THEORETISCHE PHYSIK V :

Quantenmechanik II

VORLESUNGSSKRIPT

Inhaltsverzeichnis

1 Mathematischer Formalismus der QM **1**
1.1 Vorbemerkungen . . . 1
1.2 Hilbert-Räume und Operatoren . . . 1
1.2.1 Einige Definitionen . . . 1
1.2.2 Basiswechsel . . . 3
1.2.3 Darstellung von Vektoren und Operatoren . . . 4
1.2.4 Kontinuierliche Indizes . . . 5
1.3 Postulate der Quantenmechanik . . . 6
1.4 Beispiele . . . 7
1.4.1 Schrödinger-Gleichung in Ortsdarstellung . . . 7
1.4.2 Schrödinger-Gleichung in Impulsdarstellung . . . 8
1.4.3 Matrixdarstellung der SG mittels eines diskreten Spektrums . . . 8
1.4.4 Geladenes Teilchen im elektromagnetischen Feld . . . 10
1.5 Verträgliche Messungen . . . 11

2 Mehrteilchensysteme **13**
2.1 Drehimpuls, Spin, Kopplung . . . 13
2.1.1 Wiederholung der Grundlagen . . . 13
2.1.2 Direktes Produkt von Hilbert-Räumen . . . 15
2.1.3 Drehimpulskopplung . . . 17
2.2 Identische Teilchen . . . 23
2.2.1 Ununterscheidbarkeit, Permutationen . . . 23
2.2.2 Bosonen und Fermionen . . . 25
2.3 Das Helium-Atom . . . 27
2.3.1 Grundzustand . . . 27
2.3.2 Angeregter Zustand . . . 30
2.4 Das Wasserstoffmolekül-Ion H_2^+ . . . 32
2.5 Das Wasserstoffmolekül H_2: Heitler-London-Methode . . . 36
2.6 Allgemeines zur chemischen Bindung . . . 37
2.6.1 LCAO und Nomenklatur . . . 38
2.6.2 Orbitale schwererer Moleküle . . . 40
2.6.3 Hybridisierung . . . 40
2.6.4 Leicht modifizierte Tetraederstrukturen . . . 41
2.7 Born-Oppenheimer-Näherung . . . 43
2.8 Hartree-Fock-Verfahren . . . 47

3 Zeitabhängige Phänomene **51**
3.1 Schrödinger-Bild, Heisenberg-Bild, Wechselwirkungsbild . . . 51
3.1.1 Übergang zur Heisenbergschen Bewegungsgleichung . . . 51
3.1.2 Das Wechselwirkungsbild (Dirac-Darstellung) . . . 53
3.2 Lösung von Operatorgleichungen . . . 54
3.2.1 Harmonischer Oszillator . . . 54
3.2.2 Lösung der Gleichung für den Zeitentwicklungsoperator . . . 55
3.3 Zeitabhängige Störungstheorie . . . 56

3.4 Streutheorie . . . 60
3.4.1 Lippmann-Schwinger-Gleichung . . . 61
3.4.2 Greensche Funktionen in Impuls- und Ortsdarstellung . . . 63
3.4.3 Bornsche Näherung . . . 66
3.4.4 Streuquerschnitte . . . 68
3.5 Streuung identischer Teilchen . . . 69

4 Relativistische Quantenmechanik 71
4.1 Koordinatentransformationen . . . 71
4.2 Die Klein-Gordon-Gleichung . . . 72
4.3 Die Dirac-Gleichung . . . 73
4.3.1 Wahrscheinlichkeitsströme und -dichten . . . 75
4.3.2 Lösung der Dirac-Gleichung für freie Teilchen . . . 76
4.3.3 Dirac-Gleichung im Zentralfeld . . . 78
4.3.4 Nichtrelativistische Näherungen aus der Dirac-Gleichung . . . 79
4.4 Das reale Wasserstoff-Atom . . . 82
4.5 Zitterbewegung . . . 86
4.6 Relativistische Schreibweise und Kovarianz . . . 87
4.6.1 γ-Matrizen . . . 87
4.6.2 Kovarianz . . . 88
4.7 Löchertheorie der Positronen und Ladungskonjugation . . . 91
4.8 Gleichungen zweiter Ordnung . . . 92
4.8.1 Dirac und Klein-Gordon . . . 92
4.8.2 Die Waerden- und Weyl-Gleichungen . . . 93

5 Zweite Quantisierung und Quantenfeldtheorie 95
5.1 Quantisierung des freien elektromagnetischen Feldes . . . 95
5.1.1 Kohärente Zustände . . . 102
5.1.2 Wechselwirkung von Strahlung mit Materie — Quantenelektrodynamik . . . 104
5.1.3 Lebensdauer eines angeregten Zustandes . . . 107
5.2 Quantisierung der Schrödinger-Gleichung (zweite Quantisierung) . . . 108
5.2.1 Feldoperatoren . . . 109
5.2.2 Wechselwirkende Teilchen . . . 112
5.3 Anwendungen der zweiten Quantisierung . . . 112
5.3.1 Hartree-Fock-Verfahren . . . 113
5.3.2 Wechselwirkung von Strahlung und Materie . . . 114
5.4 Wechselwirkung mit dem Vakuum und Lamb-Shift . . . 122
5.4.1 Renormierung der Elektronenmasse . . . 122
5.4.2 Berechnung des Lamb-Shift . . . 125
5.5 Relativistische Quantenfeldtheorie . . . 128
5.5.1 Grundlagen. Allgemeine kovariante Feldtheorie . . . 128
5.5.2 Quantisierung von Bosonenfeldern . . . 133
5.5.3 Quantisierung des Klein-Gordon-Feldes . . . 134
5.5.4 Kovariante Kommutator-Relationen: Mikrokausalität . . . 138

Kapitel 1

Vorbemerkungen. Mathematischer Formalismus der Quantenmechanik

Vorbemerkungen — Hilbert-Raum — Hermite-Form — linearer Operator — hermitesche und unitäre Operatoren — VONS — Basiswechsel-Operator und Transformation von Entwicklungskoeffizienten bzw. Operatormatrizen — Darstellung von Vektoren und Operatoren, kontinuierlich und diskret — Postulate der QM — Schrödinger-Gleichung in Orts- und Impulsdarstellung — Matrixdarstellung des Hamiltonian und Eigenwertproblem — Teilchen im elektromagnetischen Feld — verträgliche Messungen — Unschärferelation

1.1 Vorbemerkungen

Dies ist ein Skriptum, das aus der Vorlesung "Quantenmechanik II" an der Universität Bayreuth im Wintersemester 1992/93 (Prof. Pesch) entstanden ist. Es enthält auch Ergänzungen frei nach den Vorlesungen im WS 1993/94 und 1994/95 (Prof. Fesser) und im WS 1991/92 (Prof. Mertens). Die Notation richtet sich nicht nach einer bestimmten Literatur, sondern wurde so konsistent wie möglich aus den Vorlesungen übernommen. Das Skript soll kein Lehrbuch ersetzen, deswegen stützt es sich an vielen Stellen auf die angegebene Literatur. Auch geht es in einigen Kapiteln über den üblichen Prüfungsstoff des Hauptdiploms an der Universität Bayreuth hinaus, obwohl dieser natürlich durchaus vom Prüfer abhängt.

Ein spezielles Buch zur Vorlesung kann nicht genannt werden, da der Stoff sehr breit gefächert ist. Allerdings decken die Werke von Schiff [22], Sakurai [21], Baym [1] und Greiner [12] die Thematik einigermaßen ab. Speziell für Kapitel 4 ist das Werk von Bjorken/Drell [3] geeignet.

1.2 Hilbert-Räume und Operatoren

1.2.1 Einige Definitionen

Ein *Hilbert-Raum* $\mathcal{H}$ ist definiert als ein *Vektorraum mit Hermite-Form, der bezüglich des durch diese Form definierten Normbegriffes vollständig ist* (zur Definition der Norm siehe unten). "Vollständig" bedeutet, daß in $\mathcal{H}$ jede Cauchy-Folge gegen ein Element aus $\mathcal{H}$ konvergiert. Für $\left|\,\phi_1\right\rangle,\ \left|\,\phi_2\right\rangle \in \mathcal{H}$ gilt wegen der Vektorraum-Eigenschaft

$$\left|\,\psi\right\rangle \in \mathcal{H},\ \text{mit}\ \left|\,\psi\right\rangle = c_1\left|\,\phi_1\right\rangle + c_2\left|\,\phi_2\right\rangle,\ c_1, c_2 \in \mathbb{C}\ .$$

Für $\sigma = \left\langle \psi_1 \,\middle|\, \psi_2 \right\rangle \in \mathbb{C}$ mit $\left|\,\psi_1\right\rangle,\ \left|\,\psi_2\right\rangle \in \mathcal{H}$ gelten die Eigenschaften einer *Hermite-Form,* d. h. σ ist linear im zweiten und "konjugiert linear" im ersten Argument:

$$\left\langle \alpha\psi_1 \,\middle|\, \beta\psi_2 \right\rangle = \alpha^*\beta\left\langle \psi_1 \,\middle|\, \psi_2 \right\rangle$$

Der Vektor $\left\langle\psi\right|$ heißt der zu $\left|\,\psi\right\rangle$ *duale Vektor,* und die Hermite-Form ist eine Abbildung von $\mathcal{H}$ nach $\mathbb{C}$ — ein lineares Funktional [24, Kap. 8.2]:

$$f_\psi : \quad \mathcal{H} \to \mathbb{C},\ \left|\,\phi\right\rangle \mapsto \left\langle \psi \,\middle|\, \phi \right\rangle \tag{1.1}$$

Aus der Hermite-Form läßt sich eine *Norm* ableiten und damit ein Abstandsbegriff:

$$\|\cdot\|: \quad \mathcal{H} \to \mathbf{R}, \ \left|\psi\right\rangle \mapsto \|\psi\| = \sqrt{\left\langle\psi\,\middle|\,\psi\right\rangle}$$

Das ist sehr wichtig, denn der Abstandsbegriff ist Voraussetzung für die Definition der Konvergenz und damit der Vollständigkeit des Hilbert-Raumes. Im folgenden wird für die Hermite-Form auch der Ausdruck "Skalarprodukt" verwendet. Der Bezeichnungsweise von Dirac folgend, nennt man $\left\langle\psi\right|$ "bra"-Vektor und $\left|\psi\right\rangle$ "ket"-Vektor.

Zwei Vektoren $\left|\psi_1\right\rangle$ und $\left|\psi_2\right\rangle$ heißen *orthogonal,* wenn gilt: $\left\langle\psi_1\,\middle|\,\psi_2\right\rangle = 0$. Da ein Hilbert-Raum ein Vektorraum ist, lassen sich Begriffe wie lineare Unabhängigkeit, Dimension und Orthogonalisierung wie gewohnt anwenden.

Aus der Vollständigkeit von $\mathcal{H}$ folgt, daß es ein *vollständiges Orthonormalsystem* (VONS) $\{\left|e_k\right\rangle\}$ geben muß mit folgenden Eigenschaften:

- $\left|e_k\right\rangle \in \mathcal{H},\ k \in \mathbf{N}$
- $\left\langle e_i\,\middle|\,e_j\right\rangle = \delta_{ij}$
- $\forall\left|\psi\right\rangle \in \mathcal{H}\ \exists\{\psi_k\}: \ \left|\psi\right\rangle = \sum_k \psi_k \left|e_k\right\rangle$

Die letzte Bedingung sagt aus, daß sich jeder Vektor in $\mathcal{H}$ als Linearkombination der Basisvektoren $\{\left|e_k\right\rangle\}$ schreiben läßt. Man kann leicht zeigen, daß diese Zerlegung *eindeutig* ist, d. h. es gibt für jedes $\left|\psi\right\rangle$ genau einen Satz von passenden Entwicklungskoeffizienten ψ_k.

Zwei Beispiele von Hilbert-Räumen sind:

- Die Menge der komplexen N-Tupel: $\left|a\right\rangle := (a_1, \ldots, a_N),\ a_i \in \mathbb{C}$. Das Skalarprodukt (SP) läßt sich definieren zu
$$\left\langle a\,\middle|\,b\right\rangle := \sum_i a_i^* b_i \ .$$
- Die Menge der komplexwertigen, quadratintegrablen Funktionen L^2. Das SP kann zu
$$\left\langle f\,\middle|\,g\right\rangle := \int f^*(x) g(x)\, dx$$
definiert werden.

Als *Operator* O bezeichnet man eine lineare Abbildung von $\mathcal{H}$ *auf sich,* d. h.

$$O: \quad \mathcal{H} \to \mathcal{H}, \quad \left|\psi\right\rangle \mapsto O\left|\psi\right\rangle \equiv \left|O\psi\right\rangle \ .$$

Einige spezielle Formen von Operatoren sind

- *der inverse Operator.* Den Operator O^{-1}, so daß $O^{-1}O = \mathbf{1}$, nennt man den zu O *inversen Operator.* ($\mathbf{1}$ ist der sogenannte *Einheitsoperator,* für den gilt: $\mathbf{1}\left|\psi\right\rangle = \left|\psi\right\rangle\ \forall\left|\psi\right\rangle \in \mathcal{H}$).
- *der adjungierte Operator.* Den Operator $O^\dagger$, so daß gilt
$$\left\langle\phi\,\middle|\,O^\dagger\psi\right\rangle = \left\langle\phi O\,\middle|\,\psi\right\rangle \quad \forall\left|\phi\right\rangle, \left|\psi\right\rangle \in \mathcal{H}\ , \tag{1.2}$$
nennt man den zu O *adjungierten Operator.* Das zweite SP in (1.2) ist so zu verstehen, daß O "nach links" auf den bra-Vektor wirkt.
- *selbstadjungierte Operatoren.* Ein Operator O heißt *selbstadjungiert* oder *hermitesch,* wenn gilt:
$$O = O^\dagger \ .$$
- *unitäre Operatoren.* Ein Operator O heißt *unitär,* wenn gilt
$$O^\dagger = O^{-1} \ .$$

Ist ein Operator O unitär, so folgt daraus wegen

$$\langle \phi \mid O^\dagger O\psi \rangle = \langle \phi \mid O^{-1} O\psi \rangle = \langle \phi \mid \psi \rangle$$

die Invarianz des SP, wenn die beteiligten Vektoren beide einer unitären Transformation mittels O unterworfen werden. Deswegen nennt man unitäre Operatoren auch *Isometrien.*

Aus Symmetriegründen schreibt man Skalarprodukte, in denen Operatoren vorkommen, auch mit getrennten Bras und Kets:

$$\langle \phi \mid O\psi \rangle \equiv \langle \phi \mid O \mid \psi \rangle$$

Das *dyadische Produkt* ist ein Operator auf $\mathcal{H}$ mit der Eigenschaft

$$\mid u\rangle\langle v \mid : \quad \mathcal{H} \to \mathcal{H}, \quad \mid \psi\rangle \mapsto \mid u\rangle\langle v \mid \psi\rangle \ .$$

Offenbar gilt $\left[\mid u\rangle\langle v \mid \right]^\dagger = \mid v\rangle\langle u \mid$. Ein Spezialfall des dyadischen Produktes ist der *Projektionsoperator.* Er ist definiert zu

$$P_u := \mid u\rangle\langle u \mid , \text{ mit } \langle u \mid u\rangle = \|u\|^2 = 1 \ .$$

Er hat die Eigenschaft, aus einer Linearkombination von Vektoren den Anteil herauszuprojizieren, der "parallel" zu $\mid u\rangle$ liegt, d. h. mit $\mid \psi\rangle = \left[\alpha \mid u\rangle + \beta \mid v\rangle\right]$ und $\langle u \mid v\rangle = 0$ wird

$$P_u \mid \psi\rangle = \mid u\rangle\langle u \mid \ \left[\alpha \mid u\rangle + \beta \mid v\rangle\right] = \alpha \mid u\rangle \ .$$

Es folgt unmittelbar, daß $P_u P_u = P_u$ und $P_u^\dagger = P_u$, der Projektionsoperator ist also selbstadjungiert.

1.2.2 Basiswechsel

Seien $\{ \mid u_k\rangle\}, \{ \mid v_k\rangle\}$ zwei VONS in $\mathcal{H}$. Ein *Basiswechsel,* d. h. die Darstellung eines Hilbert-Raum-Vektors in einer anderen Basis, impliziert eine Transformation der Entwicklungskoeffizienten. Es gilt

$$\mid u_k\rangle = \sum_l \mid v_l\rangle \overbrace{\langle v_l \mid u_k\rangle}^{=:S_{lk}} = \sum_l S_{lk} \mid v_l\rangle \ . \tag{1.3}$$

Dabei wurde die Vollständigkeitseigenschaft des Hilbert-Raumes verwendet: Es gilt

$$\sum_l \mid v_l\rangle\langle v_l \mid = \mathbf{1} \, , \tag{1.4}$$

falls $\{ \mid v_l\rangle\}$ ein VONS ist. Außerdem weiß man

$$\delta_{kk'} = \langle u_{k'} \mid u_k\rangle = \sum_l \underbrace{\langle u_{k'} \mid v_l\rangle}_{=(S^\dagger)_{k'l}} \overbrace{\langle v_l \mid u_k\rangle}^{S_{lk}} \, ,$$

und damit folgt sofort, daß der Basiswechsel-Operator S_{lk} *unitär* ist. Die Bezeichnung *Basiswechsel-Operator* wird im folgenden klar.

Transformation von Entwicklungskoeffizienten

Wenn ein Hilbert-Vektor $\mid \psi\rangle$ in verschiedenen VONS dargestellt werden soll, so ist zu erwarten, daß die Entwicklungskoeffizienten ψ_k (siehe Seite 2) von der Wahl der Basis abhängen. Die Frage ist, wie sich diese Koeffizienten bei einem Basiswechsel transformieren. Es gilt

$$\mid \psi\rangle = \sum_k \mid u_k\rangle \underbrace{\langle u_k \mid \psi\rangle}_{=\psi_k^u} = \sum_l \mid v_l\rangle \underbrace{\langle v_l \mid \psi\rangle}_{=\psi_l^v} \, ,$$

wie hängen also die ψ_k^u mit den ψ_l^v zusammen? Durch die zweimalige Anwendung der Vollständigkeitseigenschaft bekommt man

$$\left|\,\psi\right\rangle = \sum_k \sum_l \left|\,u_k\right\rangle\left\langle u_k\,\middle|\,v_l\right\rangle\left\langle v_l\,\middle|\,\psi\right\rangle = \sum_k \sum_l \left|\,u_k\right\rangle \left(S^\dagger\right)_{kl} \psi_l^v = \sum_k \left|\,u_k\right\rangle \underbrace{\sum_l \left(S^\dagger\right)_{kl} \psi_l^v}_{\psi_k^u} \ ,$$

also gilt

$$\psi_k^u = \sum_l \left(S^\dagger\right)_{kl} \psi_l^v \ . \tag{1.5}$$

Die Matrix S_{lk} vermittelt also zwischen den Darstellungen von Hilbert-Vektoren in verschiedenen Basen.[1] Wegen der Unitarität von S_{lk} ist dann auch

$$\psi_l^v = \sum_k S_{lk} \psi_k^u \ .$$

Transformation von Matrixelementen

Wie Hilbert-Vektoren über ihre Entwicklungskoeffizienten als N-Tupel dargestellt werden können, so können auch Operatoren in entsprechender Form geschrieben werden, nämlich als *Matrizen.* Die einem Operator O zugeordnete Matrix lautet in der Basis $\{\left|\,u_k\right\rangle\}$ so:

$$O_{mn}^u = \left\langle u_m\,\middle|\,O\,\middle|\,u_n\right\rangle = \sum_{l,l'} \left\langle u_m\,\middle|\,v_l\right\rangle\left\langle v_l\,\middle|\,O\,\middle|\,v_{l'}\right\rangle\left\langle v_{l'}\,\middle|\,u_n\right\rangle = \sum_{l,l'} S_{lm}^\dagger O_{ll'}^v S_{l'n}$$

Also wird (in etwas suggestiverer Notation) wie gewohnt

$$O^u = S^\dagger O^v S \ .$$

Der Grund, warum ein Operator als Matrix repräsentiert werden kann, ist folgender:

$$O\left|\,\psi\right\rangle = \sum_k \psi_k O\left|\,u_k\right\rangle = \sum_{k,l} \psi_k \left|\,u_l\right\rangle\left\langle u_l\,\middle|\,O\,\middle|\,u_k\right\rangle = \sum_l \left|\,u_l\right\rangle \sum_k O_{lk}\psi_k$$

Die Matrix wird also auf das N-Tupel der Entwicklungskoeffizienten angewendet und liefert so die Koeffizienten des neuen Hilbert-Vektors, der durch die Anwendung des Operators entstanden ist.

1.2.3 Darstellung von Vektoren und Operatoren

Es stellt sich die Frage nach den prinzipiellen Möglichkeiten, einen Hilbert-Vektor bzw. einen Operator explizit darzustellen. Voraussetzung dafür ist eine *Basis* in $\mathcal{H}$, besser noch ein VONS $\{\left|\,e_k\right\rangle\}$, $k \in \mathbf{N}$. Wie schon erwähnt, gilt wegen der Vollständigkeitseigenschaft

$$\left|\,\psi\right\rangle = \sum_k \left|\,e_k\right\rangle\left\langle e_k\,\middle|\,\psi\right\rangle \quad \forall\left|\,\psi\right\rangle \in \mathcal{H} \ .$$

Das Einschieben der Eins ist ein oft angewendeter Trick. Es gilt z. B. für alle $\left|\,\phi\right\rangle, \left|\,\psi\right\rangle \in \mathcal{H}$:

$$\left\langle\psi\,\middle|\,\phi\right\rangle = \sum_k \left\langle\psi\,\middle|\,e_k\right\rangle\left\langle e_k\,\middle|\,\phi\right\rangle = \sum_k \psi_k^* \phi_k$$

Unter Verwendung eines VONS wird also die Hermite-Form zur Standard-Hermite-Form.

Hilbert-Vektoren lassen sich als N-Tupel schreiben. Unter Verwendung einer Matrix-Notation hat man also die Entsprechungen

$$\left|\,\phi\right\rangle \longleftrightarrow \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \vdots \\ \phi_N \end{pmatrix} \qquad \left\langle\psi\right| \longleftrightarrow (\psi_1^*, \ldots, \psi_N^*) \ .$$

[1] Das Zeichen '†' steht bei Matrizen für die Operation der Adjunktion, d. h. die Matrix wird transponiert und die Elemente konjugiert. Die Übereinstimmung mit dem Zeichen für adjungierte Operatoren ist nicht zufällig, siehe später.

Was bedeuten nun die Begriffe "hermitesch" bzw. "unitär" in bezug auf dieses Matrix-Bild? Man betrachte dazu zunächst die Matrix-Darstellung eines Operators O bezüglich des VONS $\{\,|\,e_k\rangle\}$:

$$\begin{aligned} O_{mn} = \langle e_m \,|\, O \,|\, e_n \rangle &= \langle e_n \,|\, O^\dagger \,|\, e_m \rangle^* \\ O_{mn} &= \left(O^\dagger\right)^*_{nm} \end{aligned}$$

Dem zu O adjungierten Operator ist also tatsächlich die zu O_{mn} adjungierte Matrix zugeordnet. Das bedeutet auch, daß zu einem hermiteschen (unitären) Operator auch eine hermitesche (unitäre) Matrix gehört.

1.2.4 Kontinuierliche Indizes

VONS müssen nicht notwendig aus abzählbar vielen Basisvektoren bestehen, denn es gibt ja auch Operatoren mit kontinuierlichem Spektrum. Die Summation über einen Index k ist dann durch eine Integration $\int dk$ zu ersetzen.

Beispiel: Hermitesche Operatoren mit kontinuierlichem Spektrum sind Orts- und Impulsoperator X_{op} und P_{op}. Die Eigenwert-Gleichungen lauten

$$X_{op}\,|\,x\rangle = x\,|\,x\rangle \qquad P_{op}\,|\,p\rangle = p\,|\,p\rangle \qquad x, p \in \mathbf{R}\ .$$

Es wird also z. B. mit $|\,x\rangle$ abkürzend der Vektor bezeichnet, der Eigenvektor zum Ortsoperator mit Eigenwert x ist. Das "Einschieben der Eins" geschieht bei kontinuierlichen Indizes durch eine Integration:

$$|\,\psi\rangle = \int |\,x\rangle \underbrace{\langle x \,|\, \psi\rangle}_{=:\psi(x)}\, dx$$

Die diskreten Entwicklungskoeffizienten ψ_k werden also durch eine Funktion $\psi(x)$ ersetzt. Man nennt $\psi(x)$ die *Ortstdarstellung* des Hilbert-Vektors $|\,\psi\rangle$. Die *Impulsdarstellung* ergibt sich analog zu

$$|\,\psi\rangle = \int |\,p\rangle \underbrace{\langle p \,|\, \psi\rangle}_{=\tilde{\psi}(p)}\, dp\ .$$

Nur aus der Kenntnis obiger Tatsachen lassen sich jetzt schon wichtige Beziehungen ableiten. Im folgenden wird nur in einer Dimension gerechnet, die Ergebnisse sind aber leicht auf mehr Dimensionen zu verallgemeinern:

- Es gilt

$$\langle x \,|\, p\rangle = \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}\ . \tag{1.6}$$

  Beweis (nach [23]): Wir definieren zunächst den unitären Hilfsoperator

$$\mathcal{X}_\alpha := e^{-i\alpha P_{op}/\hbar}\,, \tag{1.7}$$

  wobei α eine beliebige reelle Konstante mit der Dimension einer Länge ist. Es gilt nun wegen $\left[X_{op}, P_{op}^n\right] = i\hbar n P_{op}^{n-1}$ (das läßt sich mit vollständiger Induktion leicht zeigen):

$$\left[X_{op}, \mathcal{X}_\alpha\right] = \alpha \mathcal{X}_\alpha\,,$$

  und damit

$$X_{op}\mathcal{X}_\alpha\,|\,x\rangle = (x+\alpha)\mathcal{X}_\alpha\,|\,x\rangle\ . \tag{1.8}$$

  Der Ket $\mathcal{X}_\alpha\,|\,x\rangle$ ist also Eigenvektor zum Ortsoperator mit Eigenwert $x+\alpha$, oder formal

$$\mathcal{X}_\alpha\,|\,x\rangle = |\,x+\alpha\rangle\ . \tag{1.9}$$

  Wegen dieser Eigenschaft nennt man $\mathcal{X}_\alpha$ auch *Translationsoperator.* Analog definiert man einen Operator $\mathcal{P}_\beta := e^{i\beta X_{op}/\hbar}$, für den dann auch

$$\mathcal{P}_\beta\,|\,p\rangle = |\,p+\beta\rangle \tag{1.10}$$

gilt. Nun ist wegen der Unitarität von $\mathcal{X}_\alpha$

$$\langle x \mid p\rangle = \langle x=0 \mid \mathcal{X}_x^{-1} \mid p\rangle = e^{ixp/\hbar}\langle x=0 \mid p\rangle = e^{ixp/\hbar}\langle x=0 \mid \mathcal{P}_p \mid p=0\rangle = e^{ixp/\hbar}\langle x=0 \mid p=0\rangle \ .$$

Zu berechnen ist also nur noch die Normierung $\langle x=0 \mid p=0\rangle$. Da $\langle x \mid y\rangle = \delta(x-y)$, wenn $\mid x\rangle$ und $\mid y\rangle$ Ortseigenvektoren sind, muß gelten:

$$\langle x \mid y\rangle = \int \langle x \mid p\rangle\langle p \mid y\rangle\, dp = \left|\langle x=0 \mid p=0\rangle\right|^2 \int e^{i(x-y)p/\hbar} dp \stackrel{!}{=} \delta(x-y) \ .$$

Also folgt, daß $\langle x=0 \mid p=0\rangle$ bis auf einen irrelevanten Phasenfaktor gleich $\sqrt{2\pi\hbar}^{-1}$ ist. Damit ist die Behauptung bewiesen.

- Wie lautet der Ortsoperator X_{op} in Ortsdarstellung? Es ist

$$\langle x \mid X_{op} \mid \psi\rangle = x\underbrace{\langle x \mid \psi\rangle}_{=\psi(x)} \quad \text{(hermitescher Operator!)} \ ,$$

und weiter

$$\langle \psi_1 \mid X_{op} \mid \psi_2\rangle = \int \langle \psi_1 \mid x\rangle\langle x \mid X_{op} \mid \psi_2\rangle\, dx = \int \psi_1^*(x) x \psi_2(x)\, dx \ ,$$

also lautet der Ortsoperator in Ortsdarstellung einfach x.

- Wie lautet der Impulsoperator P_{op} in Ortsdarstellung? Man betrachte zunächst

$$\begin{aligned}
\langle x \mid P_{op} \mid \psi\rangle &= \int \langle x \mid p\rangle\langle p \mid P_{op} \mid \psi\rangle\, dp = \int \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} p\langle p \mid \psi\rangle\, dp = \\
&= \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\int \frac{e^{ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}\langle p \mid \psi\rangle\, dp = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\int \langle x \mid p\rangle\langle p \mid \psi\rangle\, dp = \\
&= \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\langle x \mid \psi\rangle = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi(x)
\end{aligned}$$

In Worten heißt das: $\langle x \mid P_{op} \mid \psi\rangle$ ist die Ortsdarstellung des Hilbert-Vektors $P_{op} \mid \psi\rangle$ und kann geschrieben werden als Ableitung der Ortsdarstellung von $\mid \psi\rangle$ nach x mal $\frac{\hbar}{i}$. Die Ortsdarstellung des Impulsoperators selbst ergibt sich also wegen

$$\langle x \mid P_{op} \mid \psi\rangle = \int \langle x \mid P_{op} \mid x'\rangle\langle x' \mid \psi\rangle\, dx' = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi(x)$$

zu

$$\langle x \mid P_{op} \mid x'\rangle = \frac{\hbar}{i}\delta(x-x')\frac{\partial}{\partial x} \ , \tag{1.11}$$

ist also *diagonal.*

1.3 Postulate der Quantenmechanik

Aufbauend auf dem im letzten Abschnitt gelegten mathematischen Gerüst kann man nun die Postulate formulieren, auf denen die Quantenmechanik beruht.

