte Ladung beobachtet wird:

$$q = \int d^3r(\rho_0(\vec{x}) + \rho_p(\vec{x})) \quad (2.539)$$

Diese reduzierte Ladung entspricht der von uns gemessenen Ladung. Deshalb ist die Ladung $\pm e$ des Elektrons oder Protons nur eine effektive Ladung. Die wahre (oder nackte) Ladung q_0 kommt erst zum Vorschein, wenn wir uns sehr nahe bei der Ladung befinden. Obwohl die Länge r_0 sehr kurz ist (\sim Compton-Wellenlänge), kann man den Abschirmeffekt experimentell beobachten. Die Energieniveaus der s-Elektronenzustände in einem Atom sind etwas niedriger als erwartet, da diese Elektronen beliebig nahe an den Kern herankommen und so von der positiveren Ladung noch mehr angezogen werden. Zustände höheren Drehimpulses sind wegen der Zentrifugalkraft weiter entfernt vom Kern und sehen nur die abgeschirmte Ladung. Man beachte, dass ähnliche Abschirmphänomene für Ladungen durch Elektron-Loch-Polarisation des Fermi-Sees auch in Metallen vorkommen.

2.8.4 Symmetrien und Erhaltungssätze

Wir haben uns im Zusammenhang mit Symmetrien schon früher mit der allgemeinen Lorentz-Kovarianz des Dirac-Hamilton-Operators beschäftigt. Ferner haben wir gesehen, dass der Gesamtdrehimpuls,

$$\widehat{\vec{J}} = \widehat{\vec{L}} + \frac{\hbar}{2} \vec{\Sigma} , \quad (2.540)$$

eine Erhaltungsgrösse ist und daher mit \widehat{H}_D kommutiert. Rotationen müssen deshalb sowohl orbitalen Drehimpuls als auch Spin einschliessen, um die Dirac-Gleichungen forminvariant zu lassen. Der erzeugende Operator der Rotation ist also $\widehat{\vec{J}}$ mit

$$\widehat{U}(\vec{\theta}) = e^{i\vec{\theta} \cdot \widehat{\vec{J}}} . \quad (2.541)$$

Nun diskutieren noch wir eine Reihe weiterer Transformationen.

Parität: Die Parität, definiert durch $t' = t$ und $\vec{x}' = -\vec{x}$, entspricht

$$a^\nu{}_\mu = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = g^{\mu\nu} \quad \text{mit} \quad x'^{\nu} = a^\nu{}_\mu x^\mu . \quad (2.542)$$

Zunächst betrachten wir die Invarianz der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \quad \Rightarrow \quad \rho' = \rho \quad \text{und} \quad \vec{j}' = -\vec{j} . \quad (2.543)$$

Dies bedeutet, dass $A'_0 = A_0$ und $\vec{A}' = -\vec{A}$, denn das Vierer-Vektorpotential geht als Produkt $\rho A_0 + \vec{j} \cdot \vec{A}$ ($= \rho' A'_0 + \vec{j}' \cdot \vec{A}'$) in den Hamilton-Operator ein. Die entsprechende Transformation der Wellenfunktion $\psi'(\vec{x}', t') = S_P \psi(\vec{x}, t)$ ergibt sich durch Vergleich der Dirac-Gleichungen, i.e.

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(\vec{x}, A^\mu) \right] \psi(\vec{x}, t) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad S_P \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} - \hat{H}(\vec{x}', A^{\mu'}) \right] \underbrace{S_P^{-1} S_P \psi(\vec{x}, t)}_{\psi'(\vec{x}', t')} = 0 \quad (2.544)$$

so dass

$$\left\{ \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - eA_0 \right) - \vec{\alpha} \cdot \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) - mc\beta \right\} \psi(\vec{x}, t) = 0 \quad (2.545)$$

in

$$S_P \left\{ \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} - eA'_0 \right) + \vec{\alpha} \cdot \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}' - \frac{e}{c} \vec{A}' \right) - mc\beta \right\} S_P^{-1} \psi'(\vec{x}', t') = 0 \quad (2.546)$$

transformiert wird, woraus die Bedingung für die Forminvarianz folgt:

$$\vec{\alpha} \rightarrow -\vec{\alpha} ; \quad \beta \rightarrow \beta \quad (2.547)$$

Damit ist

$$S_P = \eta \gamma_0 \quad \text{und} \quad S_P^{-1} = \gamma_0 / \eta , \quad (2.548)$$

wobei $\gamma_0 = \beta$ und (2.481) verwendet wird. Wenn wir zusätzlich verlangen, dass die Dichte $\psi^\dagger \psi$ invariant bleibt, muss gelten $|\eta|^2 = 1$ oder $\eta = e^{i\phi}$, wobei wir $\phi = 0$ wählen dürfen. Als ein Beispiel betrachten wir die Wirkung der Parität auf den Geschwindigkeitsoperator $c\vec{\alpha}$:

$$S_P(c\vec{\alpha})S_P^{-1} = c\gamma_0 \vec{\alpha} \gamma_0 = c\beta \vec{\alpha} \beta = -c\vec{\alpha} , \quad (2.549)$$

d.h. die Geschwindigkeit wird umgedreht. Für das Skalar- und Vektor-Potential folgt aus (2.546) natürlich $A'_0 = A_0$ und $\vec{A}' = -\vec{A}$.