- Der Zustand eines physikalischen Systems wird durch einen Vektor im Hilbert-Raum $\mathcal{H}$ beschrieben.
- Jede meßbare physikalische Größe (Observable) wird durch einen linearen, hermiteschen Operator repräsentiert.
- Ergebnisse der Messung einer Observablen können nur Eigenwerte des zu der Observablen gehörenden Operators sein.

- Die Wahrscheinlichkeit w_n, einen bestimmten Eigenwert λ_n zu messen, wenn sich das System im Zustand $\left|\,\psi\right\rangle$ befindet, ist
$$\left|\left\langle v_n \,\middle|\, \psi\right\rangle\right|^2, \quad \text{mit} \quad A\left|\,v_n\right\rangle = \lambda_n \left|\,v_n\right\rangle ,$$
d. h. A ist der zur Observablen gehörende Operator (Observablen und Operatoren werden per Konvention vom Formelzeichen her nicht unterschieden).

- Hat die Messung den Wert λ_n geliefert, so befindet sich das System danach im korrespondierenden Eigenzustand $\left|\,v_n\right\rangle$ (Zustandsreduktion).

- Die zeitliche Entwicklung eines Zustandes ist gegeben durch die Gleichung
$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\,\psi\right\rangle = H\left|\,\psi\right\rangle \ . \tag{1.12}$$
Der *Hamilton-Operator H* entsteht aus der klassischen Hamilton-Funktion durch die Ersetzung der kanonisch konjugierten Variablen q und p durch Operatoren (Korrespondenzprinzip):
$$H_{kl}(q,p) \longrightarrow H_{op}(X_{op},P_{op})$$

1.4 Beispiele

1.4.1 Schrödinger-Gleichung in Ortsdarstellung

In der Schrödinger-Gleichung (SG) lautet der Hamilton-Operator
$$H(t) = \frac{P_{op}^2}{2m} + V(X_{op},t) \ . \tag{1.13}$$

Projektion der SG auf die Ortseigenvektoren ergibt
$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left\langle x \,\middle|\, \psi(t)\right\rangle = \left\langle x \,\middle|\, H(t) \,\middle|\, \psi(t)\right\rangle = \int \left\langle x \,\middle|\, H(t) \,\middle|\, x'\right\rangle\left\langle x' \,\middle|\, \psi(t)\right\rangle dx' \ .$$

Um den ersten Ausdruck unter dem Integral zu berechnen, ist folgender Satz nützlich: Wenn ein Operator $A(X_{op})$ als Potenzreihe im Ortsoperator dargestellt werden kann, so gilt
$$\left\langle x \,\middle|\, A(X_{op}) \,\middle|\, x'\right\rangle = A(x)\,\delta(x-x') \ ,$$
was unmittelbar einleuchtet (für die Potenz X_{op}^n schiebt man $(n-1)$ mal eine $\mathbf{1}$ ein und bekommt unter dem $(n-1)$-fachen Integral n δ-Funktionen; davon bleibt genau eine übrig). Weiter weiß man aus (1.11), daß der Impulsoperator in Ortsdarstellung diagonal ist. Damit ergibt sich
$$\left\langle x \,\middle|\, H(t) \,\middle|\, x'\right\rangle = \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \frac{1}{2m}\,\delta(x-x')\,\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x,t)\,\delta(x-x') \ ,$$
und schließlich wird
$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\underbrace{\left\langle x \,\middle|\, \psi(t)\right\rangle}_{\psi(x,t)} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x,t)\right]\underbrace{\left\langle x \,\middle|\, \psi(t)\right\rangle}_{\psi(x,t)} \ ,$$
was zur expliziten Ortsdarstellung der SG führt:
$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x,t)\right]\psi(x,t) \tag{1.14}$$

Die Ortsdarstellung $\left\langle x \,\middle|\, \psi\right\rangle$ des Hilbert-Vektors ist also die aus der "gewohnten" Schrödinger-Gleichung stammende *Wellenfunktion.*

1.4.2 Schrödinger-Gleichung in Impulsdarstellung

Dazu projiziert man (1.12) auf die Impuls-Eigenvektoren $\left| p \right\rangle$ und erhält[2]

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle p \mid \psi\rangle = \int \langle p \mid H \mid p'\rangle\langle p' \mid \psi\rangle\, dp' \ .$$

Nun ist

$$\begin{aligned}
\langle p \mid H \mid p'\rangle &= \iint \langle p \mid x\rangle\langle x \mid H \mid x'\rangle\langle x' \mid p'\rangle\, dx\,dx' = \\
&= \iint \frac{e^{-ipx/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \left\{ \delta(x-x') \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x,t) \right] \right\} \frac{e^{ix'p'/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}}\, dx\,dx' = \\
&= \frac{1}{2\pi\hbar}\int e^{-ipx/\hbar} \left[\frac{p'^2}{2m} + V(x,t) \right] e^{ip'x/\hbar} dx = \\
&= \delta(p-p')\,\frac{p'^2}{2m} + \tilde{V}(p-p',t) \ .
\end{aligned}$$

Dabei wird mit $\tilde{V}$ die Fourier-Transformierte des Potentials bezeichnet. Die Schrödinger-Gleichung wird damit zu

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(p,t) = \frac{p^2}{2m}\psi(p,t) + \int \tilde{V}(p-p',t)\,\psi(p',t)\,dp' \ , \tag{1.15}$$

mit $\psi(p',t) = \langle p' \mid \psi\rangle$. Das Integral muß im konkreten Fall explizit berechnet werden.

Wie hängen nun die Lösungen der SG im Orts- und Impulsraum zusammen? Betrachte dazu

$$\langle x \mid \psi\rangle = \int \langle x \mid p\rangle\langle p \mid \psi\rangle\, dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\int \langle p \mid \psi\rangle\, e^{ipx/\hbar} dp \ .$$

Die Funktionen $\langle x \mid \psi\rangle$ und $\langle p \mid \psi\rangle$ sind also *Fourier-Transformierte* voneinander:

$$\langle x \mid \psi\rangle = \mathcal{F}\left\{ \langle p \mid \psi\rangle \right\} \tag{1.16}$$

1.4.3 Matrixdarstellung der SG mittels eines diskreten Spektrums

Gegeben seien die Eigenvektoren eines Hamiltonian H_0, so daß

$$H_0 \left| \psi_n \right\rangle = \lambda_n \left| \psi_n \right\rangle \ .$$

Die $\left| \psi_n \right\rangle$ bilden ein VONS bzw. können durch das Schmidtsche Orthogonalisierungsverfahren und Normierung als solches dargestellt werden, wie in QM I gezeigt. Projektion der Gleichung (1.12) auf dieses System liefert

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\underbrace{\langle \psi_n \mid \psi\rangle}_{\psi_n(t)} = \langle \psi_n \mid H \mid \psi\rangle = \sum_m \underbrace{\langle \psi_n \mid H \mid \psi_m\rangle}_{=H_{nm}} \overbrace{\langle \psi_m \mid \psi\rangle}^{\psi_m(t)} \ .$$

Die ψ_n sind also komplexe Zahlen. Die SG lautet somit in Matrixdarstellung bezüglich der Basis $\{ \left| \psi_n \right\rangle \}$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_n(t) = \sum_m H_{nm}\psi_m(t) \ . \tag{1.17}$$

Durch den üblichen Separationsansatz bekommt man die stationäre SG:

$$E\psi_n = \sum_m H_{nm}\psi_m \tag{1.18}$$

Das ist aber ein gewöhnliches Eigenwertproblem für die Matrix H_{nm}, das sich in der Praxis oft numerisch lösen läßt. Voraussetzung ist natürlich, daß man sich ein geeignetes VONS (eventuell aus genäherten Eigenfunktionen) verschafft hat, in dem man den Hamiltonian darstellen kann.

[2] Die eventuelle Zeitabhängigkeit des Zustandsvektors wird ab jetzt meist weggelassen. Eine genauere Behandlung zeitabhängiger Phänomene folgt in Kap. 3.

Beispiel für die Matrixdarstellung von Operatoren (Heisenberg)

Für die Behandlung quantenmechanischer Probleme ist die Bestimmung von Kommutatoren eine zentrale Angelegenheit. Weiter oben haben wir z. B. hergeleitet, daß zwischen den kanonisch konjugierten Variablen P_{op} und X_{op} die Vertauschungsrelation $\left[X_{op}, P_{op}\right] = i\hbar\mathbf{1}$ gilt. Wichtig ist nun, daß solche Kommutatoren *invariant* gegen unitäre Transformationen sind, d. h. ersetzt man die Operatoren durch ihre Transformierten, so bleibt die Beziehung erhalten:

$$UP_{op}\underbrace{U^\dagger U}_{\mathbf{1}}X_{op}U^\dagger - UX_{op}\underbrace{U^\dagger U}_{\mathbf{1}}P_{op}U^\dagger = \frac{\hbar}{i}UEU^\dagger$$

Die Operatoren P'_{op} und X'_{op} müssen mit "Ort" bzw "Impuls" gar nichts mehr zu tun haben. Wenn es gelingt, einen Hamiltonian durch geschickte Transformationen auf eine Form zu bringen, in der die neuen Operatoren günstigen Vertauschungsrelationen genügen, dann kann man das Problem oft sehr schnell und elegant lösen.[3] Als Beispiel definieren wir zwei Operatoren X_{op} und P_{op} auf folgende Weise:

$$(X_{op})_{ij} := \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(A^\dagger + A)_{ij}, \qquad (P_{op})_{ij} := \sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}}(A^\dagger - A)_{ij} \quad \text{mit} \quad A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & & & \\ & 0 & \sqrt{2} & & \\ & & 0 & \sqrt{3} & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix}$$

Für diese Matrizen gilt

$$A^\dagger A = \begin{pmatrix} 0 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & 2 & & \\ & & & 3 & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad AA^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & & & & \\ & 2 & & & \\ & & 3 & & \\ & & & 4 & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix},$$

woraus $\left[A, A^\dagger\right] = \mathbf{1}$ folgt, also kann man A und $A^\dagger$ mit den bekannten Kletter-Operatoren identifizieren (in der Tat sind die o. a. Matrizen die Energiedarstellungen besagter Kletter-Operatoren). Außerdem ist nun

$$\left(\left[X_{op}, P_{op}\right]\right)_{ij} = \frac{i\hbar}{2}\left[A^\dagger A^\dagger + A^\dagger A - AA^\dagger - AA - A^\dagger A^\dagger + A^\dagger A - AA^\dagger + AA\right]_{ij} = i\hbar\delta_{ij}\,,$$

Also erfüllen X_{op} und P_{op} die bekannte Vertauschungsrelation. Der Hamiltonian des harmonischen Oszillators kann dann einfach durch Matrix-Operationen *ausgerechnet* werden:

$$H = \frac{P_{op}^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}X_{op}^2 = \hbar\omega\left(A^\dagger A + \frac{1}{2}\right)$$

Die Matrix $\left(A^\dagger A + 1/2\right)$ hat die Form

$$\left(A^\dagger A + \frac{1}{2}\mathbf{1}\right) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & & & & \\ & \frac{3}{2} & & & \\ & & \frac{5}{2} & & \\ & & & \frac{7}{2} & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix},$$

also die Eigenwerte $(n + 1/2)$, $n \in \mathbf{N}_0$. Was man gemacht hat, ist eine Darstellung der Operatoren X_{op} und P_{op} zu finden, in der H bereits diagonal ist. Dabei spielt es überhaupt keine Rolle, ob diese Operatoren etwas mit Ort oder Impuls zu tun haben — was zählt, sind die Kommutator-Relationen!

[3] Vergleiche die Situation beim harmonischen Oszillator. Allein die Kommutator-Relationen führten in der algebraischen Lösung zur Herleitung der Energie-Eigenwerte und Eigenfunktionen. Siehe dazu auch die Abschnitte 1.4.4 und 5.1 sowie [22, Kap. 25].

1.4.4 Geladenes Teilchen im elektromagnetischen Feld

Die klassische Hamilton-Funktion für ein geladenes Teilchen im elektromagnetischen Feld lautet

$$H = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 + e\varphi \,,$$

wobei $\vec{A}$ und φ die Potentiale des magnetischen und elektrischen Feldes und e die Ladung des Teilchens bedeuten (die Ladung kann auch — wie beim Elektron — negativ sein). Der kanonische Impuls $\vec{p}$ ist dabei gleich

$$\vec{p} = m\vec{v} + \frac{e}{c}\vec{A} \ .$$

Die Hamilton-Gleichungen $\dot{\vec{p}} = -\vec{\nabla}_r H$ und $\dot{\vec{r}} = \vec{\nabla}_p H$ führen auf die Bewegungsgleichung

$$m\ddot{\vec{r}} = e\vec{E} + \frac{e}{c}\left(\vec{v}\times\vec{B}\right) \ .$$

Quantenmechanisch ersetzt man nun die Orts- und Impulskoordinaten durch die zugeordneten Operatoren und führt die Vertauschungsrelation

$$\left[(X_{op})_i, (P_{op})_j\right] = i\hbar\delta_{ij}$$

ein. Die Hamilton-Funktion wird zum Hamilton-Operator und dieser lautet

$$H = \frac{1}{2m}\vec{P}_{op}^2 - \frac{e}{2mc}\left[\vec{P}_{op}\vec{A}(\vec{X}_{op}) + \vec{A}(\vec{X}_{op})\vec{P}_{op}\right] + \frac{e^2}{2mc^2}\vec{A}(\vec{X}_{op})^2 + e\varphi \ .$$

Man beachte, daß $\vec{P}_{op}$ auf *alles* wirkt, was hinter ihm steht, also im ersten Term der Klammer auf das Vektorpotential *und* auf die Wellenfunktion, die in der SG noch dahinter steht! Die Schrödinger-Gleichung in Ortsdarstellung ist damit:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + \frac{ie\hbar}{2mc}\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{A}(\vec{r}) + \vec{A}\cdot\vec{\nabla}\right) + \frac{e^2}{2mc^2}\vec{A}^2 + e\varphi\right]\psi(\vec{r},t) \tag{1.19}$$

Zur Verdeutlichung soll folgendes Problem gelöst werden: Ein geladenes Teilchen bewege sich in einem Magnetfeld $\vec{B} = B\vec{e}_3$. Gesucht sind die Eigenwerte des Hamiltonians, wobei anzunehmen ist, daß das Teilchen keinen Impuls in z-Richtung trägt. Im Interesse einer eleganten Behandlung wird das Quadrat des kanonischen Impulses nicht wie oben ausmultipliziert, stattdessen schreibt man

$$H = \frac{1}{2m}\left(\pi_x^2 + \pi_y^2\right), \quad \text{mit} \quad \vec{\pi} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A} \ .$$

Diese symmetrische Schreibweise wird sich gleich als günstig erweisen. Wir wählen die Eichung $\vec{A} = (-yB, 0, 0)$. Dann gilt

$$\left[\pi_x, \pi_y\right] = i\hbar\frac{eB}{c} \,,$$

und das ist ja schon *fast* die Vertauschungsrelation für kanonische Variablen! Deshalb führt man *neue* Operatoren X und P ein durch

$$\left.\begin{array}{rcl} X & := & \dfrac{c}{eB}\pi_x \\ P & := & \pi_y \end{array}\right\} \quad \Rightarrow \quad \left[X, P\right] = i\hbar \ .$$

Die Operatoren X und P erfüllen also die kanonische Vertauschungsregel. Der Hamiltonian lautet nun

$$H = \frac{1}{2m}\left(\frac{e^2B^2}{c^2}X^2 + P^2\right) = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\left(\frac{eB}{cm}\right)^2 X^2 \,,$$

und dessen Eigenwerte betragen bekanntlich

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad \text{hier mit} \quad \omega = \frac{eB}{cm} \ . \tag{1.20}$$

Durch die Einführung neuer Operatoren, die die kanonischen Vertauschungsregeln erfüllen, konnte man also den Hamiltonian in die Form für den harmonischen Oszillator bringen und so die Eigenwerte einfach hinschreiben. Die Eigenwerte (1.20) heißen *Landau-Niveaus* des Teilchens.

1.5 Verträgliche Messungen

Gegeben sei ein physikalisches System, an dem Messungen von Observablen A, B etc. vorgenommen werden sollen. Wegen der Zustandsreduktion wird sich das System nach jeder Messung in einem Eigenzustand des entsprechenden Operators befinden, so daß sich ausgehend von einem beliebigen Zustand $\left|\chi\right\rangle$ folgende "Meßkette" aufstellen läßt:

$$\left|\chi\right\rangle \xrightarrow[a_1]{A} \left|\psi_{a_1}\right\rangle \xrightarrow[b_1]{B} \left|\phi_{b_1}\right\rangle \xrightarrow[a_2]{A} \left|\psi_{a_2}\right\rangle$$

Mit $\left|\psi_{a_1}\right\rangle$ ist der Eigenzustand zu A mit Eigenwert a_1 gemeint, entsprechend ist $\left|\phi_{b_1}\right\rangle$ der Eigenzustand zu B mit Eigenwert b_1, usw. Im allgemeinen wird bei diesem Vorgang $a_1 \neq a_2$ sein. Falls jedoch der Eigenzustand von A durch die B-Messung nicht gestört wird, nennt man die Messungen der Observablen A und B *verträglich.* Dann ist also im obigen Beispiel $\left|\phi_{b_1}\right\rangle$ gleichzeitig Eigenzustand zu A mit unverändertem Eigenwert a_1. Das heißt, die Operatoren A und B *vertauschen:*

$$\left[A,B\right] = 0$$

Es existiert ein gemeinsames System von Eigenzuständen $\left|\xi_{a_n,b_m}\right\rangle$, so daß gilt:

$$\begin{aligned} A\left|\xi_{a_n,b_m}\right\rangle &= a_n\left|\xi_{a_n,b_m}\right\rangle \\ B\left|\xi_{a_n,b_m}\right\rangle &= b_m\left|\xi_{a_n,b_m}\right\rangle \end{aligned}$$

Durch aufeinanderfolgende Anwendung verträglicher Messungen kann der Zustand eines Systems immer enger "eingegrenzt" oder *präpariert* werden. Durch die Anwendung der *Maximalzahl* verträglicher Messungen (d. h. kommutierender Operatoren) wird der Zustand maximal eingegrenzt. Ein Satz von Operatoren ist vollständig, wenn

- kein Operator Funktion der anderen ist
- außer $\mathbf{1}$ kein Operator existiert, der mit allen anderen vertauscht.

Durch die Heisenbergsche Unschärferelation

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2}\left|\left\langle\left[A,B\right]\right\rangle\right| \tag{1.21}$$

ist ein Maß für den "Grad der Unverträglichkeit" der Messung zweier Observablen gegeben. Der allgemeine Beweis der Unschärferelation lautet wie folgt.

Gegeben seien zwei hermitesche Operatoren A und B. Sei $\left|\psi\right\rangle$ ein beliebiger Zustand eines Systems. Man schreibt in Ortsdarstellung

$$\langle A\rangle = \left\langle\psi\right|A\left|\psi\right\rangle = \int \psi^* A\psi\, dx\,,$$

analog für B. Wir definieren jetzt die neuen Operatoren

$$\bar{A} := A - \langle A\rangle \qquad\qquad \bar{B} := B - \langle B\rangle\ ,$$

die ebenfalls hermitesch sind. Nun gilt die *Schwarzsche Ungleichung*

$$\left\|\bar{A}\psi\right\|^2 \left\|\bar{B}\psi\right\|^2 \geq \left|\left\langle\bar{A}\psi\right|\bar{B}\psi\right\rangle\right|^2\ .$$

Da $\bar{A}$ und $\bar{B}$ hermitesch sind, gilt folglich

$$\left\langle\psi\right|\bar{A}^2\left|\psi\right\rangle\left\langle\psi\right|\bar{B}^2\left|\psi\right\rangle \geq \left|\left\langle\psi\right|\bar{A}\bar{B}\left|\psi\right\rangle\right|^2\ . \tag{1.22}$$

Nun ist aber die Varianz gleich dem Mittelwert der quadratischen Abweichung:

$$(\Delta A)^2 = \left\langle\psi\right|\left(A-\langle A\rangle\right)^2\left|\psi\right\rangle = \left\langle\psi\right|\bar{A}^2\left|\psi\right\rangle\,,$$

analog für $\bar{B}$. Also wird aus der Ungleichung (1.22):

$$(\Delta A)^2(\Delta B)^2 \geq \left|\left\langle\psi\right|\bar{A}\bar{B}\left|\psi\right\rangle\right|^2$$

Das Produkt $\bar{A}\bar{B}$ läßt sich aber umschreiben zu

$$\bar{A}\bar{B} = \frac{1}{2}\left[\bar{A},\bar{B}\right]_+ + \frac{1}{2}\left[\bar{A},\bar{B}\right] , \tag{1.23}$$

wobei

$$\left[\bar{A},\bar{B}\right]_+ := \bar{A}\bar{B} + \bar{B}\bar{A}$$

bedeutet. Der erste Term auf der rechten Seite von (1.23) ist hermitesch und der zweite antihermitesch, d. h.

$$\begin{aligned} \left[\bar{A},\bar{B}\right]_+^\dagger &= \left[\bar{A},\bar{B}\right]_+ \\ \left[\bar{A},\bar{B}\right]^\dagger &= -\left[\bar{A},\bar{B}\right] . \end{aligned}$$

Ein hermitescher Operator hat aber nur reelle Eigenwerte, und ein antihermitescher Operator nur rein imaginäre. Damit ist

$$\begin{aligned} \left|\left\langle\psi\right|\bar{A}\bar{B}\left|\psi\right\rangle\right|^2 &= \left|\frac{1}{2}\left\langle\psi\right|\left[\bar{A},\bar{B}\right]_+\left|\psi\right\rangle + \frac{1}{2}\left\langle\psi\right|\left[\bar{A},\bar{B}\right]\left|\psi\right\rangle\right|^2 = \\ &= \underbrace{\frac{1}{4}\left\langle\psi\right|\left[\bar{A},\bar{B}\right]_+\left|\psi\right\rangle^2}_{\geq 0} + \frac{1}{4}\left|\left\langle\psi\right|\left[\bar{A},\bar{B}\right]\left|\psi\right\rangle\right|^2 . \end{aligned} \tag{1.24}$$

Schließlich gilt offensichtlich

$$\left[\bar{A},\bar{B}\right] = \left[A,B\right] ,$$

und durch Weglassen des ersten Terms in (1.24) bekommt man schließlich

$$(\Delta A)^2(\Delta B)^2 \geq \frac{1}{4}\left|\left\langle\left[A,B\right]\right\rangle\right|^2 ,$$

was äquivalent zu (1.21) ist.

Kapitel 2

Mehrteilchensysteme

Drehimpulsalgebra — Kletter-Operatoren — Spinmatrizen — Landé-Faktor — SG mit Spin — Larmor-Frequenz — direktes Produkt von Hilbert-Räumen — Drehimpuls-Kopplung — Singuletts und Tripletts — identische Teilchen — Bosonen und Fermionen — Slater-Determinante — Spin-Statistik-Theorem — Helium-Atom, Grund- und angeregter Zustand — Austauschterm — Ortho- und Para-Helium — Wasserstoffmolekül-Ion H_2^+ — Wasserstoffmolekül — Heitler-London-Methode — chemische Bindung — Hybridisierung — LCAO-Ansatz — Born-Oppenheimer-Näherung — Rotationen und Vibrationen zweiatomiger Moleküle — Hartree-Fock-Verfahren

2.1 Drehimpuls, Spin, Kopplung

2.1.1 Wiederholung der Grundlagen

Gegenstand der folgenden Betrachtungen sind Operatoren L_i, die die sogenannte *Drehimpuls-Algebra* erfüllen:

$$\left[L_i, L_j\right] = i\hbar\varepsilon_{ijk}L_k \tag{2.1}$$

Speziell für den bekannten Drehimpuls-Operator $\vec{L} = \vec{X}_{op} \times \vec{P}_{op}$ gilt (2.1). Nun existiert ein vollständiger Satz von kommutierenden Operatoren, das können beispielsweise

$$L^2 = L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 \quad \text{und} \quad L_3$$

sein (im folgenden werden Vektorkoordinaten je nach den Erfordernissen entweder mit numerischen Indizes $1 \ldots 3$ oder mit tief- bzw. hochgestellten x, y, z versehen). Dann gibt es ein gemeinsames System von Eigenzuständen, so daß gilt

$$L^2 \left|\, \psi_{lm} \right\rangle = \hbar^2 l(l+1) \left|\, \psi_{lm} \right\rangle \tag{2.2}$$
$$L_3 \left|\, \psi_{lm} \right\rangle = \hbar m \left|\, \psi_{lm} \right\rangle \ . \tag{2.3}$$

Dabei ist $-l \leq m \leq +l$.

Darstellung von Drehimpuls-Operatoren

Die einfachste Art der Matrixdarstellung eines Operators ist stets die *Eigendarstellung* unter Zuhilfenahme seiner Eigenzustände:

$$(L^2)_{l'm',lm} = \left\langle l', m' \left|\, L^2 \,\right| l, m \right\rangle = \delta_{ll'}\delta_{mm'}\hbar^2 l(l+1)$$
$$(L_3)_{l'm',lm} = \hbar m\, \delta_{ll'}\delta_{mm'}$$

Mit der Definition der Drehimpuls-Kletter-Operatoren

$$L_\pm := L_1 \pm iL_2$$

gilt

$$L_\pm \left| l,m \right\rangle = \hbar \underbrace{\sqrt{l(l+1)-m(m\pm 1)}}_{=:C_\pm(l,m)} \left| l,m\pm 1 \right\rangle ,$$

was zu der Matrixdarstellung

$$\left\langle l',m' \right| L_\pm \left| l,m \right\rangle = \delta_{ll'} C_\pm(l,m)\, \delta_{m',m\pm 1} \tag{2.4}$$

führt. Aus $L_\pm$ lasen sich dann die Matrixdarstellungen von L_x und L_y leicht berechnen. Wie steht es nun mit der Darstellung der Zustandsvektoren? Man unterscheidet zwei Fälle:

- *l ganzzahlig.* Hier ist beispielsweise die aus QM I bekannte *Ortsdarstellung* der Eigenzustände möglich:

  $$\left\langle \vec{r} \right| l,m \left\rangle = Y_{lm}(\vartheta,\phi) \right.$$

  Der Bra $\left\langle \vec{r} \right|$ bedeutet den dreidimensionalen Orts-Eigenvektor. In dieser Darstellung ist dann $L_3 = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$. Man beachte, daß aus Eindeutigkeitsgründen wegen $Y_{lm}(\vartheta,\phi) = e^{im\phi} f(\vartheta)$ die Zahl *m ganzzahlig* sein muß.

- *l halbzahlig.* In diesem Fall stellt sich die Frage nach der physikalischen Realisierung solcher Zustände. Historisch hat man zunächst mit Analogieschlüssen gearbeitet. Für Drehimpuls-Operatoren mit halbzahligen Eigenwerten hat sich statt $\vec{L}$ die Bezeichnung $\vec{S}$ eingebürgert.