Zeitumkehr: Die Zeitumkehr entspricht $t' = -t$ und $\vec{x}' = \vec{x}$. Aus der Invarianz der Kontinuitätsgleichung schliessen wir analog zur Paritätstransformation, dass $A'_0 = A_0$ und $\vec{A}' = -\vec{A}$. Die zeitumgekehrte Form der Dirac-Gleichung (2.545) ist

$$S_T \left\{ \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} - eA'_0 \right) - \vec{\alpha} \cdot \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}' + \frac{e}{c} \vec{A}' \right) - mc\beta \right\} S_T^{-1} \psi' = 0, \quad (2.550)$$

woraus man schliesst, dass

$$i \rightarrow -i; \quad \vec{\alpha} \rightarrow -\vec{\alpha}; \quad \beta \rightarrow \beta \quad (2.551)$$

Damit können wir in gleicher Art wie vorhin die Transformation $\psi'(\vec{x}', t') = S_T \psi(\vec{x}, t)$ bestimmen:

$$S_T = i\gamma^1 \gamma^3 \hat{K} = -i\alpha^1 \alpha^3 \hat{K} = - \begin{pmatrix} \sigma^2 & 0 \\ 0 & \sigma^2 \end{pmatrix} \hat{K}, \quad (2.552)$$

wobei \hat{K} wie in Kapitel 6 der "Konjugiert-komplex"-Operator ist: $\hat{K} i \hat{K}^{-1} = -i$.
Zunächst wollen wir die Wirkung von S_T an einem Beispielszustand testen:

$$\psi = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-imc^2 t/\hbar} \rightarrow \psi'(\vec{x}', t') = S_T \psi(\vec{x}, t) = -i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-imc^2 t'/\hbar}. \quad (2.553)$$

Das Teilchen bleibt ein Teilchen, aber sein Spin wird umgedreht. Als weiteres Beispiel betrachten wir die Stromdichte $\vec{j} = c\psi^\dagger \vec{\alpha} \psi$:

$$\vec{j}' = c\psi'^\dagger S_T^{-1} \vec{\alpha} S_T \psi = -c\psi^\dagger \vec{\alpha} \psi = -\vec{j} \quad (2.554)$$

Ladungskonjugation: Für die Dirac-Gleichung gibt es noch eine weitere Symmetrie, nämlich diejenige, die zwischen Zuständen positiver und negativer Energie besteht. Einerseits können wir die Dirac-Gleichung für Elektronen aufstellen, die eine negative Ladung haben und deren Antiteilchen (Positronen) negative Energie haben (siehe (2.545)). Wir können aber genauso gut die Gleichungen vom Gesichtspunkt des Positrons aufstellen mit positiver Ladung und Antiteilchen (Elektronen) mit negativer Energie. Diese zueinander konjugierten Gleichungen lauten

$$\left\{ \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x^\mu} - \frac{e}{c} A_\mu \right) \gamma^\mu - mc \right\} \psi = 0 \Leftrightarrow S_c \left\{ \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x^{\mu'}} + \frac{e}{c} A'_\mu \right) \gamma^\mu - mc \right\} S_c^{-1} \psi_c = 0. \quad (2.555)$$

Dabei stellt die Wellenfunktion ψ_c den zu ψ ladungskonjugierten Zustand dar. Für die Forminvarianz ist erforderlich, dass

$$i \rightarrow -i; \quad \gamma^\mu \rightarrow -\gamma^\mu. \quad (2.556)$$

Damit finden wir, dass $\psi_c = S_c \psi$ mit

$$S_c = i\gamma^2 \hat{K}. \quad (2.557)$$

Wir wenden diese Transformation wiederum auf den Zustand an

$$\psi = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-imc^2 t/\hbar} \rightarrow \psi_c(\vec{x}, t) = S_c \psi(\vec{x}, t) = i \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{imc^2 t/\hbar}. \quad (2.558)$$

Dies führt auf ein Antiteilchen mit umgekehrtem Spin. Wir können die Ladungskonjugation auch auf den Viererstrom anwenden: $j^\mu \rightarrow -j^\mu$, was der Umkehrung des Vorzeichens der Ladung entspricht ($j^\mu = c\bar{\psi}\gamma^\mu\psi$).

2.8.5 Nicht-relativistischer Grenzfall

Wir betrachten nun den Grenzfall von $v \ll c$. Zu diesem Zweck schreiben wir die Dirac-Gleichung in einer modifizierten Spinorform, indem wir den Vierer-Spinor in zwei Zweier-Spinoren aufspalten:

$$\psi = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = \left\{ c \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 \\ 0 & -\sigma_0 \end{pmatrix} mc^2 + eA_0 \right\} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (2.559)$$

und in Komponenten

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = c \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \chi + (mc^2 + eA_0) \varphi \quad (2.560)$$

$$i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} = c \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \varphi - (mc^2 - eA_0) \chi \quad (2.561)$$

Wir gehen von (2.561) aus mit dem Ruhesystemansatz $\chi \sim e^{-imc^2t/\hbar}$ aus, woraus in erster Ordnung folgt

$$mc^2 \chi \approx c \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \varphi - mc^2 \chi \quad \Rightarrow \quad \chi \approx \frac{1}{2mc} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \varphi \sim \frac{v}{c} \varphi. \quad (2.562)$$

Dies nun eingesetzt in (2.560) liefert

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \right]^2 \varphi + (mc^2 + eA_0) \varphi \quad (2.563)$$

Wir verwenden nun die Identität $(\vec{a} \cdot \vec{\sigma})(\vec{b} \cdot \vec{\sigma}) = \vec{a} \cdot \vec{b} + i\sigma \cdot (\vec{a} \times \vec{b})$, so dass

$$\left[\left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \right]^2 \varphi = \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 \varphi - \frac{e\hbar}{c} \vec{\sigma} \cdot \underbrace{(\vec{\nabla} \times \vec{A} + \vec{A} \times \vec{\nabla})}_{=\vec{H}} \varphi, \quad (2.564)$$

wobei $\vec{H} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ das Magnetfeld ist. Damit erhalten wir in erster Ordnung von v/c ,

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 \varphi - \underbrace{\frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma} \cdot \vec{H}}_{g\mu_B \vec{S} \cdot \vec{H}} \varphi + (mc^2 + eA_0) \varphi. \quad (2.565)$$

Hier finden wir direkt die Kopplung des Magnetfeldes an das magnetische Moment des Spins, so dass unsere Interpretation des Spinors als Spinkomponenten nachträglich gerechtfertigt wird. Es ist ein Triumph der Dirac-Theorie, den gyromagnetischen Faktor $g = 2$ richtig zu finden.