Operatoren, die halbzahlige Eigenwerte besitzen *und* die Drehimpuls-Algebra (2.1) erfüllen, sind die *Paulischen Spinmatrizen:*

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}, \quad \text{mit} \quad \sigma_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} . \tag{2.5}$$

Physikalisch tritt der halbzahlige Spin beispielsweise beim Elektron in Erscheinung. Stern-Gerlach-Versuch und Zeeman-Effekt belegen, daß das Elektron einen *inneren, zweiwertigen Freiheitsgrad* besitzt, der *kein klassisches Analogon hat.*[1] Welcher Hamiltonian beschreibt nun die beiden neuen Freiheitsgrade korrekt? Durch Analogiebetrachtungen zum Hamiltonian bei Anwesenheit von Magnetfeldern (Kopplung des Drehimpulses an das Feld) gelangt man zunächst zu einem befriedigendem Ergebnis. Unter Anwendung der Coulomb-Eichung und Vernachlässigung diamagnetischer Terme lautet der Hamilton-Operator in jenem Fall nämlich

$$H = H_0 - \vec{B}\frac{e}{2mc}\vec{L} \ .$$

Der Zusatzterm entspricht der potentiellen Energie eines magnetischen Moments $\vec{M} = e\vec{L}/2mc$ im Feld $\vec{B}$.[2] Da die Spinmatrizen $\vec{S}$ die Drehimpulsalgebra erfüllen, setzt man in Analogie zum Bahndrehimpuls die Energiekorrektur für die Kopplung des Spins an das Magnetfeld zu

$$H_s = -\vec{B}\frac{e}{2mc}\vec{S}\cdot g_s \tag{2.6}$$

an, mit dem sogenannten *Landé-Faktor* $g_s \approx 2$, der zunächst experimentell bestimmt wurde und auch *Spin-g-Faktor* genannt wird. Die Schrödinger-Gleichung für den Spin alleine lautet also

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = -\vec{B}\frac{e}{2mc}\, g_s \vec{S}\psi \ . \tag{2.7}$$

Da die Spinmatrizen 2×2-Matrizen sind, ist schon klar, daß ψ in einer besonderen Basis dargestellt werden muß — man nennt ψ einen *Spinor.* Die angesprochene Basis ist die sogenannte *Spinbasis* mit den Basisvektoren

$$\left|\uparrow\right\rangle \qquad \text{und} \qquad \left|\downarrow\right\rangle ,$$

in der $\left|\psi\right\rangle$ als

$$\left|\psi\right\rangle = \alpha(t)\left|\uparrow\right\rangle + \beta(t)\left|\downarrow\right\rangle$$

[1] Das üblicherweise angführte Modell eines "rotierenden" Teilchens ist zwar zur Veranschaulichung recht adäquat, führt aber bei näherer Betrachtung zu vielen Widersprüchen. Deswegen wird hier auch zwischen den Begriffen "Drehimpuls" und "Spin" *unterschieden.*

[2] Die Ladung e bezeichnet hier wie im folgenden stets die *gesamte Ladung des betrachteten Teilchens,* kann also auch negativ sein. Im Fall des Elektrons ist also $e = -|e|$.

dargestellt ist. Die sogenannte *Spinorwellenfunktion* $\psi(t)$ wird dann abkürzend geschrieben als

$$\psi = \begin{bmatrix} \alpha(t) \\ \beta(t) \end{bmatrix} . \tag{2.8}$$

Das Skalarprodukt zweier Spinoren wird somit zu

$$\langle \psi' \mid \psi \rangle = \left[\alpha'(t)^*, \beta'(t)^*\right] \begin{bmatrix} \alpha(t) \\ \beta(t) \end{bmatrix} .$$

Hierbei wurde eine eventuelle Ortsabhängigkeit von ψ vernachlässigt, sonst müßte man noch über den gesamten Raum integrieren. Im allgemeinen Fall, wo der Hamiltonian (2.6) noch als Zusatzterm zum "Orts-Hamiltonian" auftritt, sind die Koeffizienten α und β zeit- *und* ortsabhängig. Das schreibt sich dann als

$$\langle \psi' \mid \psi \rangle = \int \left[\alpha'(\vec{r},t)^*, \beta'(\vec{r},t)^*\right] \begin{bmatrix} \alpha(\vec{r},t) \\ \beta(\vec{r},t) \end{bmatrix} d^3x . \tag{2.9}$$

Physikalisch läßt sich dann $|\alpha(\vec{r},t)|^2$ als die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür interpretieren, das betrachtete Teilchen zur Zeit t am Ort $\vec{r}$ mit "Spin up", d. h. im reinen Spinzustand $\left|\uparrow\right\rangle$ (Eigenvektor zu S_3) zu finden. Dieser Eigenvektor gehört dann zum Eigenwert $\hbar/2$. Die Interpretation von $|\beta(\vec{r},t)|^2$ erfolgt analog für "Spin down".

Als Beispiel für eine Anwendung der SG für die Spinfreiheitsgrade betrachte man ein Magnetfeld $\vec{B} = (B,0,0)$. Die o. g. SG lautet dann

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \alpha(t) \\ \beta(t) \end{bmatrix} = -\frac{e\hbar}{4mc} g_s B \begin{bmatrix} \beta(t) \\ \alpha(t) \end{bmatrix}, \quad \text{da} \quad \sigma_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} . \tag{2.10}$$

Das sind zwei gekoppelte lineare Differentialgleichungen für $\alpha(t)$ und $\beta(t)$. Die Lösungen sind von der Form

$$\left.\begin{array}{rcl} \alpha(t) & = & \alpha_0 e^{i\omega t} \\ \beta(t) & = & \beta_0 e^{i\omega t} \end{array}\right\} \quad \text{mit} \quad \omega = \frac{e g_s}{4mc} B .$$

Die Frequenz ω heißt *Larmor-Frequenz.* Bei Experimenten mit Spinresonanz (ESR bzw. NMR) wählt man Magnetfelder der Form $\vec{B} = (B_1 \cos\omega t, 0, B_3)$ und fragt beispielsweise nach $|\alpha(t)|^2$.

2.1.2 Direktes Produkt von Hilbert-Räumen

Zunächst gehen wir davon aus, daß die Spinmessung an einem Teilchen *verträglich* mit Messungen an den Ortsfreiheitsgraden ist:

$$[\vec{S}, \vec{X}_{op}] = [\vec{S}, \vec{P}_{op}] = [\vec{S}, \vec{L}] = 0$$

Wie wir gesehen haben, benötigt man zur Darstellung des Spins einen neuen Hilbert-Raum. Gesucht ist nun eine *Kombination* des Orts- mit dem Spin-Hilbert-Raum, so daß ein neuer Raum entsteht, in dem alle Freiheitsgrade Platz haben. Man schreibt

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 , \tag{2.11}$$

und nennt diese Verknüpfung *Tensorprodukt* oder auch *direktes Produkt.* Gelte für zwei Zustände

$$\left|\phi_1\right\rangle \in \mathcal{H}_1 \quad \text{und} \quad \left|\psi_2\right\rangle \in \mathcal{H}_2 ,$$

dann stellt sich der aus diesen beiden Hilbert-Vektoren zusammengesetzte Gesamtzustand dar als

$$\left|\phi_1\right\rangle \otimes \left|\psi_2\right\rangle . \tag{2.12}$$

Das *Skalarprodukt* definiert man dann einfach durch Verknüpfung derjenigen Zustände, die jeweils zum selben Hilbert-Raum gehören:

$$\left[\langle\phi'\mid \otimes \langle\psi'\mid\right]\left[\left|\psi\right\rangle \otimes \left|\phi\right\rangle\right] := \langle\phi'\mid\phi\rangle\langle\psi'\mid\psi\rangle \tag{2.13}$$

Wie steht es aber mit *Operatoren,* die Elemente enthalten, die auf *beide* Teil-Hilbert-Räume wirken? In diesem Fall definiert man

$$O = A \otimes B \quad \Rightarrow \quad O\left[\left|\phi\right\rangle \otimes \left|\psi\right\rangle\right] := \left[A\left|\phi\right\rangle\right] \otimes \left[B\left|\psi\right\rangle\right] .$$

Die Operatoren wirken also nur auf die Hilbert-Vektoren, die in den "passenden" Räumen leben. Um im Produkt-Hilbert-Raum $\mathcal{H}$ eine *Basis* zu finden, wählt man ähnliche Schreibweisen. Seien $\{\,|\,e_i^{(1)}\rangle\}$ und $\{\,|\,e_i^{(2)}\rangle\}$ jeweils VONS in $\mathcal{H}_1$ und $\mathcal{H}_2$, dann erhält man die Basisvektoren in $\mathcal{H}$ durch

$$|\,e_i^{(1)}\rangle \otimes |\,e_j^{(2)}\rangle\,, \tag{2.14}$$

und die Entwicklung eines allgemeinen $|\,\psi\rangle \in \mathcal{H}$ nach diesen Vektoren lautet dann

$$|\,\psi\rangle = \sum_{i,j} c_{ij}\,|\,e_i^{(1)}\rangle \otimes |\,e_j^{(2)}\rangle, \quad \text{mit} \quad c_{ij} = \left[\langle e_j^{(2)}\,| \otimes \langle e_i^{(1)}\,|\right]\,|\,\psi\rangle\ . \tag{2.15}$$

In der Tat wurde dies schon früher angewendet. Beispiel Wasserstoff-Atom: Hier führte der Separationsansatz

$$\psi(\vec{r}) = f(r)Y_{lm}(\vartheta,\phi)$$

auf die Lösungen für Radial- und Winkelanteil. Das "Separationsverfahren" läßt sich einfach auf bestimmte Typen von Hamiltonians erweitern. Gegeben sei ein Hilbert-Raum $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ und ein Hamiltonian der Form

$$H = A \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes B\,, \tag{2.16}$$

wobei A in $\mathcal{H}_1$ und B in $\mathcal{H}_2$ wirken soll. Die Eigenfunktionen von H sind dann *direkte Produkte der Eigenfunktionen zu A und B,* und die Eigenwerte sind die *Summen der Eigenwerte von A und B*. Um das einzusehen, schreibt man die stationäre Schrödinger-Gleichung im Produktraum $\mathcal{H}$ hin:

$$[A \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes B]\left[\,|\,\phi\rangle \otimes |\,\psi\rangle\right] = \lambda\left[\,|\,\phi\rangle \otimes |\,\psi\rangle\right]$$

Läßt man die Operatoren wirken, so erhält man

$$A\,|\,\phi\rangle \otimes |\,\psi\rangle + |\,\phi\rangle \otimes B\,|\,\psi\rangle = \lambda\left[\,|\,\phi\rangle \otimes |\,\psi\rangle\right]\ . \tag{2.17}$$

Wenn jetzt $|\,\phi\rangle$ und $|\,\psi\rangle$ Eigenzustände von A bzw. B sind, also $A\,|\,\phi\rangle = \varepsilon_A\,|\,\phi\rangle$ und $B\,|\,\psi\rangle = \varepsilon_B\,|\,\psi\rangle$, dann wird (2.17) zu

$$\varepsilon_A\,|\,\phi\rangle \otimes |\,\psi\rangle + \varepsilon_B\,|\,\phi\rangle \otimes |\,\psi\rangle = (\varepsilon_A + \varepsilon_B)\left[\,|\,\phi\rangle \otimes |\,\psi\rangle\right]\,,$$

was zu zeigen war.

Als Beispiel betrachte man einen zweidimensionalen, anisotropen harmonischen Oszillator mit dem Hamiltonian

$$H = \underbrace{\frac{(P_{op}^x)^2}{2m_1} + \frac{1}{2}X_{op}^2 m_1\omega_1^2}_{\text{in } \mathcal{H}_1} + \underbrace{\frac{(P_{op}^y)^2}{2m_2} + \frac{1}{2}Y_{op}^2 m_2\omega_2^2}_{\text{in } \mathcal{H}_2}\ .$$

Die Eigenwerte lassen sich nach dem oben Gesagten sofort hinschreiben:

$$E_{mn} = \hbar\omega_1\left(m + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_2\left(n + \frac{1}{2}\right), \quad m,n \in \mathbf{N}_0$$

Sollte der Hamiltonian nicht in der Form (2.16) erscheinen, so ist es oft möglich, *neue Koordinaten* einzuführen, die nicht gekoppelt sind, deren Operatoren also in verschiedenen Hilbert-Räumen wirken. Dies sind die aus der Mechanik bekannten *Normalkoordinaten,* die nur auf den Eigenfrequenzen des Systems schwingen. Wir untersuchen den Fall eines schweren Teilchens der Masse M, das sich in einem harmonischen Oszillatorpotential befindet und ebenfalls harmonisch an ein leichtes Teilchen der Masse m gekoppelt ist. Die Koordinaten der Teilchen seien X bzw. x, und der Hamiltonian lautet in Ortsdarstellung

$$H = \frac{p_X^2}{2M} + \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}\left(KX^2 + k(X-x)^2\right), \quad \text{mit} \quad p_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \quad \text{und} \quad p_X = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial X}\ .$$

Wir lösen das Problem zunächst klassisch, indem wir die Eigenfrequenzen der Normalkoordinaten suchen. Die Bewegungsgleichungen lauten

$$M\ddot{X} = -X(K+k) + kx \tag{2.18}$$

$$m\ddot{x} = Xk - xk\ . \tag{2.19}$$

Zur Lösung macht man den Ansatz

$$\begin{aligned} X &= A_X e^{i\omega t} \\ x &= A_x e^{i\omega t} \quad . \end{aligned}$$

Einsetzen in die Gleichungen (2.18) und (2.19) ergibt die Matrix-Gleichung

$$\begin{pmatrix} (M\omega^2 - K - k) & k \\ k & (m\omega^2 - k) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_X \\ A_x \end{pmatrix} = 0 \,,$$

und die Eigenfrequenzen des Systems erhält man durch Nullsetzen der Determinante:

$$\omega_{1/2}^2 = \frac{1}{2mM} \left(kM + (K+k)m \pm \sqrt{(kM + (K+k)m)^2 - 4MmKk} \right)$$

Durch die Entkopplung der Normalkoordinaten ergeben sich also die exakten Energie-Eigenwerte des Systems zu

$$E_{kl} = \hbar \left[\left(k + \frac{1}{2} \right) \omega_1 + \left(l + \frac{1}{2} \right) \omega_2 \right] \quad .$$

Diese beiden Beispiele haben zwar direkt nichts mit dem Drehimpuls zu tun, zeigen aber recht anschaulich das Konzept, das hinter dem direkten Produkt von Hilbert-Räumen steht. Als letztes Beispiel betrachten wir die Energiekorrekturen für das Wasserstoffatom im Magnetfeld auf Grund des Elektron-Spins. Hier sei gleich auf eine etwas saloppe Schreibweise hingewiesen. Üblicherweise schreibt man für den Hamiltonian

$$H = \underbrace{\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + V(\vec{r})}_{\text{Ortsraum}} - \underbrace{\gamma \vec{B} \vec{\sigma}}_{\text{Spinraum}} \tag{2.20}$$

statt

$$H = \left(\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + V(\vec{r}) \right) \otimes \mathbf{1} - \mathbf{1} \otimes \gamma \vec{B} \vec{\sigma} \,,$$

weil ja sofort klar ist, in welchen Hilbert-Räumen die Operatoren wirken. Hier bedeutet

$$\gamma := \frac{g_s e \hbar}{4mc} \quad .$$

Mit einem Magnetfeld der Stärke B in z-Richtung wird $\gamma \vec{B} \vec{\sigma} = \gamma B \sigma_3$, also sind die Eigenfunktionen von der Form

$$\phi_n(\vec{r}) \left| \uparrow \right\rangle \quad \text{bzw.} \quad \phi_n(\vec{r}) \left| \downarrow \right\rangle \quad . \tag{2.21}$$

Hier wurde für die Ortswellenfunktionen (so wie für den Ortsanteil des Hamiltonian) die Ortsdarstellung gewählt. Man schreibt auch kurz

$$H = H^x + H^{sp} \quad .$$

Nach dem weiter oben Gesagten sind die Energie-Eigenwerte dann die Summe der Eigenwerte der beiden Teile des Hamiltonian: $E_{nm} = \varepsilon_n^x + \varepsilon_m^{sp}$.

2.1.3 Drehimpulskopplung

In diesem Abschnitt soll die Kopplung zweier allgemeiner Drehimpulse behandelt werden. Die Vorgehensweise kann leicht auf die Kopplung von mehr als zwei Drehimpulsen verallgemeinert werden [22, Kap. 28].

Vorübung: Kopplung zweier Spins $\frac{1}{2}$

Gegeben sei ein System aus zwei Teilchen, die in den Hilbert-Räumen $\mathcal{H}_1$ und $\mathcal{H}_2$ leben. Wir betrachten vom Hamiltonian nur den Spin-Anteil:

$$H = a_1 S_1^z + a_2 S_2^z - \mathcal{J} \vec{S}_1 \vec{S}_2 \tag{2.22}$$

Der untere Index beschreibt hier bei allen Formelzeichen die Nummer des Teilchens. Der obere Index an den Drehimpuls-Komponenten gibt die betrachtete Komponente an. Ausführlich müßte man natürlich

$$H = \underbrace{a_1(S^z \otimes \mathbf{1}) + a_2(\mathbf{1} \otimes S^z)}_{\text{Magnetfeld-Kopplung}} - \underbrace{\mathcal{J}(\vec{S} \otimes \vec{S})}_{\text{Austauschkopplung}}$$

schreiben, aber die Indizes sorgen ja für Unterscheidbarkeit. Basen (VONS) in $\mathcal{H}_1$ und $\mathcal{H}_2$ lauten

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 \quad &: \quad \left|\uparrow\right\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \left|\downarrow\right\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\ \mathcal{H}_2 \quad &: \quad \left|\uparrow\right\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \left|\downarrow\right\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} . \end{aligned}$$

Die gemeinsame Basis zu $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ besteht aus vier Elementen und ergibt sich dann zu

$$\begin{aligned} \left|1\right\rangle = \left|\uparrow\uparrow\right\rangle &= \left|\uparrow\right\rangle \otimes \left|\uparrow\right\rangle \qquad \left|2\right\rangle = \left|\uparrow\downarrow\right\rangle = \left|\uparrow\right\rangle \otimes \left|\downarrow\right\rangle \\ \left|3\right\rangle = \left|\downarrow\uparrow\right\rangle &= \left|\downarrow\right\rangle \otimes \left|\uparrow\right\rangle \qquad \left|4\right\rangle = \left|\downarrow\downarrow\right\rangle = \left|\downarrow\right\rangle \otimes \left|\downarrow\right\rangle \end{aligned} .$$

Zur Verdeutlichung: Die beiden Spinmatrizen in der folgenden Gleichung wirken also jeweils nur auf die erste bzw. zweite Komponente des Tensorproduktes in der eckigen Klammer, so daß

$$(S^z \otimes S^z)\left[\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}\right] = \frac{\hbar}{2}\left(\frac{-\hbar}{2}\right)\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} .$$

Verkürzt schreibt man auch

$$S_1^z S_2^z \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}_1 \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}_2 = \left[S^z \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}\right]_1 \left[S^z \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}\right]_2 ,$$

wobei die *Indizes* die Hilbert-Räume unterscheiden. In obiger Basis läßt sich H als 4×4-Matrix schreiben:

$$H_{mn} = \left\langle m \middle| H \middle| n \right\rangle \tag{2.23}$$

Sei jetzt z. B. in (2.22) $\mathcal{J} = 0$. Dann ist

$$\left(\left\langle m \middle| H \middle| n \right\rangle\right) = (H_{mn}) = \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2}(a_1+a_2) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\hbar}{2}(a_1-a_2) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\hbar}{2}(a_2-a_1) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\hbar}{2}(a_1+a_2) \end{pmatrix} .$$

Ein weiterer wichtiger Spezialfall ist $\mathcal{J} \neq 0$ und $a_1 = a_2$. In diesem Fall existieren *vier vertauschbare Operatoren,* dies könnten zum Beispiel

$$S_1^z \quad S_1^2 \quad S_2^z \quad S_2^2$$

sein. Alternativ kann man sich auch andere Operatoren basteln, vorzugsweise so, daß man gute Quantenzahlen einführen kann (die Magnetquantenzahlen zu den Einzelspins sind auf Grund der Kopplung ungeeignet — die Einzelspins kommutieren nicht mehr mit dem Hamiltonian). Man definiert hier den neuen Drehimpulsoperator

$$\vec{J} := \vec{S}_1 + \vec{S}_2 , \tag{2.24}$$

der die Algebra (2.1) erfüllt. $\vec{J}$ ist nun ein Operator, der nicht in einem der Hilbert-Räume $\mathcal{H}_1$ oder $\mathcal{H}_2$, sondern im Produktraum $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ wirkt. Sein Spektrum $\{\left|\, j, m_j \right\rangle\}$ muß den Bedingungen

$$J^2 \left|\, j, m_j \right\rangle = \hbar^2 j(j+1) \left|\, j, m_j \right\rangle \tag{2.25}$$

$$J_z \left|\, j, m_j \right\rangle = \hbar m_j \left|\, j, m_j \right\rangle \tag{2.26}$$

genügen, mit $j = 0, \frac{1}{2}, \ldots$ und $-j \leq m_j \leq +j$. Nimmt man noch S_1^2 und S_2^2 hinzu, so hat man wieder vier kommutierende Operatoren, zu denen es ein gemeinsames Spektrum gibt, für das dann offenbar gilt:

$$S_1^2 \left| j, m_j, s_1, s_2 \right\rangle = \hbar^2 s_1(s_1+1) \left| j, m_j, s_1, s_2 \right\rangle \tag{2.27}$$

$$S_2^2 \left| j, m_j, s_1, s_2 \right\rangle = \hbar^2 s_2(s_2+1) \left| j, m_j, s_1, s_2 \right\rangle \tag{2.28}$$

$$J^2 \left| j, m_j, s_1, s_2 \right\rangle = \hbar^2 j(j+1) \left| j, m_j, s_1, s_2 \right\rangle \tag{2.29}$$

$$J_z \left| j, m_j, s_1, s_2 \right\rangle = \hbar m_j \left| j, m_j, s_1, s_2 \right\rangle \tag{2.30}$$

Die Operatoren zu den Einzelspins wurden hier bewußt allgemein gehalten. Das hier Gesagte gilt analog auch für die Kopplung von Drehimpulsen mit ganzzahligen Eigenwerten. Das Beispiel der gekoppelten Spins ist nur wegen seiner Einfachheit besonders instruktiv. Später wird in einem Beispiel der Fall der Kopplung eines Spins $s = \frac{1}{2}$ an einen Drehimpuls $l = 1$ behandelt. Seien also im folgenden $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$.

Die Quantenzahl zum Gesamt-Drehimpuls J^2 läuft von $|s_1 - s_2|$ bis $|s_1 + s_2|$:

$$|s_1 - s_2| \leq j \leq |s_1 + s_2| \tag{2.31}$$

Dies kann man sich leicht plausibel machen: Die beiden zu koppelnden Spins können zwischen den Extrem-Einstellungen "parallel" und "antiparallel" variieren (ein genauer Beweis ist möglich und findet sich z. B. in [22]). Das ergibt für j die beiden Möglichkeiten

$$j = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases} .$$

Wie lauten nun die Matrixelemente von $\vec{S}_1\vec{S}_2$, also des Kopplungsterms? Zunächst ist

$$\left(\vec{S}_1 + \vec{S}_2\right)^2 = J^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2\vec{S}_1\vec{S}_2 \,,$$

und damit folgt die Darstellung des Kopplungsterms in der Basis $\{ \left| j, m_j, s_1, s_2 \right\rangle \}$:

$$\begin{aligned} \left\langle j', m_j', s_1', s_2' \right| \vec{S}_1\vec{S}_2 \left| j, m_j, s_1, s_2 \right\rangle &= \frac{1}{2} \left\langle j', m_j', s_1', s_2' \right| J^2 - S_1^2 - S_2^2 \left| j, m_j, s_1, s_2 \right\rangle = \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - s_1(s_1+1) - s_2(s_2+1) \right] \delta_{jj'} \delta_{m_j m_j'} \delta_{s_1 s_1'} \delta_{s_2 s_2'} \end{aligned} \tag{2.32}$$

Der Kopplungsterm ist also *diagonal* bezüglich obiger Eigenzustände.

Eine alternative Möglichkeit zur Darstellung von $\vec{S}_1\vec{S}_2$ ergibt sich aus folgender Identität:

$$\vec{S}_1\vec{S}_2 = S_1^z S_2^z + \frac{1}{2}\left(S_1^- S_2^+ + S_1^+ S_2^- \right), \quad \text{mit} \quad S^{\pm} = S^x \pm i S^y$$

Aus ihr bekommt man dann auch die *explizite Gestalt* der $\left| j, m_j, s_1, s_2 \right\rangle$. Es ist

$$J^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2S_1^z S_2^z + S_1^- S_2^+ + S_1^+ S_2^- \,.$$

Stellt man J^2 in der Basis $\{ \left| \uparrow\uparrow \right\rangle, \left| \uparrow\downarrow \right\rangle, \left| \downarrow\uparrow \right\rangle, \left| \downarrow\downarrow \right\rangle \}$ dar, dann ergibt sich folgende 4×4-Matrix:

$$\left(J^2\right) = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Diagonalisiert man diese und ermittelt die Eigenvektoren, so erhält man Zustände, die Eigenzustände zu allen vier Operatoren J^2, J_z, S_1^2 und S_2^2 sind:

$$\left| 1, 1, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} \right\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}_1 \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}_2 = \left| \uparrow\uparrow \right\rangle \tag{2.33}$$

$$\left| 1, 0, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| \uparrow\downarrow \right\rangle + \left| \downarrow\uparrow \right\rangle \right] \tag{2.34}$$

$$\left| 0, 0, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left| \uparrow\downarrow \right\rangle - \left| \downarrow\uparrow \right\rangle \right] \tag{2.35}$$

$$\left| 1, -1, \tfrac{1}{2}, \tfrac{1}{2} \right\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}_1 \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}_2 = \left| \downarrow\downarrow \right\rangle \tag{2.36}$$

Den Zustand mit $j = 0$ nennt man *Singulett,* die anderen drei *Triplett.* Folgende Tatsachen sind nun von Bedeutung:

- Die Triplett-Zustände sind *symmetrisch* gegen Vertauschung der beiden Teilchen, der Singulett-Zustand ist *antisymmetrisch.* Dies wird später extrem wichtig, wenn es darum geht, antisymmetrische Wellenfunktionen zu erzeugen.
- In der o. a. Basis sind die vier Operatoren J^2, J_z, S_1^2 und S_2^2 alle diagonal.

Wie sehen jetzt die Eigenwerte von $H = a_1(S_1^z + S_2^z) - \mathcal{J}\vec{S}_1\vec{S}_2$ aus? Die eben beschriebenen Basisvektoren sind *Eigenzustände* zu H, denn der Hamiltonian ist ja eine Linearkombination aus dem erwähnten Satz von vier kommutierenden Operatoren. Es gilt also:

$$H \left| \, j, m_j, s_1, s_2 \right\rangle = \left[\hbar a_1 m_j - \mathcal{J}\frac{\hbar^2}{2}\left(j(j+1) - s_1(s_1+1) - s_2(s_2+1)\right) \right] \left| \, j, m_j, s_1, s_2 \right\rangle \tag{2.37}$$

Allgemeine Kopplung von Drehimpulsen

Wir wollen hier das im letzten Abschnitt an dem einfachen Fall der Spinkopplung Gezeigte systematisieren und auf die Kopplung zweier beliebiger Drehimpulse verallgemeinern. Gegeben seien zwei Sätze von Drehimpuls-Eigenzuständen zu den Operatoren $\vec{J}_1$ und $\vec{J}_2$,

$$\{ \left| \, j_1, m_1 \right\rangle \} \quad \text{und} \quad \{ \left| \, j_2, m_2 \right\rangle \} \, ,$$

mit den üblichen Eigenschaften:

$$\left.\begin{array}{rcl} J_{1/2}^2 \left| \, j_{1/2}, m_{1/2} \right\rangle & = & \hbar^2 j_{1/2}(j_{1/2}+1) \left| \, j_{1/2}, m_{1/2} \right\rangle \\ J_{1/2}^z \left| \, j_{1/2}, m_{1/2} \right\rangle & = & \hbar m_{1/2} \left| \, j_{1/2}, m_{1/2} \right\rangle \end{array}\right\} \quad -j_{1/2} \le m_{1/2} \le +j_{1/2}$$

Der Gesamt-Drehimpuls ist dann $\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$, und das neue Eigenfunktions-System zu J^2, J_z, J_1^2 und J_2^2 kann aus den Eigenfunktionen der Einzel-Drehimpulse synthetisiert werden (das muß gehen, da man es ja mit VONS zu tun hat):

$$\left| \, j, m, j_1, j_2 \right\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{m_1 m_2}(j, m, j_1, j_2) \left| \, j_1, m_1 \right\rangle \otimes \left| \, j_2, m_2 \right\rangle \tag{2.38}$$

Die $C_{m_1 m_2}$ sind die berühmten *Clebsch-Gordan-Koeffizienten.* Sie stellen also die Koordinaten der neuen Spin-Eigenfunktionen in der "alten" Basis des Produkt-Hilbert-Raumes dar und können geschrieben werden als

$$C_{m_1 m_2}(j, m, j_1, j_2) = \left(\left\langle j_1, m_1 \right| \otimes \left\langle j_2, m_2 \right| \right) \left| \, j, m, j_1, j_2 \right\rangle \, . \tag{2.39}$$

Stets gilt bei der Kopplung von Drehimpulsen

$$|j_1 - j_2| \le j \le |j_1 + j_2| \quad \text{in ganzen Schritten.} \tag{2.40}$$

Dies ist die sogenannte *Dreiecksregel* des Vektormodells. Es läßt sich zeigen, daß die CG-Koeffizienten nur dann von Null verschieden sind, wenn diese Regel erfüllt ist. Außerdem muß wegen $J_z = J_1^z + J_2^z$

$$m = m_1 + m_2 \tag{2.41}$$

erfüllt sein. Im vorigen Abschnitt hat man also bei der Bestimmung der neuen Eigenfunktionen durch Diagonalisierung der 4×4-Matrix nichts anderes gemacht als die Clebsch-Gordan-Koeffizienten bestimmt. In jenem Fall waren das 16 Stück, denn man mußte aus den vier ursprünglichen Basisvektoren vier neue basteln. Die Einträge in der Matrix, die das bewerkstelligte, waren die Clebsch-Gordan-Koeffizienten. Numeriert man wie eben definiert bezogen auf das Beispiel der Spinkopplung, also für $j_1 = j_2 = \frac{1}{2}$, dann hat man die 16 Koeffizienten

$$C_{m_{s_1} m_{s_2}}(j, m_j, s_1, s_2) \, .$$

Ausgeschrieben lautet (2.38) für diesen Fall:

$$\begin{aligned}
\left|1,1,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle &= 1\cdot\left|\uparrow\uparrow\right\rangle + 0\cdot\left|\uparrow\downarrow\right\rangle + 0\cdot\left|\downarrow\uparrow\right\rangle + 0\cdot\left|\downarrow\downarrow\right\rangle \\
\left|1,0,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle &= 0\cdot\left|\uparrow\uparrow\right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\left|\uparrow\downarrow\right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\left|\downarrow\uparrow\right\rangle + 0\cdot\left|\downarrow\downarrow\right\rangle \\
\left|0,0,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle &= 0\cdot\left|\uparrow\uparrow\right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\left|\uparrow\downarrow\right\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}\cdot\left|\downarrow\uparrow\right\rangle + 0\cdot\left|\downarrow\downarrow\right\rangle \\
\left|1,-1,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle &= 0\cdot\left|\uparrow\uparrow\right\rangle + 0\cdot\left|\uparrow\downarrow\right\rangle + 0\cdot\left|\downarrow\uparrow\right\rangle + 1\cdot\left|\downarrow\downarrow\right\rangle
\end{aligned}$$

Dies sind die Gleichungen (2.33) bis (2.36), nur so hingeschrieben, daß die Clebsch-Gordan-Koeffizienten explizit sichtbar werden. Eine übersichtlichere Schreibweise stellt die Koeffizienten tatsächlich als Matrix dar, unter Weglassung der Null-Einträge (siehe [22, Kap. 28]).

m_{s_1}	m_{s_2}	1	1	0	1	←	j
↓	↓	1	0	0	−1	←	m
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1					
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$		$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$			
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$		$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$			
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$				1		

Je eine Kombination der vier Drehimpuls-Quantenzahlen m_{s_1}, m_{s_2}, j und m gehört zu einem CG-Koeffizienten. Das ist also die unitäre Matrix, die J^2 diagonalisiert. Tabellen wie diese gibt es für verschiedene Kombinationen von Spins und Drehimpulsen j_1 und j_2.