Nun gehen wir eine Ordnung höher in (2.562):

$$\begin{aligned}
\chi &= \frac{1}{2mc} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \varphi - \frac{1}{2mc^2} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - mc^2 - eA_0 \right) \chi \\
&\approx \frac{1}{2mc} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \varphi - \frac{1}{4m^2c^3} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - mc^2 - eA_0 \right) \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \varphi \\
&\quad + \mathcal{O} \left(\frac{v^3}{c^3} \right),
\end{aligned} \tag{2.566}$$

wobei die zweite Zeile durch iteratives Einsetzen erhalten wird. Wir bearbeiten nun die zweite Korrektur, indem wir diese in (2.560) einsetzen:

$$\begin{aligned}
& - \frac{1}{4m^2c^3} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - mc^2 - eA_0 \right) \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \varphi \\
&= - \frac{1}{4m^2c^3} \left[\left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \right]^2 \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - mc^2 - eA_0 \right) \varphi \\
&\quad - \frac{ie\hbar}{4m^2c^2} \left[\left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \right] (\vec{E} \cdot \sigma) \varphi,
\end{aligned} \tag{2.567}$$

wobei wir das elektrische Feld $\vec{E} = -\vec{\nabla} A_0 - \frac{1}{c} \partial \vec{A} / \partial t$ eingeführt haben. Aus der Näherung

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - mc^2 - eA_0 \right) \varphi = \frac{\widehat{\vec{p}}^2}{2m} \varphi + \mathcal{O} \left(\frac{v}{c} \right) \tag{2.568}$$

erhalten wir schliesslich den Korrekturterm

$$- \left[\frac{\widehat{\vec{p}}^4}{8m^3c^2} + \underbrace{\frac{e\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \widehat{\vec{p}})}_{\text{Spin-Bahn-Kopplung}} + \underbrace{\frac{ie\hbar}{4m^2c^2} \widehat{\vec{p}} \cdot \vec{E}}_{\text{nicht-Hermitesch}} \right] \varphi, \tag{2.569}$$

der die *Spin-Bahn-Kopplung* einschliesst, die wir schon früher als relativistische Korrektur gesehen hatten, und einen nicht-hermiteschen Term erzeugt, den wir jedoch bald wieder los sein werden.

In dieser Ordnung der Entwicklung wird auch die Korrektur für die Normierung der Wellenfunktion wichtig, d.h.:

$$1 = \int d^3r \psi^\dagger \psi = \int d^3r (\varphi^\dagger \varphi + \chi^\dagger \chi) = \int d^3r \varphi^\dagger \left[1 + \frac{\widehat{\vec{p}}^2}{4m^2c^2} \right] \varphi + \mathcal{O} \left(\frac{v^3}{c^3} \right). \tag{2.570}$$

Daher sollten wir mit der Wellenfunktion

$$\Psi(\vec{x}, t) = \left(1 + \frac{\hat{\vec{p}}^2}{8m^2c^2} \right) \varphi(\vec{x}, t) \quad (2.571)$$

arbeiten. Wenn wir die Gleichung

$$\begin{aligned} & \left\{ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - mc^2 - \frac{(\hat{\vec{p}} - \frac{e}{c}\vec{A})^2}{2m} + \frac{\hat{\vec{p}}^4}{8m^2c^2} \right\} \varphi \\ &= - \left\{ \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma} \cdot \vec{H} + \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \hat{\vec{p}}) + eA_0 - \frac{ie\hbar}{4m^2c^2} \hat{\vec{p}} \cdot \vec{E} \right\} \varphi \end{aligned} \quad (2.572)$$

mit $1 + \hat{\vec{p}}^2/8m^2c^2$ von links her multiplizieren, erhalten wir unter Verwendung von

$$[\hat{\vec{p}}^2, eA_0] - 2ie\hbar \hat{\vec{p}} \cdot \vec{E} = \hbar^2 e \vec{\nabla}^2 A_0 \quad (2.573)$$

die nicht-relativistische Näherung zweiter Ordnung (alle Terme von höherer Ordnung werden vernachlässigt):

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= \left\{ mc^2 + \frac{1}{2m} \left(\hat{\vec{p}} - \frac{e}{c}\vec{A} \right)^2 - \frac{\hat{\vec{p}}^4}{8m^3c^2} \right\} \Psi \\ &\quad - \left\{ \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma} \cdot \vec{H} + \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \hat{\vec{p}}) \right\} \Psi \\ &\quad + \left\{ eA_0 + \frac{\hbar^2 e}{8m^2c^2} \vec{\nabla}^2 A_0 \right\} \Psi \end{aligned} \quad (2.574)$$

Diese Näherung beinhaltet in der zweiten Klammer auf der rechten Seite die Kopplung des Spins an das Magnetfeld sowie die Spin-Bahn-Kopplung. Die dritte Klammer schliesst den Darwin-Term als Korrektur zum Potential ein, eine Korrektur der Zitterbewegung, wie wir ihn schon näherungsweise in (2.538) gesehen haben. Der Darwin-Term kann auch als eine Konsequenz der Vakuumpolarisation, die wir oben kurz diskutiert haben, verstanden werden. Offensichtlich ist die Längenskala, die sich aus dem Vorfaktor ablesen lässt, die Compton-Wellenlänge $\lambda_C = \hbar/mc$.

2.8.6 Wasserstoff-Atom

In Atomen ist der Darwin-Term wichtig für die s-Zustände, denn wir sehen, dass für das Kern-Coulomb-Potential gilt

$$\vec{\nabla}^2 A_0 = \vec{\nabla}^2 \frac{Ze}{|\vec{x}|} = -4\pi Ze\delta(\vec{x}), \quad (2.575)$$

d.h. dieser Term ist nur aktiv genau auf dem Kern. Wir sprechen von einer "Kontakt-Wechselwirkung". Andererseits sehen wir, dass der Spin-Bahn-Kopplungsterm, der im Atom die Form erhält,

$$-\frac{e\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \widehat{\vec{p}}) = -\frac{\hbar e}{4m^2c^2} \left(-\frac{1}{r} \frac{dA_0}{dr} \right) \vec{\sigma} \cdot (\widehat{\vec{x}} \times \widehat{\vec{p}}) = \frac{e}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dA_0}{dr} \widehat{\vec{S}} \cdot \widehat{\vec{L}}, \quad (2.576)$$

nur bei endlichem orbitalem Drehimpuls einen Beitrag gibt. Im Atom gilt $A_0 = Ze/|\vec{x}|$. Wir können die relativistischen Korrekturen als Störung betrachten und für das Wasserstoff-Atom die Korrektur zur Energie in erster Ordnung Rayleigh-Schrödinger-Theorie betrachten. Nach einiger Rechnung findet man

$$E = mc^2 \left[1 - \frac{\alpha^2}{2n^2} - \frac{\alpha^4}{2n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) + \mathcal{O}(\alpha^6) \right] \quad (2.577)$$

mit $\alpha = e^2/\hbar c$ und j die Quantenzahl des Gesamtimpulses.⁹ Die Korrekturen entsprechen der Feinstruktur des Atomspektrums. Wir finden, dass das Spektrum nicht mehr nur von der Hauptquantenzahl n abhängt, sondern auch vom Drehimpuls j . Damit werden gewisse Entartungen des nicht-relativistischen Spektrums aufgehoben. Im nicht-relativistischen Fall sind die Zustände $2S_{\frac{1}{2}}$, $2P_{\frac{1}{2}}$ und $2P_{\frac{3}{2}}$ entartet (Notation: nL_j). Die relativistische Korrektur der Dirac-Gleichung spaltet die Entartung auf:

$$(2S_{\frac{1}{2}}, 2P_{\frac{1}{2}}) \text{ entartet, } 2P_{\frac{3}{2}} \text{ um } \sim 10^{-4} eV \text{ höher} \quad (2.578)$$

Auch die verbliebenen Entartung zwischen $2S_{\frac{1}{2}}$ und $2P_{\frac{1}{2}}$ wird noch aufgespalten durch sogenannte Strahlungskorrekturen wie dem Lamb-Shift¹⁰.

Ein einfaches Bild des *Lamb-Shifts* ergibt sich, wenn wir von der Konstruktion des Darwin-Terms ausgehen, wie wir sie in (2.537) eingeführt haben.

$$\Delta E = \frac{1}{6} \langle (\delta r)^2 \rangle \langle \Psi | \vec{\nabla}^2 \frac{Ze^2}{|\vec{x}|} | \Psi \rangle = \frac{2\pi e^2}{3} \langle (\delta r)^2 \rangle |\Psi(\vec{x}=0)|^2 \quad (2.581)$$

Nun betrachten wir eine weitere Ursache für die Fluktuation der Elektronenposition neben der Zitterbewegung oder Elektron-Loch-Polarisation. Diese kommt von der Nullpunktsfluktuation des elektromagnetischen Feldes, ist also eine Strahlungskorrektur. Das Elektron wird durch das fluktuierende Feld in eine ungerichtete Bewegung versetzt,

⁹Das Wasserstoff-Atom kann auch für die Dirac-Formulierung exakt gelöst werden. Wir verweisen hier auf die Literatur, z.B. Bjorken und Drell, Relativistische Quantenmechanik I.

¹⁰Die Entartung von $2S_{\frac{1}{2}}$ und $2P_{\frac{1}{2}}$ erscheint erstaunlich in Anbetracht der Tatsache, dass es die beiden Korrekturen, den Darwin-Term und die Spin-Bahn-Kopplung, gibt, wobei der erste für den Zustand $2S_{\frac{1}{2}}$ und der zweite für den Zustand $2P_{\frac{1}{2}}$ einen Beitrag liefert. Der Nachweis, dass die beiden Terme tatsächlich die gleichen Korrekturen ergeben, bedarf einer längeren Rechnung, die wir hier nicht nachvollziehen wollen (siehe z.B. C. Cohen-Tannoudji, Bernard Diu et Franck Laloë, *Mechanique Quantique*). Eine einfache Abschätzung soll uns aber etwas Vertrauen in das Resultat geben. Zunächst der Darwin-Term für $2S_{\frac{1}{2}}$:

$$\Delta E_D = \frac{\pi \hbar^2 Z e^2}{2m^2 c^2} |\psi_{2S}(0)|^2 \sim \frac{\pi \hbar^2 Z e^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{a^3} \sim mc^2 Z^2 \alpha^4, \quad (2.579)$$