Will man die Koeffizienten explizit für beliebige Teildrehimpulse j_1 und j_2 berechnen, so geht man so vor, daß man von einem "reinen" Gesamtzustand ausgeht, d. h. beispielsweise mit $j = |j_1 + j_2|$ (das wäre dann in oben gezeigter Tabelle links oben in der Ecke), und sich dann mit Hilfe der Kletter-Operatoren J^- oder J^+ "weiterhangelt", bis man die Magnetquantenzahl m ans entgegengesetzte Ende ihres Bereiches geschaltet hat. Die Kletter-Operatoren lassen sich ja leicht durch diejenigen für die Einzel-Drehimpulse ausdrücken. Unter Verwendung der Orthogonalität der Zustände kann man dann zum nächst niedrigeren j gehen und analog fortfahren (vergleiche [6, Kap. X, Compl. A_X]).

Als abschließendes Beispiel sollen die CG-Koeffizienten für die Kopplung eines Drehimpulses $l = 1$ an einen Spin $s = \frac{1}{2}$ berechnet werden. Da es im Produkt-Hilbert-Raum $(2l+1)(2s+1) = 6$ Basisvektoren geben muß, gibt es also 36 Clebsch-Gordan-Koeffizienten (von denen sich jedoch die meisten wieder zu 0 verflüchtigen werden). Wir werden das Problem mittels der eben vorgestellten Methode lösen. Angefangen wird beim Zustand mit $j = m = \frac{3}{2}$. Er stellt sich einfach als

$$\left|\tfrac{3}{2},\tfrac{3}{2}\right\rangle = \left|1,1\right\rangle \otimes \left|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle \tag{2.42}$$

dar (im folgenden werden die Quantenzahlen der Einzelspins im Produktzustand weggelassen, da sie sich sowieso nicht ändern). Der zugehörige CG-Koeffizient ist also 1, die anderen fünf in der ersten Matrix-Spalte verschwinden. Durch Anwendung von $J^- = L^- + S^-$ auf den eben angegebenen Zustand ergibt sich

$$\begin{aligned}
J^-\left|\tfrac{3}{2},\tfrac{3}{2}\right\rangle &= \sqrt{\tfrac{3}{2}\left(\tfrac{3}{2}+1\right)-\tfrac{3}{2}\left(\tfrac{3}{2}-1\right)}\left|\tfrac{3}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{3}\left|\tfrac{3}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle \\
&\stackrel{!}{=} \left(L^- + S^-\right)\left[\left|1,1\right\rangle \otimes \left|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle\right] = \sqrt{1(1+1)-1(1-1)}\left|1,0\right\rangle \otimes \left|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle + \\
&\quad + \sqrt{\tfrac{1}{2}\left(\tfrac{1}{2}+1\right)-\tfrac{1}{2}\left(\tfrac{1}{2}-1\right)}\left|1,1\right\rangle \otimes \left|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\right\rangle \ .
\end{aligned}$$

Damit folgt:

$$\left|\tfrac{3}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\tfrac{2}{3}}\left|1,0\right\rangle \otimes \left|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle + \sqrt{\tfrac{1}{3}}\left|1,1\right\rangle \otimes \left|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\right\rangle \tag{2.43}$$

Durch weitere Anwendung von J^- erhält man dann die restlichen Koeffizienten für $j = \frac{3}{2}$:

$$\left|\tfrac{3}{2},-\tfrac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\tfrac{2}{3}}\left|1,0\right\rangle \otimes \left|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\right\rangle + \sqrt{\tfrac{1}{3}}\left|1,-1\right\rangle \otimes \left|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle \tag{2.44}$$

$$\left|\tfrac{3}{2},-\tfrac{3}{2}\right\rangle = \left|1,-1\right\rangle \otimes \left|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\right\rangle \tag{2.45}$$

Jetzt ist man also in der rechten unteren Ecke der CG-Matrix angelangt, beim zweiten reinen Zustand. Es fehlen aber noch die Koeffizienten für die beiden Produktzustände mit $j = \frac{1}{2}$. Wegen $m = m_l + m_s$ muß z. B. gelten:

$$\left|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle = A\left|1,1\right\rangle \otimes \left|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\right\rangle + B\left|1,0\right\rangle \otimes \left|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle \tag{2.46}$$

Die Konstanten A und B sind zu bestimmen. Dies ist aber einfach, da wegen der Orthogonalität der Zustände

$$\left\langle\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right|\left.\tfrac{3}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle = 0$$

sein muß. Nach Konvention wählt man die CG-Koeffizienten reell und die Vorzeichen so, daß negative Koeffizienten in jeder zu einem bestimmten m gehörenden Untermatrix bei möglichst niedrigem j auftreten. Damit ist schließlich

$$\left|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\tfrac{2}{3}}\left|1,1\right\rangle \otimes \left|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\right\rangle - \sqrt{\tfrac{1}{3}}\left|1,0\right\rangle \otimes \left|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle \tag{2.47}$$

und

$$\left|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\right\rangle = \sqrt{\tfrac{1}{3}}\left|1,0\right\rangle \otimes \left|1,-\tfrac{1}{2}\right\rangle - \sqrt{\tfrac{2}{3}}\left|1,-1\right\rangle \otimes \left|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle \ . \tag{2.48}$$

Die Koeffizientenmatrix lautet somit:

m_l	m_s	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\leftarrow$	j
$\downarrow$	$\downarrow$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$\leftarrow$	m
1	$\frac{1}{2}$	1							
1	$-\frac{1}{2}$		$\sqrt{1/3}$	$\sqrt{2/3}$					
0	$\frac{1}{2}$		$\sqrt{2/3}$	$-\sqrt{1/3}$					
0	$-\frac{1}{2}$				$\sqrt{2/3}$	$\sqrt{1/3}$			
-1	$\frac{1}{2}$				$\sqrt{1/3}$	$-\sqrt{2/3}$			
-1	$-\frac{1}{2}$						1		

Diese Koeffizienten sind beispielsweise relevant bei der Spin-Bahn-Kopplung eines 2p-Elektrons im Wasserstoff-Atom. Es sei darauf hingewiesen, daß man allgemeine Formeln für die CG-Koeffizienten bezüglich der Kopplung eines *beliebigen* Drehimpulses l an einen Spin $\frac{1}{2}$ ableiten kann [24, Kap. 10.3]. Sie lauten

$$\begin{aligned}\left|j,m_j,l\right\rangle &= \sqrt{\frac{l+m_j+1/2}{2l+1}}\left|l,m_j-\tfrac{1}{2}\right\rangle \otimes \left|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle + \\ &\quad + \sqrt{\frac{l-m_j+1/2}{2l+1}}\left|l,m_j+\tfrac{1}{2}\right\rangle \otimes \left|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\right\rangle \qquad \text{für } j = l+\tfrac{1}{2} \end{aligned} \tag{2.49}$$

$$\begin{aligned}\left|j,m_j,l\right\rangle &= -\sqrt{\frac{l-m_j+1/2}{2l+1}}\left|l,m_j-\tfrac{1}{2}\right\rangle \otimes \left|\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\right\rangle + \\ &\quad + \sqrt{\frac{l+m_j+1/2}{2l+1}}\left|l,m_j+\tfrac{1}{2}\right\rangle \otimes \left|\tfrac{1}{2},-\tfrac{1}{2}\right\rangle \qquad \text{für } j = l-\tfrac{1}{2}\ . \end{aligned} \tag{2.50}$$

Was passiert nun mit den Energie-Eigenwerten des Hamiltonian? Hier ist die Situation nicht so einfach wie bei der Spin-Spin-Kopplung, da sich die Landé-Faktoren für Spin und Drehimpuls unterscheiden ($g_s = 2$), das entspräche in (2.22) unterschiedlichen a_1 und a_2 bei nicht verschwindendem $\mathcal{J}$. Bei verschwindendem Magnetfeld ist die Situation jedoch simpel: Man schreibt

$$\vec{L}\vec{S} = \frac{1}{2}\left(J^2 - L^2 - S^2\right)$$

und bekommt als Energiekorrektur

$$\Delta E_{jls} = -\mathcal{J}\frac{\hbar^2}{2}\left(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\right)\ .$$

Die gesamte Wellenfunktion ist nun durch *fünf* Quantenzahlen gekennzeichnet:

- Hauptquantenzahl n
- Gesamt-Drehimpuls j
- Gesamt-Magnetquantenzahl m
- Bahndrehimpuls l
- Spin s

Entsprechend gibt es fünf vertauschbare Operatoren mit gleichzeitig scharf meßbaren Observablen, nämlich H, J^2, J_z, L^2 und S^2. Durch den Spin-Bahn-Kopplungsterm ist die Entartung bezüglich der Quantenzahlen j, l und s aufgehoben. Wird zusätzlich noch ein Magnetfeld angelegt, verschwindet auch die m-Entartung, weil $a_1, a_2 \neq 0$ sind. Zur Behandlung dieses Falles siehe [14, Kap. 14.3].

2.2 Identische Teilchen

2.2.1 Ununterscheidbarkeit, Permutationen

Aus der klassischen Mechanik ist man es gewohnt, daß in einem System mit N identischen Teilchen jedes eindeutig identifiziert werden kann (man könnte z. B. Nummern verteilen). In der Quantenmechanik ist das grundlegend anders: Hier sind *identische Teilchen grundsätzlich ununterscheidbar!* Das bedeutet, daß der Hamiltonian des Systems invariant unter Vertauschung irgend zweier Teilchen ist:

$$H(1,2,3,\ldots,N) = H(2,1,3,\ldots,N)$$

Die guten Quantenzahlen des i-ten Teilchens (Ort, Spin etc.) sind hier einfach mit 'i' bezeichnet.[3] Man sagt auch, die Permutation zweier Teilchen ist eine "Symmetrie des Systems". Ein Hamiltonian, der dieser Forderung genügt, ist beispielsweise

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} + V(\vec{r}_i) \right) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{N} V(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \quad . \tag{2.51}$$

Da man N Teilchen betrachtet, die alle einzeln durch je einen Satz dynamischer Variablen bestimmt sind (Ort, Impuls, Spin), folgt, daß der Hilbert-Raum des Gesamtsystems ein *direktes Produkt* ist:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_N$$

Ein Zustand ist deshalb auch ein Produkt (eigentlich ein direktes Produkt) von Zuständen aus den Einzel-Hilbert-Räumen, bzw. eine Linearkombination von solchen Produkten:

$$\big|\,\psi(1,2,\ldots,N)\big\rangle = \big|\,1,2,\ldots,N\big\rangle = \big|\,1\big\rangle\,\big|\,2\big\rangle\cdots\big|\,N\big\rangle + \cdots \tag{2.52}$$

Im folgenden werden wir untersuchen, wie dieser Zustand nun genau aussieht. Dazu werden einige neue Operatoren definiert:

- Zunächst führen wir den Operator $\mathcal{P}$ ein, der eine Permutation der Argumente von $\big|\,\psi\big\rangle$ bewirkt:

  $$\mathcal{P}\,\big|\,\psi(1,2,\ldots,N)\big\rangle = \big|\,\psi(\alpha_1,\alpha_2,\ldots,\alpha_N)\big\rangle \tag{2.53}$$

  Die Symbole $\alpha_1 \ldots \alpha_N$ stehen dabei für eine Umnumerierung der alten Argumente $1 \ldots N$. Es gibt bekanntlich genau $N!$ solcher Umnumerierungen. Die Invarianz des Hamiltonian unter einer solchen Permutation scheibt sich dann so:

  $$\mathcal{P}H\mathcal{P}^{-1} = H \qquad \Leftrightarrow \qquad \big[\mathcal{P},H\big] = 0$$

- Wir bauen eine beliebige Permutation $\mathcal{P}$ sukzessive aus einem Produkt von *Transpositionen* P_{ij} auf, die einfach den i-ten mit dem j-ten Quantenzahlensatz vertauschen. Deswegen gilt auch $\big[P_{ij},H\big] = 0$. Wegen $P_{ij}^2 = 1$ sind die Eigenwerte von P_{ij} gleich ± 1. Folglich ist P_{ij} hermitesch und unitär. Bei einem N-Teilchen-System gibt es $N(N-1)/2$ Transpositionen. Zwei Transpositionen P_{ij} und P_{kl} vertauschen dann, wenn die Zahlen i, j, k, l paarweise verschieden sind, oder wenn $i = k$ und $j = l$ (beachte $P_{ii} = \mathbf{1}$ und $P_{ij} = P_{ji}$).

[3] Diese Quantenzahlen müssen nicht notwendigerweise auch für das Gesamtsystem gute Quantenzahlen sein, siehe die Ausführungen zur Drehimpulskopplung.

- Eine Permutation $\mathcal{P}$ heißt *ungerade,* wenn sie aus einer ungeraden Zahl von Transpositionen aufgebaut ist, sonst *gerade.*

Es gilt nun herauszufinden, wie ein N-Teilchen-Zustand genau aussieht. Man geht am besten von einer Einteilchen-Basis $\{\,|\,\lambda_i\rangle\}$ aus. Ein Zustand des Gesamtsystems kann dann z. B. so aussehen:

$$|\,\lambda_1,\lambda_2,\ldots,\lambda_N\rangle = |\,\lambda_1\rangle_1\,|\,\lambda_2\rangle_2\cdots|\,\lambda_N\rangle_N \tag{2.54}$$

Das bedeutet, das Teilchen 1 (Index '1' am Ket-Vektor) befindet sich im Einteilchen-Zustand $|\,\lambda_1\rangle$ usw. Die Transposition P_{12} wirkt dann so:

$$P_{12}\,|\,\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3,\ldots,\lambda_N\rangle = |\,\lambda_2,\lambda_1,\lambda_3,\ldots,\lambda_N\rangle = |\,\lambda_2\rangle_1\,|\,\lambda_1\rangle_2\,|\,\lambda_3\rangle_3\cdots|\,\lambda_N\rangle_N \tag{2.55}$$

Jetzt befindet sich also Teilchen 1 im Zustand $|\,\lambda_2\rangle$ und Teilchen 2 im Zustand $|\,\lambda_1\rangle$. Wir betrachten zwei Spezialfälle:

- $N=2$. Es ist $N!=2$, und $\mathcal{P}\in\{\mathbf{1},P_{12}\}$, und es ist

  $$P_{12}\,|\,\lambda_1,\lambda_2\rangle = |\,\lambda_2,\lambda_1\rangle\ .$$

  Durch Anwendung der Transposition können nur die beiden Zustände $|\,\lambda_1,\lambda_2\rangle$ und $|\,\lambda_2,\lambda_1\rangle$ erzeugt werden. Da $\mathcal{P}$ mit H vertauscht, kann man ein gemeinsames Eigenfunktions-System finden. Eigenvektoren zu P_{12} gehören zu den Eigenwerten ±1. Also bilden wir die symmetrische (Index 'S') und die antisymmetrische (Index 'A') Linearkombination der beiden Zustände:

  $$|\,\lambda_1,\lambda_2\rangle_S := \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\,\lambda_1,\lambda_2\rangle + |\,\lambda_2,\lambda_1\rangle\right) \tag{2.56}$$

  $$|\,\lambda_1,\lambda_2\rangle_A := \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|\,\lambda_1,\lambda_2\rangle - |\,\lambda_2,\lambda_1\rangle\right) \tag{2.57}$$

  Es gilt dann

  $$P_{12}\,|\,\lambda_1,\lambda_2\rangle_S = +\,|\,\lambda_1,\lambda_2\rangle_S \tag{2.58}$$

  $$P_{12}\,|\,\lambda_1,\lambda_2\rangle_A = -\,|\,\lambda_1,\lambda_2\rangle_A \tag{2.59}$$

- $N=3$. Es ist $N!=6$, und es gibt die drei Transpositionen P_{12}, P_{23} und P_{13}. Die symmetrischen und antisymmetrischen Linearkombinationen aus den sechs Zuständen $|\,\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3\rangle$, $|\,\lambda_2,\lambda_1,\lambda_3\rangle$ usw. lauten:

  $$\begin{aligned}|\,\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3\rangle_S := \frac{1}{\sqrt{6}}\big(&|\,\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3\rangle + |\,\lambda_1,\lambda_3,\lambda_2\rangle + |\,\lambda_2,\lambda_1,\lambda_3\rangle + \\ &+ |\,\lambda_2,\lambda_3,\lambda_1\rangle + |\,\lambda_3,\lambda_1,\lambda_2\rangle + |\,\lambda_3,\lambda_2,\lambda_1\rangle\big)\end{aligned} \tag{2.60}$$

  $$\begin{aligned}|\,\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3\rangle_A := \frac{1}{\sqrt{6}}\big(&|\,\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3\rangle - |\,\lambda_1,\lambda_3,\lambda_2\rangle + |\,\lambda_2,\lambda_1,\lambda_3\rangle - \\ &- |\,\lambda_2,\lambda_3,\lambda_1\rangle + |\,\lambda_3,\lambda_1,\lambda_2\rangle - |\,\lambda_3,\lambda_2,\lambda_1\rangle\big)\end{aligned} \tag{2.61}$$

  Nun gilt wieder

  $$P_{ij}\,|\,\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3\rangle_{S/A} = \pm\,|\,\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3\rangle_{S/A} \quad \text{bei} \quad i\neq j\ . \tag{2.62}$$

  Außer der symmetrischen und der antisymmetrischen Linearkombination gibt es noch vier weitere, die auf den beiden bereits gefundenen senkrecht stehen, jedoch keine Eigenzustände zu den Transpositionen sind. Sie haben also eine kompliziertere Symmetrie. Es stellt sich die Frage, welche dieser sechs Kombinationen physikalische Bedeutung haben.

Die Erfahrung zeigt, daß andere als symmetrische oder antisymmetrische Zustände in der Natur *nicht vorkommen.* Mit anderen Worten, jeder physikalisch sinnvolle N-Teilchen-Hamiltonian (für identische Teilchen) vertauscht mit P_{ij}.

Die Verallgemeinerung für N Teilchen ist nun einfach. Wir fordern als Symmetriebedingungen für symmetrische und antisymmetrische Zustände

$$\mathcal{P}\left|\lambda_1,\ldots,\lambda_N\right\rangle_S = \left|\lambda_1,\ldots,\lambda_N\right\rangle_S \tag{2.63}$$

$$\mathcal{P}\left|\lambda_1,\ldots,\lambda_N\right\rangle_A = (-1)^{\pi_\mathcal{P}}\left|\lambda_1,\ldots,\lambda_N\right\rangle_A , \tag{2.64}$$

wobei $\pi_\mathcal{P}$ die (minimale) Zahl der Transpositionen angibt, aus denen $\mathcal{P}$ aufgebaut ist, so daß

$$(-1)^{\pi_\mathcal{P}} = \begin{cases} 1 & \text{falls } \mathcal{P} \text{ gerade} \\ -1 & \text{falls } \mathcal{P} \text{ ungerade} \end{cases} .$$

Man nennt $\pi_\mathcal{P}$ die *Partiät* von $\mathcal{P}$ (natürlich ist die Zerlegung von $\mathcal{P}$ in Transpositionen nicht eindeutig, aber die Eigenschaft "gerade" oder "ungerade" ist es). Die symmetrischen bzw. antisymmetrischen N-Teilchen-Zustände lauten dann in voller Allgemeinheit:

$$\left|\lambda_1,\ldots,\lambda_N\right\rangle_S = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_\mathcal{P}\mathcal{P}\left|\lambda_1,\ldots,\lambda_N\right\rangle \tag{2.65}$$

$$\left|\lambda_1,\ldots,\lambda_N\right\rangle_A = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_\mathcal{P}(-1)^{\pi_\mathcal{P}}\mathcal{P}\left|\lambda_1,\ldots,\lambda_N\right\rangle \tag{2.66}$$

Der Ket $\left|\lambda_1,\ldots,\lambda_N\right\rangle$ bedeutet dabei einen Produktzustand wie in (2.54). Die Summe geht über alle $N!$ Permutationen. Die antisymmetrische Kombination (2.66) läßt sich auch noch anders schreiben. Es handelt sich nämlich genau um die Definition einer *Determinante* mit den Einteilchen-Wellenfunktionen als Einträge:

$$\left|\lambda_1,\ldots,\lambda_N\right\rangle_A = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \left|\lambda_1\right\rangle_1 & \left|\lambda_1\right\rangle_2 & \cdots & \left|\lambda_1\right\rangle_N \\ \left|\lambda_2\right\rangle_1 & \left|\lambda_2\right\rangle_2 & \cdots & \left|\lambda_2\right\rangle_N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \left|\lambda_N\right\rangle_1 & \left|\lambda_N\right\rangle_2 & \cdots & \left|\lambda_N\right\rangle_N \end{vmatrix} \tag{2.67}$$

Dieser Ausdruck heißt *Slater-Determinante.* Durch die Determinantenform wird die Antisymmetrie unter Transpositionen sofort deutlich: Ein Austausch zweier Teilchen entspricht nämlich dem Austausch zweier Zeilen in der Determinante. Andere Zustände aus $\mathcal{H}$ mit komplizierterer Symmetrie als (2.65) und (2.66) bzw. (2.67) kommen aller Erfahrung nach in der Natur nicht vor.

2.2.2 Bosonen und Fermionen

Nach den Ausführungen des vorigen Abschnittes kann der gesamte Hilbert-Raum der N identischen Teilchen als direkte Summe dreier Räume geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_N = \\ &= \mathcal{H}_S \oplus \mathcal{H}_A \oplus \mathcal{H}_R \end{aligned} \tag{2.68}$$

Dabei enthält $\mathcal{H}_A$ alle antisymmetrischen und $\mathcal{H}_S$ alle symmetrischen Linearkombinationen aus den Einteilchen-Zuständen, und in $\mathcal{H}_R$ stecken alle Zustände komplizierterer Symmetrie. Wir betrachten nun eine Observable A (also einen hermiteschen Operator). Die Anteile von A, die auf die Einzelteilchen separat wirken, seien mit $A^{(1)}$ bezeichnet. Es gilt

$$A^{(1)} = \sum_{i=1}^{N} A(i) \ . \tag{2.69}$$

Hier ist i die Nummer eines Teilchens und $A(i)$ der Einteilchen-Operator, der eben auf dieses eine Teilchen wirkt. Ein gemeinsames Potential für alle Teilchen wäre ein Beispiel. Die Anteile in A, die Zweiteilchen-Wechselwirkungen beschreiben, bezeichnen wir mit $A^{(2)}$. Es gilt dann

$$A^{(2)} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i<j}}^{N} A(i,j) , \tag{2.70}$$

wobei $A(i,j)$ eine Wechselwirkung des i-ten mit dem j-ten Teilchen beschreibt. Der Operator A ist offensichtlich invariant gegen eine Vertauschung $i \leftrightarrow j$. Das heißt: Nur die symmetrischen Funktionen der Observablen der Einzelteilchen bilden eine physikalische Observable des Gesamtsystems. Wir zeigen nun, daß die Anwendung einer Observablen auf einen Zustand die Symmetrie-Eigenschaft dieses Zustandes nicht verändert, daß also

$$A\mathcal{H}_S \subset \mathcal{H}_S \quad \text{und} \quad A\mathcal{H}_A \subset \mathcal{H}_A \ . \tag{2.71}$$

Zunächst ist festzustellen, daß

$$\left[A, P_{ij}\right] = 0 \quad \Rightarrow \quad \left[A, \mathcal{P}\right] = 0 \ .$$

Wenn aber die Wahl einer bestimmten Permutation keine Rolle spielen soll, dann ist jeder Meßprozeß am System nur bis auf eine *Austauschentartung* eindeutig. Das heißt insbesondere, daß durch solche Messungen niemals der Zustand jedes einzelnen Teilchens festgelegt werden kann. Dieses Problem werden wir gleich noch lösen. Vorerst gilt wie gewohnt

$$P_{ij} \left| \psi \right\rangle_{S/A} = \pm \left| \psi \right\rangle_{S/A} ,$$

und weiter

$$P_{ij} A \left| \psi \right\rangle_{S/A} = A P_{ij} \left| \psi \right\rangle_{S/A} = \pm A \left| \psi \right\rangle_{S/A} ,$$

also bleibt die Symmetrie-Eigenschaft des Zustandes auch nach Anwendung des Operators A erhalten. Es folgt, daß es keine Matrixelemente für Observablen gibt, die symmetrische und antisymmetrische Zustände mischen. Das gilt auch, wenn man die zeitliche Entwicklung der Zustände mit in Betracht zieht, da $\left[U, \mathcal{P}\right] = 0$ (siehe Kap. 3).

Nun folgt der entscheidende, von der Erfahrung motivierte Schritt: Wir stellen fest, daß *die Zustände eines Systems aus N Teilchen entweder total symmetrisch oder total antisymmetrisch gegen Teilchenaustausch sind.*[4] Es gibt jeweils nur eine symmetrische bzw. antisymmetrische Linearkombination von Produkten aus den Einteilchen-Zuständen, also ist das Problem mit der Austauschentartung gelöst: Die Entartung existiert nicht, denn es gibt nur eine einzige Wellenfunktion, nämlich die mit der geforderten Symmetrie. Man nennt Teilchen mit symmetrischen N-Teilchen-Wellenfunktionen *Bosonen,* und Teilchen mit antisymmetrischen Wellenfunktionen *Fermionen.*

Die bekannten Elementarteilchen mit ihren Austauschteilchen lassen sich nun in das Boson-Fermion-Schema einordnen: Leptonen und Quarks bzw. Baryonen sind Fermionen. Photonen, Gluonen, π-Mesonen und die Austauschteilchen der schwachen Wechselwirkung $W^{\pm}$ und Z^0 sind Bosonen. Es ist kein Zufall, daß die hier aufgeführten Bosonen alle ganzzahligen und die Fermionen alle halbzahligen Spin tragen, im Gegenteil ist das ein tiefliegendes Theorem der Quantenmechanik. Es nennt sich *Spin-Statistik-Theorem* und besagt, daß *Fermionen halbzahligen und Bosonen ganzzahligen Spin haben.* Ein Beweis findet sich in [25].

Die Forderung nach Antisymmetrie bei Fermionen hat wichtige Konsequenzen. Zwei identische Fermionen können nämlich niemals den gleichen Einteilchen-Zustand einnehmen. Dieses Gesetz ist als *Pauli-Prinzip* bekannt. Zum Beweis betrachte man einen antisymmetrischen N-Teilchen-Zustand, in dem zwei Einteilchen-Zustände gleich sind:

$$\left| \lambda_1, \ldots, \lambda_i, \ldots, \lambda_j, \ldots, \lambda_N \right\rangle = - \left| \lambda_1, \ldots, \lambda_j, \ldots, \lambda_i, \ldots, \lambda_N \right\rangle \quad \text{mit} \quad \left| \lambda_i \right\rangle = \left| \lambda_j \right\rangle \ .$$

Es folgt sofort, daß

$$\left| \lambda_1, \ldots, \lambda_i, \ldots, \lambda_j, \ldots, \lambda_N \right\rangle = 0 \ .$$

Zwei identische Fermionen dürfen also nie in allen Einteilchen-Quantenzahlen gleichzeitig übereinstimmen, denn das hätte zur Folge, daß der N-Teilchen Zustand nicht existierte (man sieht das auch schon in (2.67): Die Determinante verschwindet, wenn zwei Zeilen gleich sind). Folglich muß bei der Auffüllung von Zuständen mit Fermionen stets das Pauli-Prinzip beachtet werden. Das Periodensystem der Elemente entsteht auf diese Art.

Man könnte auf die Idee kommen, daß ja auf diese Weise jedes Elektron des Universums mit jedem anderen "wechselwirkt" und man deswegen niemals ein echtes Einteilchen-Problem hätte. Das stimmt auch, allerdings führt der geringe Überlapp in den Wellenfunktionen weit voneinander entfernter Elektronen dazu, daß man in guter Näherung die Teilchen als unabhängig betrachten darf. Anders gesagt, das Pauli-Prinzip schlägt nicht zu, es sei denn, die Teilchen sind sehr nahe beieinander (gleiche "Orts-Quantenzahlen"). Das tritt aber nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit ein.

[4] In zwei Raumdimensionen (und nur dort) gibt es Ausnahmen von dieser Regel, nämlich Teilchen mit komplizierterer Symmetrie. Sie werden *Anyons* genannt.

2.3 Das Helium-Atom

Es ist schon zu erwarten, daß dieses Problem wohl nicht exakt lösbar sein wird, da es sich um ein Dreikörper-System handelt. Gegeben ist also ein Kern mit $Z = 2$ und zwei Elektronen an den Orten $\vec{r}_1$ und $\vec{r}_2$. Der Hamiltonian lautet

$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_1|} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \,, \tag{2.72}$$

wir vernachlässigen also, soweit es den Hamiltonian angeht, alle Spin-Effekte. Zunächst jedoch einige Betrachtungen zu grundlegenden Symmetrien.

- Werden $\vec{r}_1$ und $\vec{r}_2$ der gleichen Drehung unterworfen, so ändert sich H nicht (Isotropie).
- Da Elektronen Fermionen sind, muß die zwei-Teilchen-Wellenfunktion antisymmetrisch gegen Vertauschung der beiden Teilchen sein.