wobei wir verwendet haben, dass der Atomradius a wie $a \sim a_0 Z^{-1/3}$ (Thomas-Fermi) skaliert. Die Spin-Bahn-Kopplung für $2P_{\frac{1}{2}}$ ergibt eine Energiekorrektur

$$\Delta E_{SB} \sim \frac{Z e^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{a^3} \sim mc^2 Z^2 \alpha^4 \quad (2.580)$$

wobei wir verwendet haben, dass $\langle \widehat{\vec{S}} \cdot \widehat{\vec{L}} \rangle \sim \hbar^2$. Offensichtlich sind beide Korrekturen "gleich". Verglichen mit der wesentlichen Energieskala des Atoms $E_0 \sim mc^2 Z^2 \alpha^2$ sind diese Korrekturen um α^2 kleiner.

so dass der Mittelwert $\langle(\delta r)^2\rangle$ endlich ist. Um ihn abzuschätzen, gehen wir zunächst von der klassischen Bewegung des Elektrons aus, welche durch die Gleichung

$$\frac{d^2\delta\vec{x}}{dt^2} = \frac{e}{m}\vec{E} \quad \Rightarrow \quad \delta\vec{x}_\omega = -\frac{e\vec{E}_\omega}{m\omega^2} \quad (2.582)$$

beschrieben wird, wobei wir die zeitliche Fouriertransformation ausgeführt haben.

$$\delta\vec{x}(t) = \int d\omega \delta\vec{x}_\omega e^{-i\omega t} \quad (2.583)$$

Die Mittelung der quadratischen Amplitude ergibt dann

$$\langle(\delta r_\omega)^2\rangle = \frac{e^2}{m^2\omega^4}\langle(\vec{E}_\omega)^2\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle(\delta r)^2\rangle = \frac{e^2}{m^2} \int d\omega \frac{\langle(\vec{E}_\omega)^2\rangle}{\omega^4}. \quad (2.584)$$

Beachte, dass $\langle\delta\vec{x}\rangle = 0$. Nun können wir $\langle(\vec{E}_\omega)^2\rangle$ durch die Feldenergie des Vakuums abschätzen:

$$\frac{1}{8\pi} \int d^3r (\vec{E}^2 + \vec{B}^2) = \frac{1}{4\pi} \int d^3r \vec{E}^2 = 2 \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar\omega}{2}, \quad (2.585)$$

wobei der Faktor 2 im letzten Ausdruck von den beiden Polarisationsrichtungen des elektrischen Feldes stammt. Das mittlere quadratische Feld ergibt dann

$$\langle\vec{E}^2\rangle = \frac{1}{V} \int d^3r \vec{E}^2 = \frac{8\pi}{V} \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{8\pi}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{2\hbar}{\pi c^3} \int d\omega \omega^3 = \int d\omega \langle\vec{E}_\omega^2\rangle, \quad (2.586)$$

so dass $\langle\vec{E}_\omega^2\rangle = 2\hbar\omega^3/\pi c^3$. Dies setzen wir nun in (2.584) ein:

$$\langle(\delta r)^2\rangle = \frac{2e^2\hbar}{\pi m^2 c^3} \int d\omega \frac{1}{\omega} = \frac{2e^2\hbar}{\pi m^2 c^3} \int dk \frac{1}{k}. \quad (2.587)$$

Dies führt auf ein Integral, das sowohl für grosse (ultraviolett) wie für kleine (infrarot) Wellenvektoren divergiert. Wir müssen daher "vernünftige" Grenzen (cut-off) einführen. Natürliche Grenzen im Atom sind

$$\frac{1}{\lambda_C} \geq k \geq \frac{1}{a_0}, \quad (2.588)$$

denn einerseits ist a_0 die maximalen Längenskala des Elektrons, andererseits kann das Elektron kleiner Längenskalen als λ_C wegen der Zitterbewegung nicht mehr "auflösen". Daraus ergibt sich

$$\langle(\delta r)^2\rangle \approx \frac{2\alpha}{\pi} \lambda_C^2 \ln\left(\frac{1}{\alpha}\right), \quad (2.589)$$

($\lambda_C/a_0 = \alpha$). Damit erhalten wir

$$\Delta E_{\text{Lamb}} \approx \frac{4\pi Z e^2}{3} \lambda_C^2 \alpha \ln\left(\frac{1}{\alpha}\right) |\Psi(0)|^2, \quad (2.590)$$

was mit der Wellenfunktion $|\Psi_{n,l=0}(0)|^2 = 1/(a^3 n^3 \pi) = Z\alpha^3/(\lambda_C^3 n^3 \pi)$ die Energieverschiebung

$$\Delta E_{\text{Lamb},n} = \frac{4\alpha^4}{3\pi n^3} \frac{Z^2 e^2}{\lambda_C} \ln\left(\frac{1}{\alpha}\right) = \frac{4\alpha^5 mc^2 Z^2}{3\pi n^3} \ln\left(\frac{1}{\alpha}\right) \quad (2.591)$$

bewirkt. Der Vergleich mit dem Beitrag des Darwin-Terms ergibt, dass für die $l = 0$ -Zustände

$$\frac{\Delta E_{\text{Lamb},n}}{\Delta E_{\text{Darwin},n}} \approx \frac{2\alpha}{\pi} \ln\left(\frac{1}{\alpha}\right), \quad (2.592)$$

d.h. der Lamb-Shift ist kleiner. Für den $nS_{\frac{1}{2}}$ -Zustand ist die Korrektur verglichen mit der Atom-Energieskala ($E_0 = mc^2 Z^2 \alpha^2$) einfach abzuschätzen

$$\frac{\Delta E_{\text{Lamb},n}}{E_0} \sim \frac{\alpha^3}{n^3} |\ln \alpha|, \quad (2.593)$$

Die Niveau-Aufspaltung ist daher $E_{2S_{1/2}} - E_{2P_{1/2}} \approx 5 \times 10^{-6} eV$.

Hyperfeinstruktur: Im Zuge der Verfeinerung des Wasserstoff-artigen Atom-Spektrums diskutieren wir auch hier kurz die Hyperfeinaufspaltung die durch die Wechselwirkung des Elektron- und Kernspins auftritt. Der Elektronspin koppelt an das magnetische Feld, das vom Protonspin ($1/2$) verursacht wird. Dieses Feld wird gegeben durch

$$\vec{B}(\vec{x}) = -\frac{\mu_p g_p}{\hbar} \vec{\nabla} \times (\hat{I} \times \vec{\nabla}) \frac{1}{|\vec{x}|}, \quad (2.594)$$

wobei wir das Proton am Ursprung platzieren mit dem Spin \vec{I} (μ_p : Protonmagneton, g_p : gyromagnetischer Faktor). Der Kopplungsterm für das Elektron lautet dann:

$$\hat{H}_{hf} = \frac{2}{\hbar} \mu_B \hat{S} \cdot \vec{B}(\vec{x}) = -\frac{\mu_B \mu_p g_p}{\hbar^2} \hat{S} \cdot \left\{ \vec{\nabla} \times (\hat{I} \times \vec{\nabla}) \frac{1}{|\vec{x}|} \right\}. \quad (2.595)$$

Die Energiekorrektur ergibt sich aus dem Erwartungswert

$$\langle \hat{H}_{hf} \rangle = -\frac{\mu_B \mu_p g_p}{\hbar^2} \int d^3x |\Psi_{n,l}(\vec{x})|^2 \left[\langle \hat{S} \cdot \left\{ \vec{\nabla} \times (\hat{I} \times \vec{\nabla}) \right\} \frac{1}{|\vec{x}|} \rangle \right], \quad (2.596)$$

den wir nun für ein s -Wellenorbital berechnen ($l = 0$), das den grössten Wert aufweist:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}_{hf} \rangle &= -\frac{\mu_B \mu_p g_p}{\hbar^2} \int d^3x |\Psi_{n,l=0}(\vec{x})|^2 \left[\langle \hat{S} \cdot \hat{I} \rangle \vec{\nabla}^2 - \underbrace{\langle (\hat{S} \cdot \vec{\nabla})(\hat{I} \cdot \vec{\nabla}) \rangle}_{\frac{1}{3} \langle \hat{S} \cdot \hat{I} \rangle \vec{\nabla}^2} \right] \frac{1}{|\vec{x}|} \\ &= -\frac{\mu_B \mu_p g_p}{\hbar^2} \int d^3x |\Psi_{n,l=0}(\vec{x})|^2 \underbrace{\frac{2}{3} \langle \hat{S} \cdot \hat{I} \rangle \vec{\nabla}^2}_{=-4\pi\delta(\vec{x})} \frac{1}{|\vec{x}|}, \end{aligned} \quad (2.597)$$

wobei die zweite Zeile wegen der Rotationssymmetrie der Zustände folgt. Damit gelangen wir zur Abschätzung:

$$\langle \hat{H}_{hf} \rangle = \frac{8\pi}{3\hbar^2} \mu_B \mu_p g_p \langle \hat{S} \cdot \hat{I} \rangle |\Psi_{n,l=0}(0)|^2 = \frac{2\alpha^4}{3n^3} mc^2 \frac{m}{M} g_p \frac{\langle \hat{S} \cdot \hat{I} \rangle}{\hbar^2} \quad (2.598)$$

mit M als Protonenmasse. Die beiden Spins formen entweder eine Singulett- oder eine Triplett-Konfiguration.

$$\frac{\langle \widehat{\vec{S}} \cdot \widehat{\vec{I}} \rangle}{\hbar^2} = \begin{cases} -\frac{3}{4} & \text{Singulett } S+I=0 \\ \frac{1}{4} & \text{Triplett } S+I=1 \end{cases} \quad (2.599)$$

so dass sich eine Aufspaltung zwischen den beiden Konfiguration ergibt:

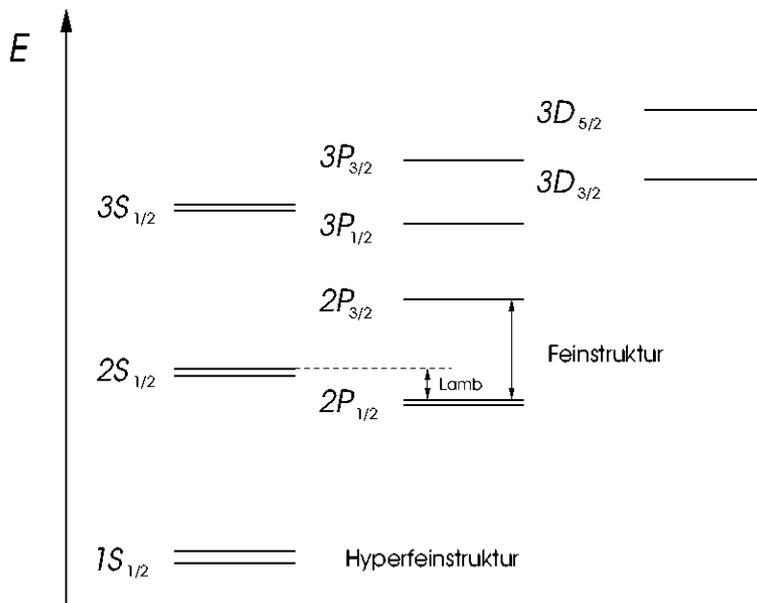
$$\Delta E_{hf,n} = \frac{2\alpha^4}{3n^3} mc^2 \frac{m}{M} g_p \cdot \quad (2.600)$$