In diesen Betrachtungen haben wir bisher den Spin vernachlässigt. Er muß sich in der Wellenfunktion niederschlagen und macht sie zum *Spinor.* Damit trägt auch der Spin zu den Symmetrie-Eigenschaften eines Zustandes bei:

$$P_{12}\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) = \pm\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2)$$

2.3.1 Grundzustand

Um Näherungen für die Energieniveaus des He zu erhalten, benutzt man das *Ritzsche Variationsverfahren.* Der Störterm im Hamiltonian ist dabei die Coulomb-Wechselwirkung der beiden Elektronen. Die Näherung für den Grundzustand des Atoms erhält man dann mittels

$$E_0 \leq \langle \psi \,|\, H \,|\, \psi \rangle \,, \tag{2.73}$$

wobei $|\,\psi\rangle$ der normierte Grundzustand des ungestörten Hamiltonian, also ohne die Coulomb-Wechselwirkung, ist. Dies ähnelt der Vorgehensweise bei der zeitunabhängigen Störungsrechnung erster Ordnung ohne Entartung, falls man den Zustand $|\,\psi\rangle$ nicht parametrisiert, um dann ein Minimum von E_0 zu suchen. Es gilt also, einen Ansatz für die Grundzustands-Wellenfunktion zu finden. Man überlagert dazu Eigenfunktionen des H-Atoms, nur jetzt mit $Z = 2$, auf geniale Weise. Bekanntlich gilt für Wasserstoff:

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}\right) Y_{lm}(\vartheta,\phi) R_{nl}(r) = \varepsilon_n Y_{lm}(\vartheta,\phi) R_{nl}(r) \quad \text{mit} \quad \varepsilon_n = -\frac{1}{2}mc^2\left(\frac{Z\alpha}{n}\right)^2, \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

Dabei ist $n = n_r + l + 1$ (n_r ist die Knotenzahl des Radialteils) und man schreibt oft verkürzend $Y_{lm}R_{nl} =: \phi_{nlm}$. Mit dem Bohrschen Radius $a_0 = \hbar/mc\alpha$ bekommt man für die ersten Radialteile

$$R_{10}(r) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \tag{2.74}$$

$$R_{20}(r) = 2\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \tag{2.75}$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{1/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \,. \tag{2.76}$$

Sei nun H_0 der Hamiltonian *ohne* Coulomb-Wechselwirkung. Dann gilt

$$H_0\left[\phi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1)\,\phi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2)\right] = (\varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2})\,\phi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1)\,\phi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2) \,, \tag{2.77}$$

weil die Teile von H_0, die sich auf verschiedene Hilbert-Räume beziehen, entkoppeln (siehe auch Abschnitt 2.1.2). Jetzt ist

$$H = H_0 + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \,,$$

und wir wählen für den Ansatz die Quantenzahlen

$$\begin{aligned} n_1 &= n_2 = 1 \\ l_1 &= l_2 = 0 \\ m_1 &= m_2 = 0 \end{aligned} ,$$

also die niedrigsten möglichen Zustände. Da Elektronen Fermionen sind, muß auch noch auf die *Antisymmetrie* der gesamten Wellenfunktion geachtet werden. Diese Eigenschaft stecken wir zunächst in den Spin, indem wir einen Singulett-Spinzustand für die beiden Elektronen wählen. Der schließliche Ansatz lautet also[5]

$$\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) = N\phi_{100}(\vec{r}_1)\,\phi_{100}(\vec{r}_2)\,\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\,\big|\uparrow\downarrow\big\rangle - \big|\downarrow\uparrow\big\rangle\right] \quad . \tag{2.78}$$

Offensichtlich wird dann (2.73) zu

$$E_0 \le \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \underbrace{\left(\int\int |\phi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\phi_{100}(\vec{r}_2)|^2 d^3r_1 d^3r_2\right)}_{=:I} \underbrace{\big\langle 0,0\,\big|\,0,0\big\rangle}_{=1} \quad . \tag{2.79}$$

Der Zusatzterm I entspricht genau der elektrostatischen Energie zweier Ladungsverteilungen $|\phi_{100}|^2$. Da ϕ_{100} bekannt ist, ist I prinzipiell berechenbar. Das Ergebnis im Vergleich mit dem Experiment lautet:

$$\begin{aligned} \text{Theorie:} \quad E_0 &\le -74.8\,\text{eV} \\ \text{Experiment:} \quad E_0 &= -78.8\,\text{eV} \end{aligned}$$

Das ist zwar nicht schlecht, es geht aber besser. Zunächst jedoch soll die explizite Berechnung von I durchgeführt werden.

Die Rechnung erfolgt am besten in Kugelkoordinaten:

$$\int d^3r_1 \int d^3r_2 \quad \to \quad \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int d\Omega_1 \int d\Omega_2$$

Die Symmetrie des Integranden kann zur Vereinfachung der Integration ausgenutzt werden:

$$\int_0^\infty \int_0^\infty dr_1 dr_2 = 2 \int_0^\infty dr_1 \int_0^{r_1} dr_2$$

Damit wird

$$I = 2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 |\phi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\phi_{100}(\vec{r}_2)|^2 \quad .$$

Für die Integration der Winkelanteile betrachte man

$$\int d\Omega_{1/2} = \int_0^\pi \sin\vartheta_{1/2} d\vartheta_{1/2} \int_0^{2\pi} d\phi_{1/2}$$

und die folgende Entwicklung nach Kugelfunktionen, die noch aus der Elektrodynamik bekannt ist:

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = 4\pi \sum_{l=0}^\infty \sum_{m=-l}^{l} \frac{1}{2l+1} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} Y_{lm}^*(\vartheta_1, \phi_1)\, Y_{lm}(\vartheta_2, \phi_2) \tag{2.80}$$

Da die Kugelfunktionen jeweils mit $\exp(\pm im\phi)$ gehen, liefert die ϕ-Integration nur Beiträge für Summenglieder mit $m = 0$. Um einzusehen, daß auch nur Beiträge mit $l = 0$ überleben, schreibt man in den Integranden eine geschickte Eins:

$$1 = \sqrt{4\pi} Y_{00}$$

[5] Im allgemeinen Fall, in dem die beiden Elektronen nicht das gleiche Niveau besetzen, kann die Symmetrie-Eigenschaft auch durch die Wellenfunktion generiert werden unter Verwendung von Triplett-Spinzuständen. Dies wird im nächsten Abschnitt behandelt.

Unter Anwendung der Orthogonalität der Y_{lm} wird schließlich

$$I = 2\frac{(4\pi)^2 4\pi e^2}{(\sqrt{4\pi})^6}\int_0^\infty r_1^2 \int_0^{r_1} r_2^2 \frac{16}{r_1}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6 e^{-2Zr_2/a_0} e^{-2Zr_1/a_0} dr_1 dr_2 \ ,$$

und mit Hilfe der Substitutionen

$$r_2 = \frac{a_0}{2Z}\tilde{r}_2 \quad \text{und} \quad r_1 = \frac{a_0}{2Z}\tilde{r}_1$$

gewinnt man

$$I = 32e^2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6\left(\frac{a_0}{2Z}\right)^5 \int_0^\infty \tilde{r}_1 \int_0^{\tilde{r}_1} \tilde{r}_2^2 e^{-\tilde{r}_2} e^{-\tilde{r}_1} d\tilde{r}_1 d\tilde{r}_2 = \frac{5}{8}\frac{Z}{a_0}e^2$$

$$\Rightarrow \quad E_0 \leq -\frac{mc^2\alpha^2}{2}\cdot 2Z^2 + \frac{5}{8}\frac{Z}{a_0}e^2 = -\frac{1}{2}mc^2\alpha^2\left(2Z^2 - \frac{5}{4}Z\right) \ . \tag{2.81}$$

Aus der Diskrepanz zwischen experimentellem und theoretischem Wert wird klar, daß im Ansatz offenbar die Coulomb-Energie *überschätzt* wurde (sie ergibt ja laut (2.81) einen positiven Beitrag).

Korrektur der überschätzten Coulomb-Energie

Man macht sich diesen Fehler durch die Vorstellung plausibel, daß eines der Elektronen die Kernladung quasi "abschirmt", so daß das andere eine geringere, *effektive Kernladung* Z^* spürt. Es gilt also

$$Z^* < Z = 2 \ .$$

Um dies mathematisch zu fassen, wird zum Hamiltonian eine taktische Null addiert, so daß er wieder in zwei Teile zerfällt, von denen einer nur die effektive Kernladung enthält und der andere als Störung aufgefaßt wird:

$$H = \underbrace{\frac{\vec{p}_1^{\,2}}{2m} + \frac{\vec{p}_2^{\,2}}{2m} - \frac{Z^*e^2}{|\vec{r}_1|} - \frac{Z^*e^2}{|\vec{r}_2|}}_{=:H_0} \underbrace{- \frac{(Z-Z^*)e^2}{|\vec{r}_1|} - \frac{(Z-Z^*)e^2}{|\vec{r}_2|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}}_{\text{Störterm}} \tag{2.82}$$

Parametrisiert man auch den Ansatz für die Grundzustands-Wellenfunktion mit Z^*, verwendet also

$$\phi_{100}(\vec{r}, Z^*) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Z^* r/a_0} \ ,$$

so kann man durch Variation von Z^* die Abschätzung für die Grundzustands-Energie des Heliums $\langle \phi \,|\, H \,|\, \phi \rangle$ minimieren. Zunächst bekommt man mit obiger Wellenfunktion

$$E_0 \leq -mc^2\alpha^2\left(-(Z^*)^2 + 2Z^*Z - \frac{5}{8}Z^*\right) \ . \tag{2.83}$$

Das Minimum dieser Funktion über Z^* liefert dann die beste Abschätzung:

$$\frac{\partial}{\partial Z^*}\left[-mc^2\alpha^2\left(-(Z^*)^2 + 2Z^*Z - \frac{5}{8}Z^*\right)\right] \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad Z^* = Z - \frac{5}{16}$$

Mit diesem Z^* gilt dann für E_0:

$$E_0 \leq -77.38\,\text{eV} \ . \tag{2.84}$$

Das ist schon wesentlich besser als der alte Wert mit der überschätzten Coulomb-Energie. Bessere Variationsansätze sind möglich, der analytische Aufwand wird jedoch schnell enorm hoch.

2.3.2 Angeregter Zustand

Auch dieses Problem wird durch Störungsrechnung angegangen, wobei wir in diesem Fall keinen Parameter einführen, sondern uns mit der Berechnung der Störung begnügen, die das Coulomb-Potential in erster Ordnung erzeugt. Spin-Bahn-Kopplung soll keine Rolle spielen. Der niedrigste angeregte Zustand läßt sich offensichtlich durch die Wellenfunktionen ϕ_{100} und ϕ_{2lm} beschreiben, wobei $l \in \{0,1\}$ und $m \in \{-1,0,1\}$. Die Aufgabe besteht also darin, H im Unterraum der Wellenfunktionen mit diesen Quantenzahlen zu diagonalisieren. Dabei muß wieder beachtet werden, daß man es mit Fermionen zu tun hat und folglich die Gesamt-Wellenfunktion antisymmetrisch gegen Vertauschung der Teilchen sein muß. Das läßt sich entweder durch Antisymmetrie des Spin-Anteils oder der Wellenfunktion erreichen. Für feste l und m sind also folgende vier Wellenfunktionen zu betrachten:

$$\psi^S(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_{100}(\vec{r}_1)\,\phi_{2lm}(\vec{r}_2)+\phi_{100}(\vec{r}_2)\,\phi_{2lm}(\vec{r}_1)\right]\Big|\,0,0\big\rangle \tag{2.85}$$

$$\psi_1^T(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_{100}(\vec{r}_1)\,\phi_{2lm}(\vec{r}_2)-\phi_{100}(\vec{r}_2)\,\phi_{2lm}(\vec{r}_1)\right]\Big|\,1,-1\big\rangle \tag{2.86}$$

$$\psi_2^T(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_{100}(\vec{r}_1)\,\phi_{2lm}(\vec{r}_2)-\phi_{100}(\vec{r}_2)\,\phi_{2lm}(\vec{r}_1)\right]\Big|\,1,0\big\rangle \tag{2.87}$$

$$\psi_3^T(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\phi_{100}(\vec{r}_1)\,\phi_{2lm}(\vec{r}_2)-\phi_{100}(\vec{r}_2)\,\phi_{2lm}(\vec{r}_1)\right]\Big|\,1,1\big\rangle \tag{2.88}$$

Die erste enthält ein Spin-Singulett, die restlichen jeweils ein Spin-Triplett. Alle diese Zustände sind Eigenzustände zu P_r mit Eigenwert -1. Nun kann man aber noch l und m variieren und hat dabei vier Möglichkeiten. Die Gesamtzahl der zu betrachtenden Zustände ist also 16, wobei gilt:

$$\left.\begin{array}{lll} l=0 & : & 1 \text{ Singulett und } 3 \text{ Tripletts} \\ l=1 & : & 3 \text{ Singuletts } (m\in\{-1,0,1\}) \text{ und } 3\cdot 3 \text{ Tripletts} \end{array}\right\} \quad 16 \text{ Zustände } \big|\,\psi_i\big\rangle,\ i=1\ldots 16.$$

Das Ganze zieht also im Prinzip eine Störungsrechnung mit 16-facher Entartung nach sich. Die Situation wird aber durch einige Überlegungen entschärft:

- Die Zustände sind bereits paarweise orthogonal.
- Die Matrixdarstellung der Störung,

$$\left(\frac{e^2}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\right)_{ij} = \big\langle\psi_i\,\big|\,\frac{e^2}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\,\big|\,\psi_j\big\rangle\,,$$

  ist diagonal. Das sieht man so ein:

  1. Singulett und Triplett sind orthogonal und der Störterm enthält keine Spin-Operatoren.
  2. Verschiedene Tripletts sind paarweise orthogonal.
  3. Wegen der Invarianz des Hamiltonian unter Raumdrehungen kommutiert der Störterm mit den Operatoren des gesamten Drehimpulses L^2 und seiner z-Komponente L_z. Gleichzeitig sind die Zustände (2.85) bis (2.88) Eigenzustände zu diesen Operatoren. Das bedeutet, daß die Störung *diagonal* bezüglich l und m sein muß.

Dadurch kann man also schreiben

$$\big\langle\psi_i\,\big|\,H\,\big|\,\psi_j\big\rangle = (\varepsilon_1+\varepsilon_2)\,\delta_{ij}+V_i\delta_{ij}\ .$$

Die Energiekorrekturen V_i bekommt man dann in Abhängigkeit von l und m und der Symmetrie des Spinanteils (S bzw T) durch

$$V_i = \Delta E_{lm}^{S/T} = \frac{e^2}{2}\iint\left[\phi_{100}(\vec{r}_1)\phi_{2lm}(\vec{r}_2)\pm\phi_{100}(\vec{r}_2)\phi_{2lm}(\vec{r}_1)\right]^*\frac{1}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\times \tag{2.89}$$

$$\times\left[\phi_{100}(\vec{r}_1)\phi_{2lm}(\vec{r}_2)\pm\phi_{100}(\vec{r}_2)\phi_{2lm}(\vec{r}_1)\right]d^3r_1d^3r_2\ . \tag{2.90}$$

Die Berechnung dieses Integrals ergibt gleiche Werte für alle m, die Entartung bezüglich m bleibt also bestehen. Deswegen setzt man im folgenden o. E. $m = 0$. Dann wird

$$\Delta E_l^{S/T} = \overbrace{e^2 \iint \left[|\phi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} |\phi_{2l0}(\vec{r}_2)|^2 \right] d^3r_1 d^3r_2}^{=:\mathcal{K}_{2l}} \pm \tag{2.91}$$

$$\pm \underbrace{e^2 \iint \phi_{100}(\vec{r}_1)^* \, \phi_{2l0}(\vec{r}_2)^* \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_{100}(\vec{r}_2) \, \phi_{2l0}(\vec{r}_1) \, d^3r_1 d^3r_2}_{=:\mathcal{J}_{2l}} \; . \tag{2.92}$$

Durch diese Aufspaltung wird klar, daß die Energiekorrektur in zwei Terme zerfällt, von denen der erste eine anschauliche und klassisch erklärbare Bedeutung hat, der zweite jedoch rein quantenmechanischen Ursprunges ist:

- $\mathcal{K}_{2l}$ beschreibt die erwartete *Coulomb-Wechselwirkung* der beiden Elektronen. Dieser Term wird oft auch *direkter Term* genannt.
- $\mathcal{J}_{2l}$ ist klassisch nicht erklärbar. Es ist der sogenannte *Austauschterm.*

Für den ersten angeregten Zustand lassen sich also die Energieniveaus des Helium so darstellen:

$$\begin{aligned} \text{Singulett:} \quad E_l^S &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \mathcal{K}_{2l} + \mathcal{J}_{2l} \\ \text{Triplett:} \quad E_l^T &= \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \mathcal{K}_{2l} - \mathcal{J}_{2l} \end{aligned}$$

Das Singulett ist für $l = 0$ nicht und für $l = 1$ dreifach, das Triplett für $l = 0$ dreifach und für $l = 1$ neunfach entartet. Aus historischen Gründen nennt man die Singulett-Zustände auch *Parahelium* und die Triplett-Zustände *Orthohelium.* Um die verschiedenen Energieniveaus eindeutig zu kennzeichnen, verwendet man folgende Nomenklatur. Für jeweils ein Elektron wird die Hauptquantenzahl, dann die Drehimpuls-Quantenzahl in Spektralnotation (s, p, d, f) und links darüber der Gesamtspin des Atoms durch seinen Entartungsgrad $(2S+1)$ angeschrieben:

$$n^{2S+1}l$$

Demzufolge bezeichnet $1^1\mathrm{s}\,2^1\mathrm{s}$ ein Parahelium und $1^3\mathrm{s}\,2^3\mathrm{p}$ (oder auch $1^3\mathrm{s}\,2^3\mathrm{s}$) ein Orthohelium. Der Grundzustand ist durch $1^1\mathrm{s}\,1^1\mathrm{s}{=}(1^1\mathrm{s})^2$ gegeben.

Die explizite Berechnung von $\mathcal{J}_{2l}$ liefert einen positiven Wert (siehe [24, Kap. 13.2]). Das bedeutet, daß von den beiden angeregten Zuständen Orthohelium der energetisch günstigere Zustand ist (der Grundzustand dagegen ist ein Parazustand). Man kann sich das so plausibel machen: Beim Orthohelium ist die Ortswellenfunktion antisymmetrisch, was wegen

$$\psi^T \to 0 \quad \text{für} \quad \vec{r}_1 \to \vec{r}_2$$

zur Folge hat, daß die beiden Elektronen selten nahe beieinander zu finden sind. Das bedeutet, daß die Coulomb-Abstoßung im Mittel geringer ist als beim Parahelium und somit der Eigenwert niedriger liegt. Daß sich die Elektronen sozusagen "meiden", ist natürlich eine Konsequenz des Pauli-Prinzips.

Wichtig ist, daß die Austauschenergie durchaus in der Größenordnung der Coulomb-Energie liegt, was klassisch nicht erklärbar ist. Da der Spin am Ende völlig aus der Rechnung verschwindet, könnte man sagen, daß die Wechselwirkung der Spins indirekt durch die Coulomb-Energie "vermittelt" wird. Der Hamiltonian, der aus den Zuständen (2.85) bis (2.86) die korrigierten Eigenwerte gewinnt, lautet

$$H = H_0 + \mathcal{K}_{nl} - \frac{1}{2}\left(1 + \vec{\sigma}_1\vec{\sigma}_2\right)\mathcal{J}_{nl} \; , \tag{2.93}$$

wobei H_0 der ungestörte Hamiltonian ist. Ausdruck (2.93) gilt auch für höher angeregte Zustände (mit $l > 2$). Daß sich die richtigen Eigenwerte ergeben, erkennt man durch

$$\frac{1}{2}\vec{\sigma}_1\vec{\sigma}_2 = \frac{2}{\hbar^2}\vec{S}_1\vec{S}_2 = \frac{1}{\hbar^2}\left[\left(\vec{S}_1 + \vec{S}_2\right)^2 - S_1^2 - S_2^2\right]$$

und Anwendung dieses Operators auf die Singulett- und Triplett-Spinzustände. Man erhält

$$\frac{1}{2}\vec{\sigma}_1\vec{\sigma}_2 \begin{cases} |0,0\rangle &= \left(0(0+1)-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\right)|0,0\rangle = -\frac{3}{2}|0,0\rangle & \text{für } S=0 \\ |1,*\rangle &= \left(1(1+1)-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)\right)|1,*\rangle = \frac{1}{2}|1,*\rangle & \text{für } S=1 \end{cases} .$$

Für mehr als zwei wechselwirkende Spins lautet der spinabhängige Term der Austauschkorrektur allgemein

$$H_{sp} \propto -\mathcal{J}\sum_{i,j}\vec{\sigma}_i\vec{\sigma}_j = -4\frac{\mathcal{J}}{\hbar^2}\sum_{i,j}\vec{S}_i\vec{S}_j \ .$$

Es stellt sich die Frage, weshalb in den Betrachtungen zum angeregten Zustand immer eines der Elektronen im Grundzustand belassen wurde. Berechnet man die Energiewerte für ein Atom mit beiden Elektronen in angeregten Zuständen, so ergibt sich eine Energie, die bereits im Kontinuum liegt — so ein Atom kann also nicht existieren, es wird vorher ionisiert. Dieses Verhalten bezeichnet man als *Autoionisation.*

Weiterhin kann man fragen, wie es mit den Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen verschiedenen Niveaus steht. Betrachtet man den Übergang $1^3\mathrm{s}\,2^3\mathrm{s} \rightarrow 1^1\mathrm{s}\,1^1\mathrm{s}$, so ist dieser wegen der Orthogonalität von Triplett- und Singulett-Spinzuständen verboten (der Dipol-Operator enthält keine Spinanteile, siehe auch Kap. 3). Die Lebensdauer des angeregten Triplett-Zustandes ist also sehr groß. Anwendung findet dies im He-Ne-Laser.

Termschema – Bezeichnung der Energieniveaus größerer Atome

Die Energielevels, die sich für das *gesamte* Atom ergeben, bezeichnet man ähnlich wie die Zustände der einzelnen Elektronen:

$$^{2S+1}L_J$$

Dabei stellt S den Gesamtspin, L den Gesamt-Bahndrehimpuls in Spektralnotation und J den Gesamt-Drehimpuls dar. Der Grundzustand des He ist also $^1\mathrm{s}_0$. Es sei darauf hingewiesen, daß wir in den Betrachtungen zum Helium nichts über Spin-Bahn-Kopplung gesagt haben (bei Helium und anderen leichten Atomen herrscht Russell-Saunders-Kopplung, siehe z. B. [22, Kap. 47] und Kapitel 4).

2.4 Das Wasserstoffmolekül-Ion H_2^+

Ein Elektron soll sich im elektrostatischen Potential zweier Protonen bewegen. Der Hamiltonian lautet

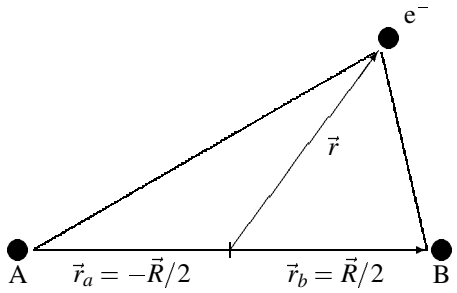


Abbildung 2.1: *Das Wassertoffmolekül-Ion: Ein Elektron bewegt sich im Potential zweier Kerne mit Abstand R.*

$$H = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} \underbrace{- \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}_a|} - \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}_b|}}_{\mathrm{e}^- \leftrightarrow \text{Kerne}} + \underbrace{\frac{e^2}{|\vec{r}_a-\vec{r}_b|}}_{\text{Kern} \leftrightarrow \text{Kern}} \overbrace{+ \frac{\vec{p}_A^{\,2}}{2M} + \frac{\vec{p}_B^{\,2}}{2M}}^{\text{vernachlässigt}} \tag{2.94}$$

Wir vernachlässigen die kinetische Energie der beiden Kerne. Die Berechtigung hierfür wird sich später im Rahmen der Born-Oppenheimer-Entwicklung ergeben.

Die Vorgehensweise bei der Berechnung der Grundzustands-Energie ist die folgende: Zunächst wird mittels Störungsrechnung die Energie zu festem R ermittelt und dann dieser Wert minimiert, indem R als Variationsparameter läuft.[6]

Um einen Ansatz für die Wellenfunktion zu bekommen, stellt man sich vor, daß das Elektron mit gleichen Wahrscheinlichkeiten die Kerne A und B "besucht":

$$\psi_\pm(\vec{r},\vec{R}) = N_\pm\left[\psi_A(\vec{r}) \pm \psi_B(\vec{r})\right] \tag{2.95}$$

Dabei sind ψ_A und ψ_B *atomare Wellenfunktionen* des H-Atoms (z. B. $\psi_A = \phi_{100}(|\vec{r}-\vec{r}_a|)$) und $N_\pm$ ist ein Normierungsfaktor. Dieser Ansatz ist wegen der Symmetrie des gesamten Problems (zwei identische Kerne) offensichtlich gerechtfertigt. Die Wahl des Vorzeichens in der Klammer bestimmt das Verhalten von $\psi_\pm$ bei Vertauschung von A und B — ψ_+ ist gerade, ψ_- ungerade. Offensichtlich wird die gleiche Operation durch Punktspiegelung am Ursprung erreicht, denn es gilt

$$\frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}_a|} + \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}_b|} = \frac{e^2}{|\vec{r}+\vec{R}/2|} + \frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{R}/2|} \quad .$$

Außerdem gilt $\langle \psi_+ \mid \psi_- \rangle = 0$. Die $\psi_\pm$ nennt man auch *Molecular Orbitals* (MO). Sie sind Linearkombinationen aus *Atomic Orbitals* (AO). Die ganze Methode heißt demzufolge "LCAO": Linear Combination of Atomic Orbitals.

Für den niedrigsten Zustand lauten die beiden AOs

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-|\vec{r}+\vec{R}/2|/a_0} \tag{2.96}$$

$$\psi_B = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-|\vec{r}-\vec{R}/2|/a_0} \, , \tag{2.97}$$

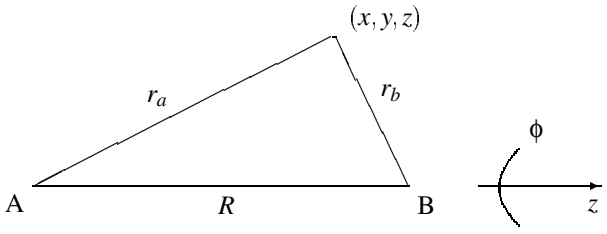
also $n = 1$ auf beiden "Seiten". Wie groß muß $N_\pm$ sein? Betrachte dazu

$$\frac{1}{N_\pm^2} = \langle \psi_A \pm \psi_B \mid \psi_A \pm \psi_B \rangle = 1 + 1 \pm 2 \underbrace{\langle \psi_A \mid \psi_B \rangle}_{=:S}$$

$$\Longrightarrow \quad N_\pm = \frac{1}{\sqrt{2 \pm 2S}} \quad . \tag{2.98}$$

Um S zu berechnen, empfiehlt sich der Umstieg auf *elliptische Koordinaten.*

Exkurs: Elliptische Koordinaten



$$\mu = \frac{1}{R}(r_a + r_b), \; \mu \geq 1$$

$$\nu = \frac{1}{R}(r_a - r_b), \; -1 \leq \nu \leq 1$$

$$\tan\phi = \frac{y}{x}$$

Abbildung 2.2: *Elliptische Koordinaten*

Aus den in Abbildung 2.2 angegebenen Definitionen errechnet man

$$x = \frac{1}{2}R\cos\phi\sqrt{(\mu^2-1)(1-\nu^2)}$$

$$y = \frac{1}{2}R\sin\phi\sqrt{(\mu^2-1)(1-\nu^2)}$$

$$z = \frac{1}{2}R\mu\nu \quad .$$

[6] Eine exakte Lösung des Problems ist möglich, sie soll hier jedoch außer acht gelassen werden.