Auch diese Korrektur ist vornehmlich für s -Wellenzustände, da höhere Drehimpulse eine deutlich geringeres Matrixelement aufweisen. Daher wird die Hyperfein-Struktur oft auch als Kontaktwechselwirkung betrachtet. Der Vergleich mit E_0 ergibt

$$\frac{\Delta E_{hf,n}}{E_0} \sim \frac{m}{M} g_p \frac{\alpha^2}{n^3} \quad (2.601)$$

d.h. für $n = 1$ ist $\Delta E_{hf,1} \approx 8 \times 10^{-7} eV$.¹¹

Von den drei Kontaktwechselwirkungen sind die Hyperfeinstruktur und der Lamb-Shift, nicht-relativistischer Natur, während der Darwin-Term, auf der Zitterbewegung beruhend, nur relativistisch hergeleitet werden kann. Beachte, dass



¹¹Die Hyperfine-Aufspaltungen für die höheren Niveaus sind

$$2S_{1/2} : \Delta E = \frac{1}{8} \Delta E_{hf,1} \quad (2.602)$$

$$2P_{1/2} : \Delta E = \frac{1}{24} \Delta E_{hf,1} \cdot$$

Auch der Zustand mit dem orbitalen Drehimpuls $l = 1$ weist eine Aufspaltung auf. Diese ist aber deutlich schwächer als diejenige der s -Wellenzustände.

2.8.7 Masselose Fermionen - Neutrinos

Schliesslich betrachten wir noch den Fall von Fermionen mit $m = 0$. Als Beispiel wird oft das Neutrino angeführt. Es wurde jedoch vor ungefähr zwei Jahren im Kamiokande-Detektor in Japan nachgewiesen, dass Neutrinos sehr wahrscheinlich eine (äusserst kleine) Masse besitzen. Dies soll uns jedoch nicht daran hindern, hier von die Theorie der Neutrinos als masselose Teilchen zu sprechen. Die Dirac-Gleichung liest sich dann als

$$\gamma^\mu \hat{p}_\mu \psi = 0. \quad (2.603)$$

Wir führen hier

$$\gamma^5 = \gamma_5 = i\gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^0 \\ \sigma^0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.604)$$

ein (mit der Eigenschaft $\{\gamma^5, \gamma^\mu\} = 0$) und multiplizieren (2.603) mit $\gamma^5\gamma^0$ von links. Es zeigt sich, dass

$$\gamma^5\gamma^0\gamma^\mu = \Sigma^\mu \quad \text{für } \mu = 1, 2, 3. \quad (2.605)$$

Damit erhält (2.603) die Form

$$\vec{\Sigma} \cdot \hat{\vec{p}} \psi = \hat{p}^0 \gamma^5 \psi \quad (2.606)$$

Wir können hier eine ebene Welle für positive und negative Energie einsetzen:

$$\psi(x) = \tilde{\psi}(k)e^{\mp ikx} = \tilde{\psi}(k)e^{\mp i(k^0 x^0 - \vec{k} \cdot \vec{x})} \quad (2.607)$$

und erhalten

$$\vec{\Sigma} \cdot \vec{k} \tilde{\psi}(k) = k^0 \gamma^5 \tilde{\psi}(k). \quad (2.608)$$

Beachte, dass quadrieren der Operation auf beiden Seiten die Energie-Impulsbeziehung $E = ck^0 = c|\vec{k}|$ liefert (d.h. die Geschwindigkeit des masselosen Teilchens ist die Lichtgeschwindigkeit, unabhängig von seinem Impuls), so dass

$$\vec{\Sigma} \cdot \hat{\vec{k}} \tilde{\psi}(k) = \pm \gamma^5 \tilde{\psi}(k) \quad (2.609)$$

mit $\hat{\vec{k}} = \vec{k}/|\vec{k}|$. Es gilt, dass $[\vec{\Sigma} \cdot \hat{\vec{k}}, \gamma^5] = 0$. Daher können wir Lösungen finden, die gleichzeitig Eigenfunktionen des *Helizitätsoperators* $\vec{\Sigma} \cdot \hat{\vec{k}}$ und des *Chiralitätsoperators* γ^5 sind. Mit $(\gamma^5)^2 = 1$ und $S\cancel{p}\gamma^5 = 0$ folgt, dass die Eigenwerte von $\gamma^5 \pm 1$ und zweifach entartet sind.

Wir führen nun Lösungen der Form,

$$\psi(x) = \begin{cases} u_\pm(k)e^{-ikx} \\ v_\pm(k)e^{ikx} \end{cases} \quad (2.610)$$

ein, mit $k^0 = |\vec{k}| > 0$. Dabei seien u_+ und v_+ (u_- und v_-) Eigenzustände positiver (negativer) Chiralität. Dies legt die Darstellung

$$u_\pm(k) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} a_\pm(k) \\ \pm a_\pm(k) \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad v_\pm(k) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} b_\pm(k) \\ \pm b_\pm(k) \end{pmatrix} \quad (2.611)$$

nahe. Andererseits ergibt die Dirac-Gleichung

$$a_{\pm}(k) = \pm \vec{\sigma} \cdot \hat{k} a_{\pm}(k), \quad (2.612)$$

was auf

$$a_+(k) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad a_-(k) = \begin{pmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi} \\ \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (2.613)$$

führt, wobei θ und ϕ die Polarwinkel von \hat{k} sind. Diese Lösungen entsprechen auch den ebenen Wellenlösungen (2.528) und (2.8.2) im Limes $m \rightarrow 0$.