Um in den neuen Koordinaten integrieren zu können, muß die Jacobi-Determinante bestimmt werden:

$$\left|\frac{\partial(x,y,z)}{\partial(u,v,\phi)}\right| = \frac{R^3}{8}(\mu^2-\nu^2)$$

$$\Longrightarrow \quad \int f(x,y,z)\,dx\,dy\,dz = \frac{R^3}{8}\int_0^{2\pi}\int_{-1}^{1}\int_1^{\infty} f(\mu,\nu,\phi)(\mu^2-\nu^2)\,d\mu\,d\nu\,d\phi$$

Berechnung der Grundzustands-Energie

Unter Verwendung dieser Koordinaten erhält man

$$S = \left(1+\frac{R}{a_0}+\frac{R^2}{3a_0^2}\right)e^{-R/a_0} \quad . \tag{2.99}$$

Nun ist $\left\langle \psi_\pm \,\middle|\, H \,\middle|\, \psi_\pm \right\rangle$ eine Funktion von R, deren Minimum (falls eines existiert) zu finden ist. Es gilt

$$\left\langle \psi_\pm \,\middle|\, H \,\middle|\, \psi_\pm \right\rangle = E_\pm = \frac{1}{1\pm S}\left(H_{AA}\pm H_{AB}\right)+\frac{e^2}{R}$$

mit

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \int \psi_A^*(\vec{r})\left(\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}-\frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}_a|}-\frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}_b|}\right)\psi_A(\vec{r})\,d^3r = \\ &= \varepsilon_1 - e^2\int |\psi_A(\vec{r})|^2\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}_b|}\,d^3r = \\ &= \varepsilon_1 - e^2\left(\frac{1}{R}-\frac{1}{R}\left(1+\frac{R}{a_0}\right)e^{-2R/a_0}\right) \end{aligned} \tag{2.100}$$

und

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \int \psi_A^*(\vec{r})\left(\frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}-\frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}_a|}-\frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}_b|}\right)\psi_B(\vec{r})\,d^3r = \\ &= \varepsilon_1 S - e^2\int \psi_A^*(\vec{r})\,\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}_b|}\,\psi_B(\vec{r})\,d^3r = \end{aligned} \tag{2.101}$$

$$= \varepsilon_1 S - \frac{e^2}{a_0}\left(1+\frac{R}{a_0}\right)e^{-R/a_0} \quad . \tag{2.102}$$

Es ist $H_{AA} = H_{BB}$ und $H_{AB} = H_{BA}$. Mit der Normierung

$$\rho := \frac{R}{a_0}$$

bekommt man für die Grundzustands-Energie in Abhängigkeit von ρ:

$$E_\pm = \frac{e^2}{2a_0}\left[\frac{2}{\rho}\mp\frac{2e^{-\rho}(1+\rho)\pm\frac{2}{\rho}(1-e^{-2\rho}(1+\rho))}{1\pm e^{-\rho}(1+\rho+\rho^2/3)}\right] \tag{2.103}$$

In Abbildung 2.3 sind E_+ und E_- in Abhängigkeit von ρ geplottet. Man sieht, daß nur E_+ ein Minimum besitzt, und zwar bei ca. $\frac{5}{2}a_0 \approx 1.3\,\text{Å}$. Es existiert also ein gebundener Zustand $\left|\psi_+\right\rangle$ und ein nicht bindender Zustand $\left|\psi_-\right\rangle$. Es haben sich die Bezeichnungen

$$\begin{aligned} \left|\psi_+\right\rangle &: \text{“Bonding”-Zustand} \\ \left|\psi_-\right\rangle &: \text{“Antibonding”-Zustand} \end{aligned}$$

eingebürgert. Im Bonding-Zustand ist die Aufenthaltwahrscheinlichkeit für das Elektron in der Mitte zwischen den Kernen groß, im Antibonding-Zustand verschwindet sie. Das “+”-Elektron schafft es also, die anziehende Wechselwirkung zu den Protonen so zu nutzen, daß ein stabiles Gebilde entsteht. Dies wird in der Chemie als *kovalente Bindung* bezeichnet.

Die gemachten Näherungen sind gerade so in der Lage, die Existenz einer Bindung vorauszusagen. Eine genauere Analyse zeigt, daß das Minimum von E_+ im Wahrheit noch ausgeprägter ist [1, Kap. 21].

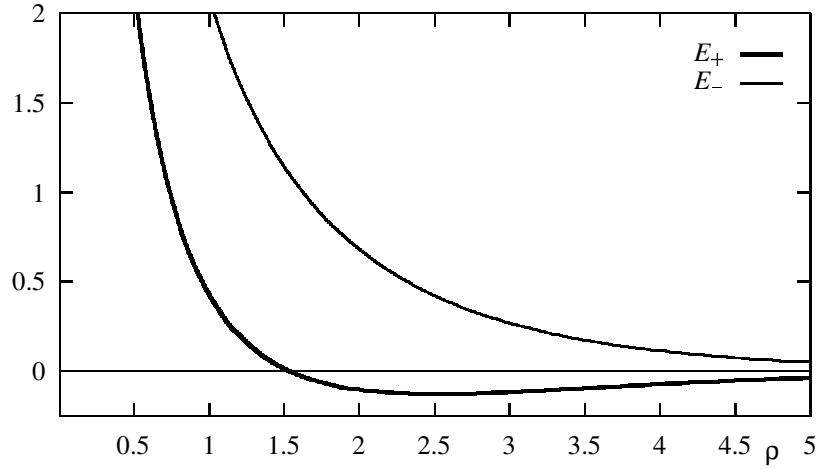


Abbildung 2.3: *Energielevels der Bonding- und Antibonding-Zustände von* H_2^+ *in Abhängigkeit vom Kernabstand, Energieachse in willkürlichen Einheiten.*

Plausibilitätsargument für die Born-Oppenheimer-Näherung

Im folgenden wird ein Plausibilitätsargument abgeleitet, das das Weglassen des Terms für die kinetische Energie der Kerne in (2.94) rechtfertigt. Eine gute Abschätzung für den Kernabstand R sei irgend eine Länge a. Der ungefähre Abstand der Energieniveaus des Elektrons in einem unendlich hohen Potentialtopf der Ausdehnung a ist gleich

$$\Delta E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \ .$$

Nun soll das Molekül in sich schwingen, d. h. die Kernabstände ändern sich. Aufgrund der geringen Elektronenmasse folgen die elektronischen Zustände praktisch sofort dieser Veränderung. Sei x die Abweichung vom Gleichgewichtsabstand, dann ist

$$\frac{1}{2}M\omega^2x^2 \approx \Delta E \quad \text{für} \quad x \approx a \ .$$

Damit wird

$$\frac{1}{2}M\omega^2x^2 \approx \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \quad \Rightarrow \quad \omega \approx \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2}\frac{\hbar\pi^2}{2ma^2} \ .$$

Der Abstand der Vibrations-Energieniveaus ist dann

$$\Delta E_{vib} = \hbar\omega \approx \underbrace{\left(\frac{m}{M}\right)^{1/2}}_{\ll 1}\Delta E \quad \Rightarrow \quad \Delta E \gg \Delta E_{vib} \ .$$

Aufgrund der Anregung von Vibrationszuständen kommt es also zu Zusatztermen, die jedoch um den Faktor $\sqrt{m/M}$ kleiner sind als typische elektronische Übergänge und deswegen nur zu einer *Verbreiterung* der Spektrallinien, nicht jedoch zu einer Veränderung des Spektrums im Ganzen führen — das Termschema bleibt gleich.

Wie sieht es nun mit den Niveaus aus, die durch *Molekülrotation* entstehen? Aus dem Virialsatz bekommt man im Grundzustand (Nullpunkts-Energie):

$$\frac{\hbar\omega}{2} \approx \frac{p^2}{2M} \quad \Rightarrow \quad p = \sqrt{M\hbar\omega} = \frac{\hbar}{a}\sqrt[4]{\frac{M}{m}}$$

Die *Geschwindigkeit* der Kerne bei der Rotation ist also

$$v \approx \frac{p}{M} \approx \left(\frac{m}{M}\right)^{3/4}\frac{\hbar}{ma} \approx \left(\frac{m}{M}\right)^{3/4} v_{el} \ ,$$

also wesentlich kleiner als die Geschwindigkeit der Elektronen ($\hbar/ma \approx p_{el}/m$). Für die Rotationsniveaus gilt dann

$$E_{rot} \approx \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Ma^2} = \frac{m}{M}\frac{\hbar^2}{2ma^2}l(l+1) \approx \frac{m}{M}\Delta E \approx \Delta E_{rot} \ .$$

Auch die durch die Rotationszustände hervorgerufene Energieverschiebung ist also viel kleiner als typische elektronische Übergänge. Man kann schreiben:

$$\begin{array}{ccccc} \Delta E_{el} & : & \Delta E_{vib} & : & \Delta E_{rot} \\ 1 & : & \sqrt{\frac{m}{M}} & : & \frac{m}{M} \end{array} \quad =$$

In Abschnitt 2.7 wird noch einmal genauer auf das Thema Born-Oppenheimer-Näherung eingegangen.

2.5 Das Wasserstoffmolekül H_2: Heitler-London-Methode

Im Gegensatz zum H_2^+ hat man es hier mit einem nicht exakt lösbaren Problem zu tun. Der Hamiltonian in Born-Oppenheimer-Näherung lautet

$$H = \frac{\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2}{2m} - e^2 \left(\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_a|} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_b|} + \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_a|} + \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_b|} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - \frac{1}{R} \right) \quad . \tag{2.104}$$

Als Ansatz für die Grundzustands-Wellenfunktion könnte man beispielsweise eine zweifache Auffüllung des für das H_2^+-Ion berechneten Zustandes $\left| \psi_+ \right\rangle$ verwenden, zunächst verbunden mit einem Spin-Singulett. Die Wellenfunktion lautet dann

$$\psi(\vec{r}_1, s_1, \vec{r}_2, s_2) \propto \psi_+(\vec{r}_1)\psi_+(\vec{r}_2) \left| 0,0 \right\rangle \quad .$$

Das Singulett ist wegen der zu fordernden Antisymmetrie notwendig. Aus der Definition von $\left| \psi_+ \right\rangle$ als symmetrische Linearkombination von $\left| \psi_A \right\rangle$ und $\left| \psi_B \right\rangle$ ergibt sich dann

$$\psi_+(\vec{r}_1)\psi_+(\vec{r}_2) \propto \underbrace{\psi_A(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2)}_{\text{I}} + \underbrace{\psi_B(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2)}_{\text{II}} + \underbrace{\psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2)}_{\text{III}} + \underbrace{\psi_B(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2)}_{\text{IV}} \quad .$$

Die Beiträge I und II beschreiben offenbar Zustände, in denen beide Elektronen um das gleiche Proton lokalisiert sind, man nennt sie *ionische Beiträge*. Für große R ist das sehr unwahrscheinlich, weil energetisch ungünstig. Für kleine R hingegen sollten die Elektronen einen Helium-Kern "sehen", und die Wellenfunktionen sollten mit e^{-Zr/a_0} abfallen ($Z = 2$). Die Wellenfunktionen ψ_A und ψ_B sind jedoch aus Wasserstoff-Eigenfunktionen, d. h. für $Z = 1$, konstruiert. Die erste dieser Unstimmigkeiten umgeht der folgende Ansatz von Heitler und London.

Die Heitler-London-Methode

Diese Methode wird auch als *Valence-Bond-Ansatz* bezeichnet. Hier vernachlässigt man die ionischen Beiträge in der Gesamt-Wellenfunktion und arbeitet mit folgenden Ansätzen für Singulett- und Triplett-Zustand:

$$\psi^S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} \left(\psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) + \psi_A(\vec{r}_2)\psi_B(\vec{r}_1) \right) \left| 0,0 \right\rangle \tag{2.105}$$

$$\psi^T(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} \left(\psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) - \psi_A(\vec{r}_2)\psi_B(\vec{r}_1) \right) \left| 1,* \right\rangle \tag{2.106}$$

Die Näherungen für das Energieniveau des Grundzustandes sind dann

$$\begin{aligned} E_{S/T} = \left\langle \psi^{S/T} \middle| H \middle| \psi^{S/T} \right\rangle &= \frac{1}{2(1 \pm S^2)} \Big[\left(\left\langle AB \middle| H \middle| AB \right\rangle + \left\langle BA \middle| H \middle| BA \right\rangle \right) \pm \\ &\quad \pm \left(\left\langle AB \middle| H \middle| BA \right\rangle + \left\langle BA \middle| H \middle| AB \right\rangle \right) \Big] = \\ &= \frac{1}{1 \pm S^2} \left(\left\langle AB \middle| H \middle| AB \right\rangle \pm \left\langle AB \middle| H \middle| BA \right\rangle \right) \quad . \end{aligned}$$

Dabei bedeuten

$$\begin{aligned} \left\langle AB \middle| H \middle| AB \right\rangle &= \iint \psi_A(\vec{r}_1)^* \psi_B(\vec{r}_2)^* \, H \, \psi_A(\vec{r}_1)\psi_B(\vec{r}_2) \, d^3r_1 d^3r_2 \\ \left\langle AB \middle| H \middle| BA \right\rangle &= \iint \psi_A(\vec{r}_1)^* \psi_B(\vec{r}_2)^* \, H \, \psi_B(\vec{r}_1)\psi_A(\vec{r}_2) \, d^3r_1 d^3r_2 \quad . \end{aligned}$$

Die Rechnung ergibt

$$\left\langle AB \,\middle|\, H \,\middle|\, AB \right\rangle = 2\varepsilon_1 + \frac{e^2}{R} + V_c(R), \quad \text{mit}$$

$$V_c(R) = \int\int |\psi_A(\vec{r}_1)|^2 |\psi_B(\vec{r}_2)|^2 \underbrace{\left(-\frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_a|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_b|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right)}_{=:V} d^3r_1 d^3r_2$$

und

$$\left\langle AB \,\middle|\, H \,\middle|\, BA \right\rangle = S^2 \left(2\varepsilon_1 + \frac{e^2}{R} \right) + V_{ex}(R), \quad \text{mit}$$

$$V_{ex}(R) = \int\int \psi_A(\vec{r}_1)^* \psi_B(\vec{r}_2)^* \, V \, \psi_B(\vec{r}_1) \psi_A(\vec{r}_2) \, d^3r_1 d^3r_2 \ .$$

Man sieht, daß $\left\langle AB \,\middle|\, H \,\middle|\, AB \right\rangle = \left\langle BA \,\middle|\, H \,\middle|\, BA \right\rangle$ und $\left\langle AB \,\middle|\, H \,\middle|\, BA \right\rangle = \left\langle BA \,\middle|\, H \,\middle|\, AB \right\rangle$. Man nennt analog zum Helium V_{ex} den *Austauschterm.* Es gilt stets

$$\begin{aligned} V_{ex} + S^2 \frac{e^2}{R} &\leq 0 \\ V_c + \frac{e^2}{R} &\geq 0 \ . \end{aligned}$$

Die Energie $E^{S/T}$ ist jetzt also als Funktion von R bekannt:

$$E^{S/T} = \left[\left\langle AB \,\middle|\, H \,\middle|\, AB \right\rangle \pm \left\langle BA \,\middle|\, H \,\middle|\, AB \right\rangle \right] \frac{1}{1 \pm S^2} = \tag{2.107}$$

$$= \left(2\varepsilon_1 + \frac{e^2}{R} + (V_c(R) \pm V_{ex}(R)) \right) \frac{1}{1 \pm S^2} \tag{2.108}$$

Ein Minimum ergibt sich lediglich für den Singulett-Zustand, nur dieser ist also bindend ($R = 1.5\,\text{Å}$, $E^S = -30\,\text{eV}$). Es gilt

$$\lim_{R \to \infty} E^{S/T} = -2E_{Ryd} = -27.2\,\text{eV} \ ,$$

wie zu erwarten war.

Der Grundzustand des H_2 ist also ein Para-Zustand, so wie beim Helium. Die antiparallele Einstellung der Spins im Bonding-Zustand ist typisch für alle Moleküle.

2.6 Allgemeines zur chemischen Bindung

In diesem Abschnitt wollen wir die chemische Bindung in komplizierteren Molekülen näher untersuchen. Der experimentelle Befund ist, daß in einem großen Molekül mit vielen Bindungen die Bindungsenergien annähernd *additiv* sind, d. h. die gesamte Bindungsenergie für das Molekül (die Energie, die notwendig ist, um es in seine Einzelatome zu zerlegen) ist die Summe aus den Energien der einzelnen MOs. Die Bindungsenergie einer einfachen H-C-Bindung z. B. ist ca. 4 eV. Damit hat das Methan (siehe Abb. 2.4) eine Bindungsenergie von ungefähr 16 eV. Eine C-C-Bindung hat etwa 3.35 eV, also hat das Ethan ca. $[(6 \cdot 4) + 3.35] = 27.35\,\text{eV}$. Die bei dieser Annahme gemachten Fehler bewegen sich im %-Bereich.

Oft ist es für ein Atom günstiger, in einen energetisch höheren Zustand zu springen, um eine Bindung einzugehen. Diese Energie heißt *Promotionsenergie* (siehe auch Abschitt 2.6.3). Beispielsweise findet beim Ca ($Z = 20$) folgender Übergang statt:

$$(4s)^2 \longrightarrow (4s)(4p)$$

Das gibt eine effektivere Bindung zu anderen Atomen. Wären beide Elektronen im 4s-Zustand, so müßte bei einer Bindung eines in den ungünstigen Antibonding-Zustand gehen. Die Aufwendung der Promotionsenergie ist dann die bessere Alternative.

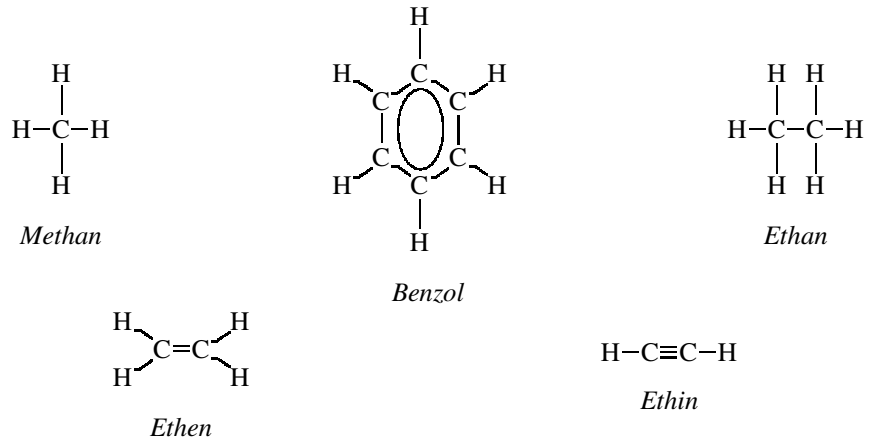


Abbildung 2.4: *Verschiedene organische Moleküle*

2.6.1 LCAO und Nomenklatur

Die drei möglichen p-Zustände lauten bekanntlich in Ortsdarstellung

$$\begin{aligned} |z\rangle &= Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\frac{z}{r} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\vartheta \\ |y\rangle &= -\frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{11}+Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\vartheta\sin\phi \\ |x\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11}-Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\vartheta\cos\phi \ . \end{aligned}$$

Paart man jeweils gleichartige Zustände, z. B. durch $|z\rangle_1 \pm |z\rangle_2$, so kann man insgesamt sechs MOs erzeugen, von denen drei bindend und drei antibindend sind (Abb. 2.5 und 2.7). In diesen sechs MOs können dann ma-

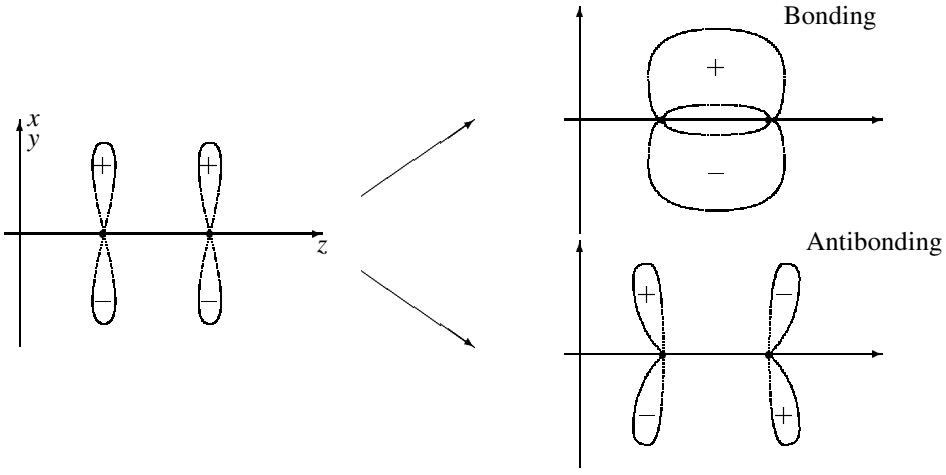


Abbildung 2.5: *Kombination von p_x- bzw. p_y-Orbitalen zu bindenden und antibindenden MOs durch* $|x/y\rangle_1 \pm |x/y\rangle_2$.

ximal zwölf Elektronen unterkommen, wobei einige eventuell antibindende Zustände einnehmen müssen (siehe später beim Beispiel O_2). Stets gilt dabei, daß bindende MOs zu einem Spin-Singulett und antibindende zu einem Spin-Triplett gehören. Die Bindungsenergie ist bei der Kombination von z-Orbitalen größer als in den anderen Situationen, anders gesagt, die Bindung ist stärker. Das rührt vom größeren Überlapp der beteiligten Orbitale her.

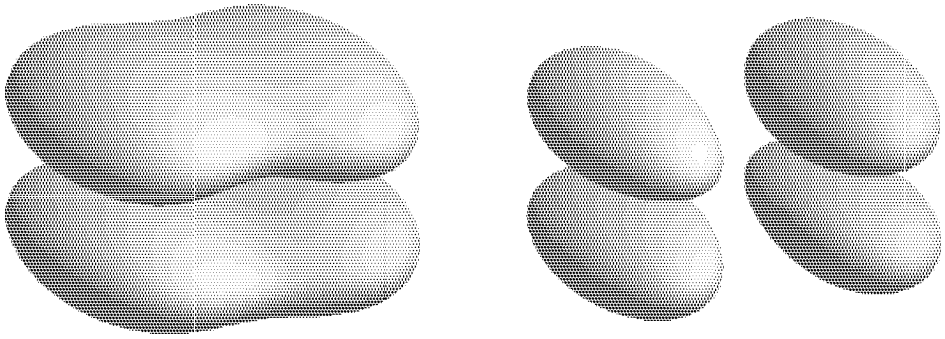


Abbildung 2.6: *Flächen konstanter Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte bei einem $2p_x\pi_u$-MO (links) und einem $2p_x\pi_g^*$-MO.*

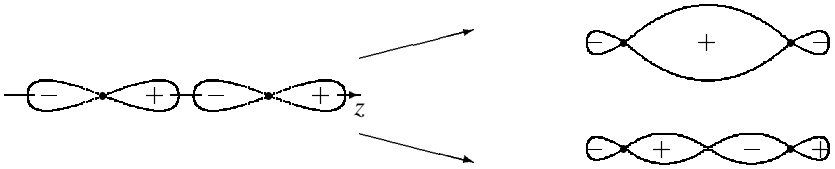


Abbildung 2.7: *Kombination von p_z-Orbitalen durch* $\left|z\right\rangle_1 \pm \left|z\right\rangle_2$.

Abbildung 2.6 zeigt ein realistisches Bild von bindenden und antibindenden π-Orbitalen. Es sind Flächen konstanter Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte zu sehen. Zur Berechnung wurden die korrekten atomaren Wellenfunktionen herangezogen.

Nomenklatur für MOs

Die verwendete Nomenklatur gründet sich darauf, daß die MOs Eigenfunktionen zu L_z sind. Dabei gehören die Kombinationen aus x- und y-Orbitalen zu $|m| = 1$ und die z-MOs zu $m = 0$. Man schreibt dann

$\|m\|$	*Bindung*
0	σ
1	π
2	δ

Ein zusätzlicher Index beschreibt das Verhalten der Molekül-Wellenfunktion bei Punktspiegelung am Ursprung (hier dem Mittelpunkt zwischen den beiden Kernen): g für gerade, u für ungerade. Schließlich bezeichnet ein "$*$" die Eigenschaft "antibindend". Außerdem schreibt man vor das Symbol für die Bindung noch das Niveau der beteiligten Elektronen. Das gibt für die bisher betrachteten MOs die in Tabelle 2.1 aufgeführten Bezeichnungen.

$\left\|z\right\rangle_1 + \left\|z\right\rangle_2$	$(2p_z\sigma_u^*)$
$\left\|z\right\rangle_1 - \left\|z\right\rangle_2$	$(2p_z\sigma_g)$
$\left\|x\right\rangle_1 + \left\|x\right\rangle_2$	$(2p_x\pi_u)$
$\left\|x\right\rangle_1 - \left\|x\right\rangle_2$	$(2p_x\pi_g^*)$

Tabelle 2.1: *Bezeichnungen für verschiedene MOs, die aus p-Orbitalen der L-Schale gebildet werden.*

2.6.2 Orbitale schwererer Moleküle

Wir betrachten nun die elektronischen Konfigurationen einiger anderer zweiatomiger Moleküle der zweiten Periode. Man spricht von einer *n*-fach-Bindung, wenn *n* die Gesamtzahl der bindenden minus die Zahl der antibindenden besetzten Orbitale ist.

Li_2. Die Konfiguration der äußeren Schale ist in jedem Atom 2s. Die beiden s-Orbitale bilden analog zum H_2 eine kovalente Bindung, und die Gesamt-Konfiguration ist $(2s\,\sigma_g)^2$. Im LCAO-Ansatz schreibt man für die Wellenfunktion

$$\frac{1}{2}\underbrace{[\phi_{200}(\vec{r}_1-\vec{r}_a)+\phi_{200}(\vec{r}_1-\vec{r}_b)]}_{\text{erstes Elektron}}\underbrace{[\phi_{200}(\vec{r}_2-\vec{r}_a)+\phi_{200}(\vec{r}_2-\vec{r}_b)]}_{\text{zweites Elektron}}\ .$$

Da die Bindung durch ein einziges bindendes MO vermittelt wird, nennt man sie *Einfachbindung.*

Be_2. Ein Beryllium-Molekül gibt es nicht, da die vier zur Verfügung stehenden Elektronen jeweils paarweise in bindende und antibindende σ-Orbitale eingefüllt werden müßten. Dadurch bleibt aber kein bindendes Orbital übrig, und diese "Nullfachbindung" gibt es nicht.

C_2. Äußere Schale pro Atom: $(2s)^2(2p)^2$. Die s-Elektronen tragen (siehe Beryllium) nicht zur Bindung bei und die Konfiguration des Moleküls ist $(2p_y\pi_u)^2(2p_x\pi_u)^2$. Da es zwei bindende MOs gibt, handelt es sich um eine *Doppelbindung*. Bei den Atomen von Bor, Kohlenstoff und Stickstoff haben 2s- und 2p-Niveaus einen recht geringen Abstand. Die s-Orbitale wechelwirken daher etwas mit den p-Orbitalen, was zur Folge hat, daß zuerst die π-MOs mit Elektronen aufgefüllt werden, weil sie nun energetisch günstiger liegen [16, Kap. 2.1]. Bei Sauerstoff ist das Verhalten wieder umgekehrt:

O_2. Äußere Schale pro Atom: $(2s)^2(2p)^4$. Hier ist die Besetzungsreihenfolge der MOs wieder "normal", d. h. die σ-MOs werden zuerst besetzt. Bindung:

$$(2p_z\sigma_g)^2(2p_x\pi_u)^2(2p_y\pi_u)^2(2p_x\pi_g^*)^2$$

Das ist ein interessanter Fall. Da es insgesamt acht Elektronen unterzubringen gilt, befinden sich zwei davon in einem antibonding-Zustand und damit in einem Spin-Triplett. Die parallele Ausrichtung der Spins zeichnet verantwortlich für den *Paramagnetismus* des Sauerstoffs, den man auch ein *Diradikal* nennt. Die Bindung zwischen den Atomen ist eine *Doppelbindung,* denn es gibt drei bindende und ein antibindendes Orbital.

Die Reihenfolge der Auffüllung von Bindungsorbitalen ist also

$$(2p_z\sigma_g)\quad[(2p_x\pi_u)(2p_y\pi_u)]\quad[(2p_x\pi_g^*)(2p_y\pi_g^*)]\quad(p_z\sigma_u^*)\,,$$

außer bei Kohlenstoff, Stickstoff und Bor, wo die bindenden π-Orbitale vor den σ-Orbitalen besetzt werden. Wie sieht es nun mit den Bindungsstrukturen bei komplizierteren Molekülen wie in Abb. 2.4 aus?

2.6.3 Hybridisierung

Für den Kohlenstoff ist es in Bindungen oft günstiger, in einen angeregten Zustand überzugehen, um eine hochsymmetrische Valenzstruktur zu erreichen. Mathematisch kombiniert man die 2s-Wellenfunktion mit den drei 2p-Orbitalen und erhält sogenannte *gerichtete Valenzen* (siehe Abb. 2.8 links). Dieser Prozeß wird als *Hybridisierung* bezeichnet. Beim Kohlenstoff muß dazu eine Energie von 4 eV aufgewendet werden:

$$(2s)^2(2p)^2 \xrightarrow{+4\text{eV}} (2s)(2p)^3 \equiv (2sp^3)$$

Die Valenzstruktur des C-Atoms wird also unter Aufbringung einer kleinen Energie für die Bindung "präpariert".

Der Kohlenstoff hat in der äußeren Schale vier Elektronen. Man bastelt jetzt aus den Orbitalen $|s\rangle$, $|x\rangle$, $|y\rangle$ und $|z\rangle$ vier *gerichtete AOs,* die in die Ecken eines Tetraeders zeigen. So wird eine hochsymmetrische Struktur erreicht (siehe Abb. 2.8 rechts):

$$|t_1\rangle \;=\; \frac{1}{2}\left[\,|s\rangle+|x\rangle+|y\rangle+|z\rangle\right]$$

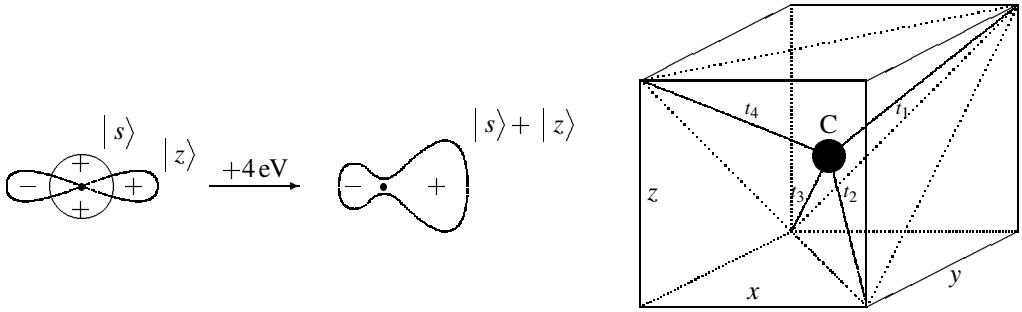


Abbildung 2.8: *Entstehung gerichteter Valenzen. Links ein einfaches Beispiel, rechts die Tetraederstruktur des hybridisierten Kohlenstoffs.*

$$
\begin{aligned}
|t_2\rangle &= \frac{1}{2}[\,|s\rangle + |x\rangle - |y\rangle - |z\rangle] \\
|t_3\rangle &= \frac{1}{2}[\,|s\rangle - |x\rangle + |y\rangle - |z\rangle] \\
|t_4\rangle &= \frac{1}{2}[\,|s\rangle - |x\rangle - |y\rangle + |z\rangle]
\end{aligned}
$$

Um nun die chemische Bindung zum Wasserstoff zu beschreiben, muß man aus den gerichteten Valenzen $|t_i\rangle_C$ zusammen mit den Wasserstoff-AOs $|s\rangle_H$ Bindungszustände $|x_i\rangle$ bauen:

$$|x_i\rangle = \lambda\,|s\rangle_H + |t_i\rangle_C, \quad i = 1\ldots4$$

Legt man den Ursprung in das zentrale C-Atom, so heißt das

$$|x_i(\vec{r})\rangle = |t_i(\vec{r})\rangle + \lambda\,|\phi_{100}(\vec{r} - \vec{e}_i d)\rangle\,, \tag{2.109}$$

wobei bedeuten:

- d: Abstand eines H-Atoms vom C-Kern
- $\vec{e}_i$: Richtungsvektor zum H-Atom Nummer i
- λ: Durch Variationsrechnung und Minimierung der Energie bestimmter Parameter. Falls $\lambda < 1$, so bedeutet das eine "Verschiebung" der Ladungswolken (d. h. der Orte hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit) zum Kohlenstoff hin. Der Parameter quantifiziert also den *ionischen Charakter* der Bindung. In der Praxis ergibt sich $\lambda \approx 1$.

In der Tat beträgt beim Methan der *Bindungswinkel* ϑ zwischen H-C-H $\vartheta = 109°28'$, was genau der geometrischen Voraussage für den Tetraeder mit $\sin(\vartheta/2) = \sqrt{2/3}$ entspricht.

2.6.4 Beispiele für leicht modifizierte Tetraederstrukturen

Das Methan ist ein einfaches Molekül mit hoher Symmetrie, weil alle gerichteten Valenzen durch die gleichen Atome besetzt sind. Wenn unterschiedliche Bindungspartner beteiligt sind, wird die Sache komplizierter. Dies soll an einigen Beispielen exemplarisch erläutert werden.

H_2O Sauerstoff hat zwei Elektronen mehr in der äußeren Schale als Kohlenstoff. Zwei der Hybridorbitale können also je doppelt besetzt und die beiden anderen zur Bindung and die H-Atome verwendet werden. Damit sind alle acht Valenzelektronen untergebracht. Der Bindungswinkel beträgt $\vartheta \approx 105°$, ist also etwas kleiner als beim Tetraeder. Dies rührt aus dem Einfluß der beiden voll besetzten Orbitale ohne Bindungspartner her.

Der Parameter λ ist in der H-O-Bindung signifikant kleiner als 1, was zu einer *Polarisierung* der Bindungen führt. Das ist die physikalische Grundlage zur Ausbildung von *Wasserstoff-Brückenbindungen* und der Grund, warum Wasser bei Raumtemperatur flüssig ist. Ein positiv polarisiertes H-Atom des einen Moleküls und ein freies Orbital des anderen gehen eine schwache Bindung ein (Bindungsenergie ≈ 0.2 eV). Auch die hohe Dielektrizitätskonstante von Wasser ist auf die Dipol-Eigenschaft der Moleküle zurückzuführen.

NH_3 Stickstoff hat ein Elektron weniger als Sauerstoff, man setzt also je zwei Elektronen in die Orbitale

$$\begin{aligned} &|s\rangle_H + |t_1\rangle \\ &|s\rangle_H + |t_2\rangle \\ &|s\rangle_H + |t_3\rangle \\ &|t_4\rangle \end{aligned}$$

und ist wieder alle acht Elektronen los. Beim Ammoniak exisitieren zwei entartete Zustände, die sich darin unterscheiden, wo das freie Elektronenpaar ("lone pair") liegt, über oder unter der durch die H-Atome gegebenen Ebene. Für den eigentlichen Gesamtzustand sind beide symmetrisch zu überlagern.

C_2H_6 Beim Ethan werden die Bindungen zu den H-Atomen durch

$$\begin{aligned} &|s\rangle_H + |t_1\rangle \\ &|s\rangle_H + |t_2\rangle \\ &|s\rangle_H + |t_3\rangle \end{aligned}$$

beschrieben. Die Bindung zwischen den C ist ein MO aus den $|t_4\rangle$-AOs der beiden C-Atome. Es herrscht also eine *große Elektronendichte* zwischen den C-Atomen.

C_2H_4 Beim Ethen sind wegen der ebenen Molekülstruktur die sp^3-Hybridorbitale nicht mehr brauchbar. Man konstruiert sich neue, orthonormale AOs durch

$$\begin{aligned} |E_1\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}}\,|s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}\,|z\rangle \\ |E_2\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}}\,|s\rangle - \sqrt{\frac{1}{6}}\,|z\rangle + \sqrt{\frac{1}{2}}\,|x\rangle \\ |E_3\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}}\,|s\rangle - \sqrt{\frac{1}{6}}\,|z\rangle - \sqrt{\frac{1}{2}}\,|x\rangle \ . \end{aligned}$$

Es handelt sich hier um drei "Keulen", die in einer Ebene liegen und Winkel von 120° einschließen (Abb. 2.9 links). Man nennt diese Orbitale auch sp^2-Hybridorbitale. Das p_y-Orbital des Atoms steht weiterhin un-

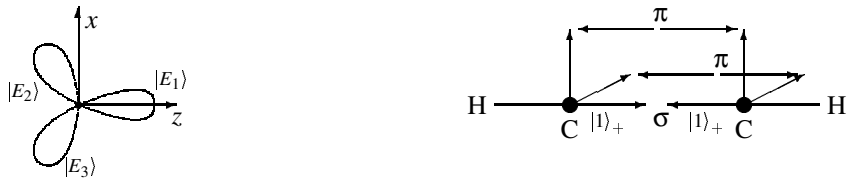


Abbildung 2.9: *Links: Bildung von ebenen Hybridorbitalen, rechts Bindungsverhältnisse beim Ethin.*

verändert zur Verfügung, in Abb. 2.9 muß man sich dessen beide Keulen noch senkrecht über bzw. unter der Zeichenebene liegend denken.

Im Ethenmolekül betehen dann die C-H-Bindungen aus $|E_{2/3}\rangle + |s\rangle_H$ und die Doppelbindung aus je einmal

$$\begin{aligned} |E_1\rangle_1 + |E_1\rangle_2 \quad &(\sigma\text{-Bindung}) \text{ und} \\ |y\rangle_1 + |y\rangle_2 \quad &(\pi\text{-Bindung}) \ . \end{aligned}$$

Hier spricht man deswegen auch von einer $\sigma\pi$-Bindung.

C_2H_2 Beim Ethin sind wieder andere AOs zu kombinieren. Sei

$$|1\rangle_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\,|s\rangle \pm |z\rangle\right] \ .$$

Man kombiniert also das s-Orbital nur noch mit einem p-Orbital zu einem sp-Hybridorbital. Die beiden übrigen p-Orbitale stehen für π-Bindungen zur Verfügung, während die $\left|\,1\right\rangle_+$ eine σ-Bindung zwischen den C-Atomen vermitteln, siehe Abb. 2.9 rechts. Man spricht bei dieser Dreifachbindung deswegen auch von einer σππ-Bindung. Die Bindung an die H-Atome geschieht mittels der Orbitale

$$\left|\,1\right\rangle_- + \left|\,s\right\rangle_H \ .$$

C_6H_6 Beim Benzol möchte man in einem ersten Ansatz zunächst den Ring mit je drei σ- und drei σπ-Bindungen aufbauen. Die chemische Struktur in Abb. 2.4 läßt jedoch schon vermuten, daß es sich in der Realität anders verhält. In der Tat mißt man *gleiche Abstände* zwischen allen benachbarten C-Atomen im Ring, wogegen eine σ-Bindung 1.54 Å und eine σπ-Bindung 1.34 Å in Anspruch nimmt. Den Ausweg stellt eine Delokalisierung der π-Bindungen über den gesamten Ring dar. Ansätze für das π-MO lauten dann

$$\left|\,\phi\right\rangle_k = \sum_{n=1}^{6} e^{2\pi i n k/6} \left|\,y\right\rangle_n \quad \text{mit} \quad k \in \{0\ldots5\}\,, \tag{2.110}$$

dadurch wird kein C-Atom mehr bevorzugt und es herrscht eine sechszählige Rotationssymmetrie. Um die Energie-Eigenwerte eines solchen Konstruktes zu berechnen, macht man sich die Symmetrie des Moleküls zunutze und führt weitere Näherungen ein (Hückel-Methode). Näheres dazu in [15].

Abschließend formulieren wir noch die beiden Hauptprinzipien der chemischen Bindung.

- Die Bindung garantiert den maximalen Überlapp der beteiligten Atom-Orbitale.
- Durch Hybridisierung, d. h. Neukonstruktion der AOs unter Erzeugung gerichteter Valenzen, wird oft ein günstigerer Bindungszustand erreicht, obwohl zum Aufbau der Hybridorbitale zunächst Energie aufgewendet werden muß.

2.7 Born-Oppenheimer-Näherung

Wir betrachten zunächst den allgemeinen Fall eines Moleküls, das aus beliebig vielen Kernen und Elektronen bestehen soll. Der Hamiltonian, der so etwas beschreibt, lautet

$$H = T_e + T_K + V_{ee} + V_{eK} + V_{KK}\,, \tag{2.111}$$

wobei

$$T_e = \sum_i \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m} \tag{2.112}$$

$$T_K = \sum_k \frac{\vec{P}_k^{\,2}}{2M_k} \tag{2.113}$$

$$V_{ee} = \sum_{i\neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{2.114}$$

$$V_{eK} = -\sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \tag{2.115}$$

$$V_{KK} = \sum_{k\neq k'} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|}\ . \tag{2.116}$$

Dabei bezeichnen die $\vec{p}_i$ die Impulse, $\vec{r}_i$ die Koordinaten der Elektronen, analog $\vec{P}_k$ und $\vec{R}_k$ die der Kerne. Die Elektronenmasse ist m, die Kernmassen sind M_k. Der Hamiltonian besteht also aus den Wechselwirkungen Elektron-Elektron, Kern-Kern, Elektron-Kern, außerdem aus den kinetischen Energien von Kernen und Elektronen. Wir verwenden folgende Abkürzungen:

$$r := (\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) \qquad R := (\vec{R}_1, \ldots, \vec{R}_K)$$

Die sogenannte *Born-Oppenheimer-Näherung* (auch *adiabatische* Näherung genannt) beginnt nun damit, im Hamiltonian die Energie T_K zunächst zu vernachlässigen. Man tut so, als *ruhten* die Kerne und behandelt die Kernkoordinaten als Parameter. Zu lösen ist also die Eigenwertgleichung

$$\underbrace{(T_e + V_{ee}(r) + V_{eK}(r,R))}_{=:H_0}\,\phi_n(r,R) = (\varepsilon_n(R) - V_{KK}(R))\,\phi_n(r,R) \quad . \tag{2.117}$$

Die Kernkoordinaten sind Parameter für das Kernpotential, deswegen hängt die Energie ε_n von R ab. Die Kernwechselwirkung V_{KK} ist eine Konstante (sie ist lediglich abhängig von den Parametern R) und bereits in ε_n enthalten. Die Lösungen dieser Eigenwertgleichung seien die $\phi_n(r,R)$, die also ein VONS bezüglich der elektronischen Koordinaten r bilden. Jede Wellenfunktion zu festen R läßt sich dann darstellen als

$$\psi(r,R) = \sum_n F_n(R)\,\phi_n(r,R) \quad . \tag{2.118}$$

Das gilt *exakt*. Die Wellenfunktion ψ soll schon für das *gesamte* System gelten, also die Bewegung der Kerne (dargestellt durch T_K) schon enthalten. Zu errechnen sind die R-abhängigen Koeffizienten $F_n(R)$. Dazu setzt man (2.118) in die exakte SG (also mit T_K) ein und projiziert die Gleichung auf ein ϕ_n. Zunächst ist

$$\int \phi_n^*(r,R)(H_0 + T_K + V_{KK}) \sum_m F_m(R)\,\phi_m(r,R)\,d^3r = E\int \phi_n^*(r,R)\sum_m F_m(R)\,\phi_m(r,R)\,d^3r = EF_n(R) \tag{2.119}$$

wegen der Orthogonalität der ϕ_n. Die Integration versteht sich über *alle* elektronischen Koordinaten r. Für die ϕ_n gilt aber auch (2.117). Demzufolge kann man die letzte Gleichung auch so schreiben:

$$\sum_m \left(\int \phi_n^*(r,R) T_K \phi_m(r,R) F_m(R)\,d^3r \right) + \varepsilon_n F_n(R) = EF_n(R) \tag{2.120}$$

Im Ortsraum ist

$$\begin{aligned} T_K\phi_m(r,R)F_m(R) &= -\sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k}\Delta_{R_k}\left[\phi_m(r,R)F_m(R)\right] = \\ &= \phi_m(r,R)T_K F_m(R) - \sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k}\Big(2\vec{\nabla}_{R_k}\phi_m(r,R)\,\vec{\nabla}_{R_k}F_m(R) + \\ &\quad + F_m(R)\Delta_{R_k}\phi_m(r,R)\Big) \quad . \end{aligned}$$

Damit läßt sich (2.120) umschreiben:

$$(T_K + \varepsilon_n(R))\,F_n(R) = EF_n(R) + \sum_m C_{nm}F_m(R) \tag{2.121}$$

Die Matrix C_{nm} ist gegeben durch

$$C_{nm} = \sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k}\int d^3r\,\phi_n^*(r,R)\left(2\left(\vec{\nabla}_{R_k}\phi_m(r,R)\right)\vec{\nabla}_{R_k} + \left(\Delta_{R_k}\phi_m(r,R)\right)\right) \quad .$$

Sie bewirkt, daß die verschiedenen elektronischen Wellenfunktionen miteinander verkoppeln. Das Problem würde also dadurch wesentlich vereinfacht, C_{nm} einfach wegzulassen, und das ist die Essenz der Born-Oppenheimer-Näherung. Die Rechtfertigung dafür wird sich später ergeben. Vorerst vernachlässigen wir also die Summe in (2.121) und erhalten

$$(T_K + \varepsilon_n(R))\,F_n(R) = EF_n(R) \quad . \tag{2.122}$$

Diese Gleichung heißt auch *Born-Oppenheimer-Gleichung*. Sie hat die Form einer einfachen Schrödinger-Gleichung für die Amplituden $F_n(R)$. Dabei ist $\varepsilon_n(R)$ ein *effektives Potential* für die Kerne. Es enthält sowohl die Wechselwirkungsenergie V_{KK} als auch das von den Elektronen hervorgerufene Potential. Das bedeutet, daß sich bei einer Änderung des elektronischen Zustandes auch die Kernwellenfunktion ändert.

Das Weglassen des C_{nm}-Terms in (2.122) bewirkt, daß zu einer bestimmten elektronischen Wellenfunktion (mit Index n) genau *ein* Koeffizient $F_n(R)$ gehört. Deshalb fällt die Summe in (2.118) auf ein Element zusammen. Bezeichnet ν verschiedene Lösungen zu (2.122), so kann man schreiben:

$$\psi_{n\nu}(r,R) = F_{n\nu}(R)\,\phi_n(r,R) \tag{2.123}$$

Zu jeder dieser Lösungen $\psi_{n\nu}$ gehört eine Energie $E_{n\nu}$, die dann den Energie-Eigenwert des Moleküls angibt und nicht mehr von den Kernkoordinaten abhängt. Die letzte Gleichung macht klar, warum die BO-Näherung auch "adiabatisch" genannt wird: Die Gesamt-Wellenfunktion und damit der Energie-Eigenwert folgt einer Veränderung der Kernkoordinaten praktisch verzögerungsfrei, und es werden keine Übergänge zwischen elektronischen Niveaus induziert.

Rotations- und Vibrationsanregungen zweiatomiger Moleküle

Im folgenden wollen wir uns auf die Betrachtung eines zweiatomigen Moleküls beschränken. In diesem Fall lautet T_K

$$T_K = T_A + T_B = -\frac{\hbar^2}{2M_A}\Delta_A - \frac{\hbar^2}{2M_B}\Delta_B \ .$$

Wir führen Schwerpunkts- und Relativkoordinaten ein:

$$\vec{R}_s = \frac{M_A\vec{R}_A + M_B\vec{R}_B}{M_A + M_B}, \quad \vec{\rho} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$$

Dann gilt für die kinetische Energie der Kerne:

$$T_A + T_B = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_\rho - \frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{R_s}$$

Dabei ist $\mu = M_A M_B/(M_A + M_B)$ die reduzierte Masse und $M = M_A + M_B$ die gesamte Kernmasse. Sei weiterhin $\rho = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$. Für die gesuchten $F_{n\nu}$ macht man den Separationsansatz

$$F_{n\nu}(\vec{R}_A, \vec{R}_B) = e^{i\vec{k}\vec{R}_s} F_{n\nu}(\vec{\rho}\,) \ , \tag{2.124}$$

weil sich der Schwerpunkt ja kräftefrei bewegen kann. Die Born-Oppenheimer-Gleichung (2.122) lautet dann

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_\rho + \frac{\hbar^2}{2M}\vec{k}^2 + \varepsilon_n(\rho)\right) F_{n\nu}(\vec{\rho}\,) = E_{n\nu} F_{n\nu}(\vec{\rho}\,) \ . \tag{2.125}$$

Der Eigenwert ε_n kann offensichtlich nur vom Betrag der Differenzkoordinate abhängen. Den mittleren Term in der Klammer kann man ohne Einschränkung weglassen, da er nur eine konstante Energieverschiebung bewirkt. Da man es nun mit einem effektiven Zentralpotential zu tun hat, wird der Laplace-Term zu

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_\rho = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\right) + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu\rho^2} \ , \tag{2.126}$$

und wie immer in dieser Situation ist hier schon der Separationsansatz

$$F_{n\nu}(\vec{\rho}\,) = \frac{\chi(\rho)}{\rho} Y_{lm}(\vartheta, \phi)$$

impliziert. Sei nun ρ_0 ein Kernabstand, für den sich eine stabile Gleichgewichtslage einstellen kann, d. h. $\varepsilon_0(\rho)$ hat bei ρ_0 ein Minimum (wir betrachten den elektronischen Grundzustand):

$$\varepsilon_0(\rho) \approx \varepsilon_0(\rho_0) + \frac{1}{2}\underbrace{(\rho - \rho_0)^2}_{=:r} \underbrace{\left.\frac{\partial^2\varepsilon_0}{\partial\rho^2}\right|_{\rho=\rho_0}}_{=:\varepsilon''} \tag{2.127}$$

Man ersetzt jetzt in (2.126) im Nenner des Winkelanteiles ρ durch ρ_0, da man ja die Situation um die Ruhelage untersuchen will. Die resultierende Gleichung für $\chi(\rho)$ lautet dann

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2}\varepsilon'' r^2\right)\chi_{\nu j}(r) = \left(E_{n=0,\nu} - \varepsilon_0 - \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu\rho_0^2}\right)\chi_{\nu j}(r) \ . \tag{2.128}$$

Hier erkennt man auf der linken Seite den Hamiltonian eines *harmonischen Oszillators,* deshalb ist die Klammer rechts gleich $\hbar\omega(\nu+1/2)$. Damit gilt

$$E_{n=0,\nu} = \varepsilon_0 + \underbrace{\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu\rho_0^2}}_{\text{Rotation}} + \underbrace{\hbar\omega\left(\nu+\frac{1}{2}\right)}_{\text{Vibration}} \quad . \tag{2.129}$$

Die Energie des elektronischen Grundzustandes ε_0 wird also erhöht durch Rotations- und Vibrationsanregungen. Die Oszillatorfrequenz ω ist hier gleich $\sqrt{\varepsilon''/\mu}$.

Im allgemeinen Fall eines mehratomigen, komplizierten Moleküls hat man es mit gekoppelten harmonischen Oszillatoren zu tun, die man durch Transformation auf Normalkoordinaten entkoppeln kann.

Rechfertigung der Näherung $C_{nm} = 0$

Der gesamte Korrekturterm in (2.121) lautet ausgeschrieben

$$\sum_m \sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k} \int d^3r \phi_n^*(r,R) \left(2\left(\vec{\nabla}_{R_k}\phi_m(r,R)\right)\vec{\nabla}_{R_k} + \left(\Delta_{R_k}\phi_m(r,R)\right)\right) F_m(R) \quad .$$

Wir suchen nun nach einer Rechtfertigung dafür, diesen Term einfach weggelassen zu haben. Jeder Summand besteht aus zwei Teilen, dem Term mit der zweiten Ableitung und dem mit den beiden Nablas.

- Es gilt

  $$\frac{\hbar^2}{2M_k}\Delta_{R_k}\phi_m(r,R) \approx \frac{m}{M_k}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{r_i}\phi_m(r,R)\right) ,$$

  weil im Hamiltonian für das Molekül die Kern- und elektronischen Koordinaten fast symmetrisch auftreten (bis auf kleine Faktoren wie Z). In der Klammer steht nun aber die kinetische Energie eines Elektrons, die von der Größenordnung ε_m ist. Also kommt durch den Laplace-Term eine Korrektur der Größenordnung

  $$\frac{m}{M_k}\varepsilon_m$$

  ins Spiel, die man wegen des großen Massenunterschiedes zwischen Kernen und Elektronen getrost vergessen kann: der Term bewirkt nur eine schwache Kopplung verschiedener elektronischer Zustände ϕ_m.

- Der andere Term enthält Anteile der Form

  $$\frac{\hbar^2}{2M_k}\left(\vec{\nabla}_R\phi_m(r,R)\right)\vec{\nabla}_R F_m \quad . \tag{2.130}$$

  Aus den Ausführungen des letzten Abschnittes weiß man, daß die F_m Eigenfunktionen zu einem harmonischen Oszillator sind, zumindest im Radialteil:

  $$F_m \propto e^{-r^2 M_k\omega/2\hbar} \quad \Longrightarrow \quad \left|\vec{\nabla}_{R_k}F_m\right| \propto |r|\frac{M_k\omega}{\hbar}F_m$$

  Daraus folgt

  $$\left(\vec{\nabla}_{R_k}\phi_m\right)\left(\vec{\nabla}_{R_k}F_m\right) \approx \frac{1}{|r|}\phi_m|\vec{\nabla}_{R_k}F_m| \propto \frac{\hbar M_k\omega}{\hbar^2}\phi_m F_m ,$$

  wobei r die kleine Auslenkung aus der Ruhelage der Kerne und ω eine typische Vibrationsfrequenz bedeuten. Die Terme (2.130) sind also von der Größenordnung $\hbar\omega$, und diese Energie ist um den Faktor $\sqrt{m/M_k}$ kleiner als der Abstand elektronischer Niveaus ε_n (siehe Abschnitt 2.4 auf Seite 35). Also ist auch diese Korrektur in niedrigster Ordnung in $\sqrt{m/M_k}$ vernachlässigbar und unsere Näherung ist gerechtfertigt. Damit erfährt unsere Vorgehensweise bei der Berechnung der Energieniveaus verschiedener Moleküle ihre Berechtigung.

Zur Berechnung der Energie-Eigenwerte eines Moleküls stellt man also zuerst eine Bestimmungsgleichung für die elektronischen Niveaus bei festen Kernpostitonen auf. In dem von den Elektronen hervorgerufenen Potential bewegen sich dann die Kerne. Ein Molekül kann dann stabil existieren, wenn das elektronische Potential $\varepsilon_n(R)$ ein Minimum enthält, das ausgeprägt genug ist, um die Kerne zusammenzuhalten.

2.8 Hartree-Fock-Verfahren

In diesem Abschnitt soll eine Möglichkeit zur Behandlung von Mehrteilchensystemen dargestellt werden. Wir betrachten ein System von N ununterscheidbaren Fermionen, die über permutationssymmetrische Potentiale $V_{ij} = V_{ji}$ wechselwirken. Der Hamiltonian lautet

$$H = \sum_{i=1}^{N} H_i^0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N} V_{ij} \,, \tag{2.131}$$

wobei beispielsweise bei einem Mehrelektronen-Atom

$$H_i^0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V(\vec{r}_i), \quad V(\vec{r}_i) = -\frac{Ze^2}{r_i} \quad \text{und} \quad V_{ij} = \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

gelten könnte. Der erste Term im Hamiltonian beschreibt also die Physik der *einzelnen Teilchen,* der zweite die Wechselwirkung zwischen ihnen. Wir vernachlässigen abgesehen vom Pauli-Prinzip jegliche Spin-Wechselwirkungen. Zu lösen ist die Schrödinger-Gleichung $H\psi = E\psi$. Im Hinblick auf die Vorgehensweise beim Heliumatom wird man einen *Variationsansatz* für die Wellenfunktion versuchen, indem man Produktzustände wählt, etwa so:

$$\psi(\vec{r}_1, s_1, \ldots, \vec{r}_N, s_N) \sim \prod_i \phi_i(\vec{r}_i, s_i) \tag{2.132}$$

Die ϕ_i könnten beispielsweise atomare Wellenfunktionen sein. Allerdings sollte, da man es mit Fermionen zu tun hat, der Ansatz schon *antisymmetrisch* sein. Den Fall eines Systems aus N ununterscheidbaren Fermionen haben wir bereits in Abschnitt 2.2.1 behandelt. Wir kombinieren also die ϕ_i zu einer Slater-Determinante:

$$\psi(1\ldots N) := \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \cdots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \tag{2.133}$$

Das Argument in Klammern bezeichnet jeweils ein Paar aus einer Orts- und einer Spinkoordinate, wie in den Faktoren von (2.132). Die einzelnen ϕ_i bilden ein VONS und der Produktzustand ist normiert.

Wir wenden nun wieder die bekannte Variationsmethode an. Der Erwartungswert

$$E = \langle \psi \,|\, H \,|\, \psi \rangle$$

soll minimal werden. Nun ist mit den eingesetzen Produktzuständen aus (2.133)

$$E = \frac{1}{N!} \int \cdots \int \left(\sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\pi_{\mathcal{P}}} \mathcal{P} \prod_{i=1}^{N} \phi_i(i)^* \right) H \left(\sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\pi_{\mathcal{P}}} \mathcal{P} \prod_{i=1}^{N} \phi_i(i) \right) d\tau_1 \cdots d\tau_N \,. \tag{2.134}$$

Die Integrationen enthalten dabei auch eine Summation über den Spinanteil. Für die Determinante wurde in (2.134) eine Summenschreibweise gewählt. Der Operator $\mathcal{P}$ bewirkt dabei eine Permutation der *Argumente* der einzelnen Wellenfunktionen. Die Summation über $\mathcal{P}$ besagt, daß alle möglichen Permutationen (das sind $N!$ Stück) addiert werden sollen, also

$$\sum_{\mathcal{P}} \mathcal{P}\left(\phi_1(1)\cdots\phi_N(N)\right) = \underbrace{\begin{array}{l} \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\cdots\phi_N(N) + \phi_1(2)\phi_2(1)\phi_3(3)\cdots\phi_N(N) + \\ \quad + \phi_1(1)\phi_2(3)\phi_3(2)\cdots\phi_N(N) + \cdots \end{array}}_{N!\text{ Summanden}} \,.$$

Die Zahl $\pi_{\mathcal{P}}$ gibt wie früher die Zahl der Permutationen an, aus denen $\mathcal{P}$ aufgebaut ist. Der Einfachheit halber beschränken wir uns zunächst auf den Fall $N = 2$ und betrachten nur den Wechselwirkungsterm des Hamiltonian. Dann ist

$$\frac{1}{2} \iint \left(\phi_1(1)^*\phi_2(2)^* - \phi_1(2)^*\phi_2(1)^*\right) \frac{1}{2} \left(V_{12} + V_{21}\right) \left(\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)\right) d\tau_1 d\tau_2 \tag{2.135}$$

wegen $V_{12} = V_{21}$ gleich

$$\int\int \left(|\phi_1(1)|^2 V_{12} |\phi_2(2)|^2 - \phi_1(2)^* \phi_2(1)^* V_{12} \phi_1(1) \phi_2(2) \right) d\tau_1 d\tau_2 \ . \tag{2.136}$$

Hier wurde verwendet, daß man in einem Doppelintegral jederzeit die beiden Ortsargumente vertauschen kann, ohne daß sich der Wert des Integrals ändert. Von den vier Termen in (2.135) sind deshalb je zwei gleich. In den beiden Summanden unter dem Integral in (2.136) erkennt man Coulomb- und Austauschterm wieder.

Um dies auf beliebige N zu verallgemeinern, muß man folgendes in Betracht ziehen:

- Der Permutationsoperator $\mathcal{P}$ vertauscht mit H.
- Für $\mathcal{A} = \sum_i (-1)^{\pi_\mathcal{P}} \mathcal{P}$ gilt $\mathcal{A}^2 = N! \mathcal{A}$.
- $\mathcal{P}$ ist hermitesch.