Chirale Darstellung: Wir können die Dirac-Gleichungen auch umschreiben in einer neuen Darstellung. Dazu definieren wir eine unitäre Transformation im Vierer-Spinorraum:

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + \gamma^5) \quad (2.614)$$

und erhalten damit

$$\begin{aligned} \psi_{ch} &= U^\dagger \psi = \begin{pmatrix} \psi_{ch,1} \\ \psi_{ch,2} \end{pmatrix}, \quad \gamma_{ch}^j = U^\dagger \gamma^j U = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^j \\ -\sigma^j & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma_{ch}^0 \\ &= U^\dagger \gamma^0 U = \begin{pmatrix} 0 & -\sigma^0 \\ -\sigma^0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.615)$$

wobei $j = 1, 2, 3$. Die neue Form der Dirac-Gleichung ist dann

$$\begin{aligned} \left(-i \frac{\partial}{\partial x^0} + i \vec{\sigma} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \right) \psi_{ch,2} - \frac{mc}{\hbar} \psi_{ch,1} &= 0 \\ \left(-i \frac{\partial}{\partial x^0} - i \vec{\sigma} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \right) \psi_{ch,1} - \frac{mc}{\hbar} \psi_{ch,2} &= 0 \end{aligned} \quad (2.616)$$

Diese Darstellung nennt man *chiral*. Wenn wir nun zum masselosen Fall übergehen, entkoppeln die beiden Gleichungen (sie werden dann *Weyl-Gleichungen* genannt). Sie sind separat nicht mehr invariant unter Paritätstransformation und haben Lösungen unterschiedlicher Chiralität:

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_{ch,1} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{positive Chiralität} \quad \psi = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{ch,2} \end{pmatrix} \quad \text{negative Chiralität.} \quad (2.617)$$

Die Experimente von Wu und ihren Mitarbeitern (1957) haben gezeigt, dass die Neutrinos nur mit negativer Chiralität vorkommen, d.h. die Parität ist verletzt, und die Neutrinos werden durch den Spinor $\psi_{ch,2}$ und die entsprechende Weyl-Gleichung beschrieben. Die Lösungen sind

$$\psi_{ch,2}^{(+)}(x) = u(k)e^{-ikx} \quad \text{für Neutrino und} \quad \psi_{ch,2}^{(-)}(x) = v(k)e^{ikx} \quad \text{für Antineutrino.} \quad (2.618)$$

$u(k)$ und $v(k)$ sind zweikomponentige Spinoren. Das Neutrino hat positiven Impuls \vec{k} und negative Helizität. Dagegen hat das Antineutrino negativen Impuls $-\vec{k}$ und infolgedessen positive Helizität (dasselbe gilt in der Lochinterpretation). Die Helizität bleibt erhalten, unabhängig vom Inertialsystem. Wenn die Teilchen jedoch endliche Masse haben, kann man sich nicht mehr auf eine bestimmte Helizität beschränken. Für

gegebenen Spin des Teilchens im Ruhesystem kann man das Teilchen mit Impuls parallel oder antiparallel zur Spinrichtung beschleunigen und erhält so beide Helizitäten. Ein solcher Vorgang ist undenkbar mit masselosen Teilchen, da diese sich mit Lichtgeschwindigkeit bewegen und somit kein Ruhesystem besitzen. Die Frage, ob Neutrinos eine Masse haben, ist in den letzten Jahren sehr wichtig geworden, denn es gibt Ideen, um die sogenannte "fehlende Masse" in Galaxien (Rotation zu schnell, um stabil zu bleiben) durch Neutrinos zu erklären. Für das elektronische Neutrino wird heute eine obere Schranke von $mc^2 < 18eV$ angenommen. Es gibt aber auch das μ -Neutrino ν_μ und das τ -Neutrino ν_τ , die höhere obere Schranken haben.

Abschliessend bleibt zu bemerken, dass die Dirac-Formulierung die Grundlage für die Quantenelektrodynamik, die quantitativ wohl erfolgreichste Theorie der Physik, bildet. Aus der quantenfeldtheoretischen Formulierung, zusammen mit der Klein-Gordon-Gleichung und einigen Erweiterungen der Eichfelder, ergibt sich die heutige phänomenologische Beschreibung der Teilchenphysik. Dies gehört in die Vorlesung "Quantenfeldtheorie".

Literaturverzeichnis

- [1] Quantenmechanik, F. Schwabl
- [2] Quantenmechanik, Fließbach
- [3] Quantenmechanik, W. Nolting
- [4] Lectures on Quantum Mechanics, G. Baym
- [5] Quantenmechanik für Fortgeschrittene, F. Schwabl
- [6] Theoretische Physik 2: Nichtrelativistische Quantenmechanik, F. Scheck
- [7] Quantenmechanik I & II, A. Messiah
- [8] Quantum Mechanics, E. Merzbacher
- [9] The Feynman Lectures Notes, P. P. Feynman
- [10] Quantenmechanik III, L. D. Landau und E. M. Lifschitz
- [11] Quantummechanics, L. I. Schiff
- [12] Quantenmechanik, U. Scherz
- [13] Relativistische Quantenmechanik, D. Bjorken und S. D. Drell
- [14] Advanced Quantum Mechanics, J. J. Sakurai