Deswegen kann man den Erwartungswert (2.134) umschreiben:

$$E = \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\pi_\mathcal{P}} \int \cdots \int \left(\prod_{i=1}^{N} \phi_i(i)^* \right) \left(\sum_{i=1}^{N} H_i^0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N} V_{ij} \right) \mathcal{P} \left(\prod_{i=1}^{N} \phi_i(i) \right) d\tau_1 \cdots d\tau_N \tag{2.137}$$

Wir behandeln die beiden auftretenden Terme getrennt. In dem Teil, in dem H_i^0 vorkommt, fällt offenbar wegen der Orthogonalität der Einzelzustände die Summe über alle Permutationen auf ein einziges Element zusammen, nämlich das für $\mathcal{P} = \mathbf{1}$. Der Erwartungswert des Einteilchen-Hamiltonian ist also

$$\left\langle \psi \,\middle|\, \sum_{i=1}^{N} H_i^0 \,\middle|\, \psi \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} \int \cdots \int \left(\prod_{i=1}^{N} \phi_i(i)^* \right) H_i^0 \left(\prod_{i=1}^{N} \phi_i(i) \right) d\tau_1 \cdots d\tau_N = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \phi_i \,\middle|\, H^0 \,\middle|\, \phi_i \right\rangle \ . \tag{2.138}$$

Für den Wechselwirkungsterm bleiben von der Summe über die Permutationen *zwei* Terme übrig, einer für $\mathcal{P} = \mathbf{1}$ und einer für $\mathcal{P} = P_{ij}$, d. h. es gilt

$$\left\langle \psi \,\middle|\, \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N} V_{ij} \,\middle|\, \psi \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N} \int \cdots \int \left(\prod_{i=1}^{N} \phi_i(i)^* \right) V_{ij} \cdot (1 - P_{ij}) \left(\prod_{i=1}^{N} \phi_i(i) \right) d\tau_1 \cdots d\tau_N \ . \tag{2.139}$$

Der Operator P_{ij} bezeichnet dabei die einfache Vertauschung des j-ten mit dem i-ten Teilchen (also die Transposition), deswegen bekommt der Term ein Minuszeichen. Da V_{ij} nur zwischen den Teilchen bei $\vec{r}_i$ und $\vec{r}_j$ vermittelt, kann man den letzten Ausdruck als Summe von *Zweiteilchen*-Erwartungswerten schreiben:

$$\left\langle \psi \,\middle|\, \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N} V_{ij} \,\middle|\, \psi \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N} \left(\left\langle \phi_i(1)\phi_j(2) \,\middle|\, V_{ij} \,\middle|\, \phi_i(1)\phi_j(2) \right\rangle - \left\langle \phi_i(1)\phi_j(2) \,\middle|\, V_{ij} \,\middle|\, \phi_i(2)\phi_j(1) \right\rangle \right) \tag{2.140}$$

Es wird ja bei der Bildung des Erwartungswertes sowieso über den gesamten Raum integriert, also genügt es, sich auf irgend zwei Koordinaten (1) und (2) zu beschränken. In (2.140) tauchen wieder ein *direkter Term* und ein *Austauschterm* auf.

Der Erwartungswert der Energie für den antisymmetrisierten Produktzustand ist also

$$\left\langle \psi \,\middle|\, H \,\middle|\, \psi \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \phi_i \,\middle|\, H^0 \,\middle|\, \phi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N} \left(\left\langle \phi_i(1)\phi_j(2) \,\middle|\, V_{ij} \,\middle|\, \phi_i(1)\phi_j(2) \right\rangle - \left\langle \phi_i(1)\phi_j(2) \,\middle|\, V_{ij} \,\middle|\, \phi_i(2)\phi_j(1) \right\rangle \right) \ . \tag{2.141}$$

Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen

Das war aber bisher nur die halbe Miete. Es bleibt durch Variationsrechnung noch die Gesamtenergie E zu minimieren. Wir wollen also E nach den Einzel-Wellenfunktionen variieren und stationär machen, und zwar unter den *Nebenbedingungen*

$$\left\langle \phi_i \,\middle|\, \phi_i \right\rangle = 1 \quad \forall i \ .$$

Die Bestimmungsgleichung lautet dann

$$\delta E[\{\phi_i\},\{\varepsilon_i\}] = \delta\left\{E - \sum_i \varepsilon_i \left(\int |\phi_i(\vec{r})|^2 \, d^3r - 1\right)\right\} = 0\,, \tag{2.142}$$

wobei die ε_i die *Lagrange-Multiplikatoren* sind. Variation von (2.142) nach diesen ε führt wie gewohnt wieder auf die Nebenbedingungen. Um nach den ϕ_i zu variieren, muß man eine *Funktionalableitung* bilden. Wir variieren statt nach ϕ_i nach ϕ_i^*, da die ϕ_i^* in allen auftretenden Integralen einfach als Faktoren im Integranden stehen (ohne lästige Laplace-Operatoren oder ähnliches), außerdem bekommt man so sofort eine Gleichung für die ϕ_i. Dann kann man so tun, als sei die Funktionalableitung eine "ganz normale" Ableitung und ersetzt in allen Integranden die ϕ_i^* durch $\delta\phi_i^*$. Beispielsweise ist

$$\delta \int |\phi_i(\vec{r})|^2 \, d^3r = \int \phi_i(\vec{r}) \, \delta\phi_i^*(\vec{r}) \, d^3r \ .$$

Die resultierende Gleichung muß für alle $\delta\phi_i^*$ gelten, also fallen alle Integrationen über τ_1 unter den Tisch. Gleichung (2.142) wird dann zu

$$H_i^0\phi_i(1) + \sum_j \int \phi_j(2)^* V_{12} \left(\phi_i(1)\phi_j(2) - \phi_i(2)\phi_j(1)\right) d\tau_2 = \varepsilon_i\phi_i(1) \ . \tag{2.143}$$

Die Gleichungen (2.143) heißen *Hartree-Fock-Gleichungen.* Das Problem mit ihnen ist, daß die ϕ_i, die bestimmt werden sollen, nicht allein auf einer Seite stehen, sondern auch noch unter den Coulomb- und Austauschintegralen. Es handelt sich also um *Integro-Differentialgleichungen.* Sie können unter Zugrundelegung eines sinnvollen Ansatzes für die ϕ_i iterativ gelöst werden [15]. Eine weitere, elegante Methode zu ihrer Herleitung wird in Abschnitt 5.3 vorgestellt werden.

In gröbster Näherung nimmt man die Coulomb- und Austauschwechselwirkung nicht mit, sondern füllt atomare Niveaus gemäß $H^0\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$ auf. Läßt man nur die Austauschterme weg, so gelangt man zu den *Hartree-Gleichungen.*

Kapitel 3

Zeitabhängige Phänomene

Schrödinger-Bild — Heisenberg-Bild — Wechselwirkungsbild — Bewegungsgleichungen für Operatoren — Lösung von Operatorgleichungen — Lösung für den Zeitentwicklungsoperator — Zeitordnungsoperator — zeitabhängige Störungstheorie — Übergangsraten — Goldene Regel — zeitabhängige Störungsrechnung höherer Ordnungen — Streutheorie — Lippmann-Schwinger-Gleichung — Greensche Funktion — Streuamplitude — Bornsche Reihe — Streuquerschnitte — Streuung identischer Teilchen

3.1 Schrödinger-Bild, Heisenberg-Bild, Wechselwirkungsbild

3.1.1 Übergang zur Heisenbergschen Bewegungsgleichung

In diesem Abschitt wird der Übergang von der Schrödinger-Gleichung zur *Heisenbergschen Bewegungsgleichung für Operatoren* vollzogen, die eine alternative Formulierung der Quantenmechanik darstellt. Wie sich jedoch zeigen wird, hängen die beiden Bilder lediglich über eine unitäre Transformation zusammen. Die SG lautet

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\,\phi_S(t)\right\rangle = H\left|\,\phi_S(t)\right\rangle, \tag{3.1}$$

mit $H = H(X_{op}, P_{op}) = P_{op}^2/2m + V(X_{op})$. Der Index '$S$' deutet an, daß $\left|\,\phi_S(t)\right\rangle$ Lösung der Schrödinger-Gleichung ist und alle Zeitabhängigkeiten trägt. Die Struktur des Hamiltonian macht klar, daß wir zunächst ein *zeitunabhängiges Potential* betrachten, so daß also H keine explizite Zeitabhängigkeit trägt. Löst man (3.1) mit der Anfangsbedingung

$$\left|\,\phi_S(t)\right\rangle\Big|_{t=0} = \left|\,\phi(0)\right\rangle,$$

so bekommt man die Lösung für alle Zeiten mittels

$$\left|\,\phi_S(t)\right\rangle = e^{-iHt/\hbar}\left|\,\phi(0)\right\rangle, \tag{3.2}$$

falls *H nicht explizit zeitabhängig ist* (daß $\left|\,\phi(0)\right\rangle$ keinen Index 'S' benötigt, wird bald klar werden). Das sieht man ein durch

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\,\phi_S(t)\right\rangle \overset{(3.2)}{=} i\hbar\left(\frac{-i}{\hbar}\right)He^{-iHt/\hbar}\left|\,\phi(0)\right\rangle = H\left|\,\phi_S(t)\right\rangle\ .$$

In Ortsdarstellung (eindimensional) sieht das so aus:

$$\begin{aligned}
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\overbrace{\left\langle x\,\middle|\,\phi_S(t)\right\rangle}^{\psi(x,t)} &= \left\langle x\,\middle|\,H(X_{op},P_{op})\,\middle|\,\phi_S(t)\right\rangle = \left\langle x\,\middle|\,H(X_{op},P_{op})e^{-iHt/\hbar}\,\middle|\,\phi(0)\right\rangle = \\
&= \sum_{x',x''}\underbrace{\left\langle x\,\middle|\,H(X_{op},P_{op})\,\middle|\,x'\right\rangle}_{H(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x},x)\delta(x-x')}\underbrace{\left\langle x'\,\middle|\,e^{-iHt/\hbar}\,\middle|\,x''\right\rangle}_{\exp(-iHt/\hbar)\delta(x'-x'')}\left\langle x''\,\middle|\,\phi(0)\right\rangle = He^{-iHt/\hbar}\left\langle x\,\middle|\,\phi(0)\right\rangle = \\
&= H\psi(x,t)
\end{aligned}$$

Ab der zweiten Zeile dieser Umformung ist H als Funktion der Ortsdarstellungen von P_{op} und X_{op} zu verstehen, wie es unter der ersten Klammer angedeutet ist.

Der erste Schritt beim Übergang zum Heisenberg-Bild besteht darin, die *Erwartungswerte* eines Operators als das einzig physikalisch Relevante anzusehen. Gegeben sei ein Operator $A_{op}(X_{op}, P_{op}, t)$. Sein Erwartungswert bezüglich eines Zustandes $\left|\,\phi_S(t)\right\rangle$ ist

$$\langle A_{op}\rangle(t) = \left\langle \phi_S(t) \,\middle|\, A_{op} \,\middle|\, \phi_S(t)\right\rangle \ .$$

Diese Größe ist zeitabhängig, und das hat zwei Gründe: die Zeitabhängigkeit von A_{op} und die von $\left|\,\phi_S(t)\right\rangle$. Nun ist

$$\left\langle \phi_S(t) \,\middle|\, A_{op} \,\middle|\, \phi_S(t)\right\rangle = \left\langle \phi(0) \,\middle|\, \left(e^{-iHt/\hbar}\right)^{\dagger} A_{op} e^{-iHt/\hbar} \,\middle|\, \phi(0)\right\rangle = \left\langle \phi(0) \,\middle|\, \underbrace{e^{iHt/\hbar} A_{op} e^{-iHt/\hbar}}_{=:(A_{op})_H} \,\middle|\, \phi(0)\right\rangle \ .$$

Die Zeitabhängigkeit des Erwartungswertes kann also vollständig in den Operator $(A_{op})_H$ übernommen werden. Hier vollzieht sich der Übergang zur Heisenbergschen Quantenmechanik. Wir definieren den *Operator im Heisenberg-Bild*

$$(A_{op})_H := e^{iHt/\hbar}\,(A_{op})_S\, e^{-iHt/\hbar} \ . \tag{3.3}$$

Der Operator $(A_{op})_S$ ist hierbei der alte *Schrödinger-Operator* A_{op} — man sagt "der Operator im Schrödinger-Bild". Der Hamiltonian bildet hier einen besonders einfachen Sonderfall, da er ja mit sich selbst vertauscht:

$$H_H = e^{iHt/\hbar} H_S e^{-iHt/\hbar} = e^{iHt/\hbar} e^{-iHt/\hbar} H_S = H_S$$

Nach Definition des Heisenberg-Operators gilt stets

$$\langle A_{op}\rangle(t) = \left\langle \phi_S(t) \,\middle|\, (A_{op})_S \,\middle|\, \phi_S(t)\right\rangle = \left\langle \phi(0) \,\middle|\, (A_{op})_H \,\middle|\, \phi(0)\right\rangle \ .$$

Welchem Gesetz gehorcht aber nun die Zeitentwicklung eines Heisenberg-Operators? Dazu bildet man einfach seine Zeitableitung. Es ist

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}A_H(t) &= \frac{d}{dt}\left(e^{iHt/\hbar} A_S e^{-iHt/\hbar}\right) = \\
&= e^{iHt/\hbar}\left(\frac{\partial A_S}{\partial t}\right) e^{-iHt/\hbar} + \frac{i}{\hbar} H e^{iHt/\hbar} A_S e^{-iHt/\hbar} - \frac{i}{\hbar} e^{iHt/\hbar} A_S H e^{-iHt/\hbar} = \\
&= \left(\frac{\partial A_S}{\partial t}\right)_H + \frac{i}{\hbar}\left[H, A_H\right] \ .
\end{aligned}$$

Das ist die sogenannte *Heisenbergsche Bewegungsgleichung* für Operatoren:

$$\frac{dA_H}{dt} = \left(\frac{\partial A_S}{\partial t}\right)_H + \frac{1}{i\hbar}\left[A_H, H\right] \tag{3.4}$$

Aus Gründen der Übereinstimmung mit der üblichen Literatur wurde hier die Ableitung des Heisenberg-Operators als totale und die des Schrödinger-Operators als partielle Ableitung geschrieben. Eigentlich ist es völlig egal, ob die Ableitungen total oder partiell sind, weil in der QM das Konzept einer Trajektorie sinnlos ist. Siehe dazu auch die Fußnote auf Seite 96.

Gleichung (3.4) ähnelt der klassischen Bewegungsgleichung

$$\frac{d}{dt}F(q,p,t) = \frac{\partial}{\partial t}F + \left\{F, H\right\} \ ,$$

wobei $\{\ ,\ \}$ die Poisson-Klammer ist, mit

$$\left\{u, v\right\} = \sum_k \left(\frac{\partial u}{\partial q_k}\frac{\partial v}{\partial p_k} - \frac{\partial u}{\partial p_k}\frac{\partial v}{\partial q_k}\right) \ .$$

Das verleitet zu der Annahme, daß in der QM die Rolle der klassischen Poisson-Klammer vom Kommutator dividiert durch $i\hbar$ übernommen wird. In vielen Fällen kann so die *Quantisierung* eines klassischen Systems durchgeführt werden, wobei allerdings zu beachten ist, daß in der QM bestimmte Operatoren nicht wie in der klassischen Mechanik einfach kommutieren. Falls bei der Quantisierung Zweifel auftauchen, wie mit solchen Observablen zu verfahren ist, nimmt man den Mittelwert aus allen möglichen Anordnungen der Operatoren. Aus dem klassischen Ausdruck AB wird dann beispielsweise $(AB+BA)/2$ [22, Kap. 24].

Wenn der Schrödinger-Operator A_S nicht explizit von der Zeit abhängt, ist also die mit ihm verknüpfte Observable laut (3.4) dann eine Erhaltungsgröße, wenn sie mit H vertauscht.

Da der Operator $e^{iHt/\hbar}$ unitär ist, wird der Übergang vom Schrödinger- zum Heisenberg-Bild durch eine unitäre Transformation vermittelt. Bekanntlich ändern unitäre Transformationen von Operatoren und Zustandsvektoren nichts am Erwartungswert:

$$\left\langle \phi(t) \,\middle|\, A_S \,\middle|\, \phi(t) \right\rangle = \left(\left\langle \phi(t) \,\middle|\, U \right) \left(U^\dagger A_S U \right) \left(U^\dagger \,\middle|\, \phi(t) \right\rangle \right) = \left\langle \phi(0) \,\middle|\, A_H \,\middle|\, \phi(0) \right\rangle$$

Der Operator U heißt *Zeitentwicklungsoperator* und ist in unserem Fall gleich $U(t) = e^{-iHt/\hbar}$. Da nur Erwartungswerte physikalische Relevanz bei Messungen am System haben, ist damit die Gleichwertigkeit beider Darstellungen gezeigt. Um im folgenden die Systematik zu wahren, wird der Zustandsvektor im Schrödinger-Bild mit $\left| \phi_S \right\rangle$ und im Heisenberg-Bild mit $\left| \phi_H \right\rangle$ bezeichnet. Offensichtlich gilt dann

$$\left| \phi_S(t=0) \right\rangle = \left| \phi(0) \right\rangle = \left| \phi_H \right\rangle , \quad \text{da} \quad \left| \phi_S \right\rangle = U \left| \phi_H \right\rangle \ .$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ stimmen also beide Bilder überein. Im Heisenberg-Bild gibt es keine Schrödinger-Gleichung für den Zustand, denn dieser entwickelt sich ja nicht mit der Zeit. Vom Standpunkt des Heisenberg-Bildes aus ist die SG trivial, sie ergibt sich automatisch, wenn man die Zeitabhängigkeit auf die Zustandsvektoren "schiebt".

Die Lösung (3.2) für die Schrödinger-Gleichung ist nicht mehr korrekt, falls H_S explizit von t abhängt. Die Frage ist, welcher Gleichung dann der Zeitentwicklungsoperator U genügt. Die Schrödinger-Gleichung lautet nun

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left| \phi_S \right\rangle = H_S(t) \left| \phi_S \right\rangle \ . \tag{3.5}$$

Die Definition des Zeitentwicklungsoperators ist, wenn man von einem beliebigen Anfangszeitpunkt t_0 ausgeht,

$$\left| \phi_S(t) \right\rangle = U(t, t_0) \left| \phi_S(t_0) \right\rangle \ .$$

Außerdem muß er wegen der notwendigen Erhaltung der Normierung eines Zustandes mit der Zeit,

$$\left\langle \phi_S(t) \,\middle|\, \phi_S(t) \right\rangle \stackrel{!}{=} \left\langle \phi_S(t_0) \,\middle|\, \phi_S(t_0) \right\rangle ,$$

unitär sein. Wenn man U einsetzt, lautet (3.5)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) \left| \phi_S(t_0) \right\rangle = H_S(t) U(t, t_0) \left| \phi_S(t_0) \right\rangle ,$$

und $\left| \phi_S(t_0) \right\rangle$ ist genau dann eine Lösung dieser Gleichung, wenn U die Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = H_S(t) U(t, t_0) \quad \text{mit} \quad U(t_0, t_0) \stackrel{!}{=} \mathbf{1} \tag{3.6}$$

erfüllt. Falls H_S zeitunabhängig ist, wird $U(t) = e^{-iHt/\hbar}$, wie oben bereits abgeleitet (im folgenden setzen wir o. E. $t_0 = 0$). An der Heisenbergschen Bewegungsgleichung (3.4) ändert sich nichts (wie später gezeigt wird, vertauscht U mit H), auch wenn H von t abhängt. Der Heisenberg-Operator A_H lautet dann

$$A_H = U^\dagger A_S U \ .$$

Zu beachten ist, daß die einem zeitabhängigen H zugeordnete Observable keine Erhaltungsgröße mehr ist, denn laut (3.4) ist dann

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} \neq 0 \ .$$

Das bedeutet, daß in so einem System die Energie nicht erhalten sein kann.

3.1.2 Das Wechselwirkungsbild (Dirac-Darstellung)

Im Dirac-Bild behandelt man den Hamiltonian als separiert in einen zeitunabhängigen und einen zeitabhängigen Teil:

$$H = H_0 + V(t)$$

Außerdem definiert man einen Zeitentwicklungsoperator, der sich nur auf H_0 bezieht:

$$U_0 := e^{-iH_0 t/\hbar} \tag{3.7}$$

Wir bezeichnen weiterhin mit U_H den "normalen" Heisenberg-Zeitentwicklungsoperator, der (3.6) gehorcht. Für den Erwartungswert eines Operators A gilt dann

$$\left\langle \phi_S(t) \,\middle|\, A \,\middle|\, \phi_S(t) \right\rangle = \left\langle \phi_S(t) \,\middle|\, U_0 \underbrace{U_0^\dagger A U_0}_{=:A_W} U_0^\dagger \,\middle|\, \phi_S(t) \right\rangle = \left\langle \phi_W(t) \,\middle|\, A_W \,\middle|\, \phi_W(t) \right\rangle ,$$

wobei A_W und $\left|\, \phi_W \right\rangle$ Operator und Zustandsvektor im *Wechselwirkungsbild* heißen. Sie sind im allgemeinen beide zeitabhängig. Die Dynamik ist also im Dirac-Bild *verteilt* auf Wellenfunktion und Operatoren, wobei die Wellenfunktion die Zeitabhängigkeit der "Störung" $V(t)$ trägt und der Operator den Rest übernimmt (mit $V = 0$ geht das Dirac-Bild ins Heisenberg-Bild über). Die Zeitentwicklung des Zustandes wird von einer Art Schrödinger-Gleichung bestimmt:

$$\begin{aligned}
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\, \phi_W \right\rangle &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(e^{iH_0 t/\hbar}\left|\, \phi_S \right\rangle\right) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(e^{iH_0 t/\hbar}U_H\left|\, \phi_S(0) \right\rangle\right) = \\
&= \left(-H_0 e^{iH_0 t/\hbar}U_H + e^{iH_0 t/\hbar}\left(i\hbar\frac{\partial U_H}{\partial t}\right)\right)\left|\, \phi_S(0) \right\rangle = \\
&= \left(-H_0 e^{iH_0 t/\hbar}U_H + e^{iH_0 t/\hbar}\left(H_0 + V(t)\right)U_H\right)\left|\, \phi_S(0) \right\rangle = \\
&= \left(e^{iH_0 t/\hbar}V(t)U_H\right)\left|\, \phi_S(0) \right\rangle = \left(e^{iH_0 t/\hbar}V(t)\right)\left|\, \phi_S \right\rangle = \\
&= \left(e^{iH_0 t/\hbar}V(t)e^{-iH_0 t/\hbar}\right)\left|\, \phi_W \right\rangle
\end{aligned}$$

Damit gilt also

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\, \phi_W \right\rangle = V_W(t)\left|\, \phi_W \right\rangle \quad \text{mit} \quad V_W(t) = e^{iH_0 t/\hbar}V(t)e^{-iH_0 t/\hbar} \ . \tag{3.8}$$

Analog zum Heisenberg-Bild läßt sich zeigen, daß es für Operatoren im Wechselwirkungsbild ebenfalls eine Bewegungsgleichung gibt:

$$\frac{dA_W}{dt} = \left(\frac{\partial A_S}{\partial t}\right)_W + \frac{i}{\hbar}\left[H_0, A_W\right] \tag{3.9}$$

Der Index 'W' bedeutet wieder die Transformation ins Wechselwirkungsbild mittels des unitären Operators U_0. Ein Vergleich zeigt, daß alle drei beschriebenen Bilder zum Zeitpunkt $t = 0$ übereinstimmen, d. h. es gilt

$$A_W(t=0) = A_H(t=0) = A_S(t=0) \ , \tag{3.10}$$

genauso wie

$$\left|\, \phi_W(t=0) \right\rangle = \left|\, \phi_S(t=0) \right\rangle = \left|\, \phi_H \right\rangle \ . \tag{3.11}$$

3.2 Lösung von Operatorgleichungen

Die im vorigen Abschnitt aufgestellten Operatorgleichungen wie (3.4) und (3.6) sollen nun anhand von Beispielen bzw. allgemein gelöst werden.

3.2.1 Harmonischer Oszillator

Wir arbeiten im Heisenberg-Bild und sparen uns den Index 'H' an den Operatoren. Der Hamiltonian lautet

$$H = \frac{P_{op}^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 X_{op}^2 \ ,$$

und damit ist die Heisenbergsche Bewegungsgleichung (3.4) für den Ortsoperator X_{op}

$$\frac{dX_{op}}{dt} = \frac{i}{\hbar}\left[H, X_{op}\right] = \frac{i}{\hbar}\frac{1}{2m}\frac{2\hbar}{i}P_{op} = \frac{P_{op}}{m} \ , \tag{3.12}$$

da $\left[X_{op}, P_{op}\right] = i\hbar$. Für den Impulsoperator P_{op} gilt dann entsprechend

$$\frac{dP_{op}}{dt} = \frac{i}{\hbar}\left[H, P_{op}\right] = -\omega^2 m X_{op} \quad . \tag{3.13}$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt sofort

$$\frac{d^2 X_{op}}{dt^2} + \omega^2 X_{op} = 0 \,, \tag{3.14}$$

und die Lösung dieser Gleichung ist bekannt. Sie lautet

$$X_{op}(t) = X_{op}(0)\cos(\omega t) + \frac{P_{op}(0)}{m\omega}\sin(\omega t) \quad . \tag{3.15}$$

Der Erwartungswert von $X_{op}(t)$ bezüglich eines Zustandes $\left|\,\psi\right\rangle$ ergibt sich dann zu

$$\langle X_{op}\rangle = \left\langle \psi(0)\,\middle|\, X_{op}(t)\,\middle|\,\psi(0)\right\rangle = \int \psi^*(x,t=0)\left(x\cos(\omega t) + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\frac{\sin(\omega t)}{m\omega}\right)\psi(x,t=0)\,dx \quad .$$

Im Prinzip hat man also (3.10) ausgenutzt, um bei der Berechnung des Erwartungswertes das Korrespondenzprinzip einsetzen zu können, denn glücklicherweise entsprechen die Anfangswerte der Heisenberg-Operatoren in (3.15) bei $t = 0$ genau den bekannten Schrödinger-Operatoren. Im Schrödinger-Bild wäre das Ergebnis für den Erwartungswert $\langle X_{op}\rangle = \int \psi(x,t)^* x \psi(x,t)\,dx$ gewesen, man hätte also, bevor man zu einer Aussage gelangt wäre, erst noch die Schrödinger-Gleichung lösen müssen.

3.2.2 Lösung der Gleichung für den Zeitentwicklungsoperator

Zu lösen ist Gleichung (3.6), die man zunächst in eine *Integralgleichung* umformt:

$$U(t) = \mathbf{1} - \frac{i}{\hbar}\int_0^t H(t')U(t')\,dt' \tag{3.16}$$

Diese Gleichung ist vollkommen analog zu (3.6), wie man durch Einsetzen bestätigt. Man könnte nun prinzipiell für $U(t')$ im Integranden wieder die ganze rechte Seite einsetzen, was zu einer unendlichen Reihe führt. Um das Verfahren zu systematisieren, führt man die sogenannte *Neumannsche Reihe* ein. Dazu nimmt man an, daß sich $U(t)$ als Reihe in Potenzen von H schreiben läßt:

$$U(t) = \sum_{n=0}^{\infty} U_n(t) \quad \text{mit} \quad U_n(t) \propto H^n \tag{3.17}$$

Eingesetzt in (3.6) ergibt das

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\sum_{n=0}^{\infty} U_n(t) = H\sum_{n=0}^{\infty} U_n(t) \quad .$$

Durch Vergleich gleicher Potenzen von H auf beiden Seiten koppelt man jeweils ein U_n mit U_{n-1} und erhält ein System gekoppelter Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U_0(t) &= 0 \\ i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U_1(t) &= H(t)U_0(t) \\ &\vdots \\ \Rightarrow \quad i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U_n(t) &= H(t)U_{n-1}(t) \end{aligned} \tag{3.18}$$

Da $U(t=0)=\mathbf{1}$, gilt $U_0(t)=\mathbf{1}$. Außerdem ist deswegen $U_n(t=0)=0\;\forall\, n>0$. Die Lösungen von (3.18) bekommt man sukzessive durch

$$\begin{aligned} U_n(t) &= \frac{1}{i\hbar}\int_0^t dt' H(t')U_{n-1}(t') = \frac{1}{(i\hbar)^2}\int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' H(t')H(t'')U_{n-2}(t'') = \ldots = \\ &= \frac{1}{(i\hbar)^n}\int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \cdots \int_0^{t^{(n-1)}} dt^{(n)} H(t')H(t'')\cdots H(t^{(n)}) \quad . \end{aligned}$$

Man beachte, daß die Zeitargumente im Integranden *geordnet* sind, d. h. die "früheren" Zeiten stehen rechts und die "späteren" links. Anders gesagt, das H zur frühesten Zeit ($t^{(n)}$) steht am weitesten rechts, wirkt also zuerst auf einen gedachten Zustand (ein zeitabhängiger Hamiltonian zu einer bestimmten Zeit t kommutiert im allgemeinen nicht mit sich selbst zu einem anderen Zeitpunkt t'). Um die lästige Ordnung der Integrationen aufzuheben, greift man zu einer kompakten Notation. Zunächst kann man schreiben:

$$U_n(t) = \frac{1}{(i\hbar)^n}\int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \cdots \int_0^{t^{(n-1)}} dt^{(n)} \overbrace{\Theta(t'-t'')\Theta(t''-t''')\cdots\Theta(t^{(n-1)}-t^{(n)})}^{(n-1)\text{ Faktoren}} \overbrace{H(t')H(t'')\cdots H(t^{(n)})}^{n\text{ Faktoren}}$$

Durch Umbenennung der Zeitvariablen läßt sich leicht zeigen, daß dieser Ausdruck invariant gegen Vertauschung von $t^{(i)}$ mit $t^{(j)}$ ist, mit beliebigen i und j. Die Stufenfunktionen allein sorgen nun also für die Zeitordnung im Integranden. Deswegen definiert man den *Dysonschen Zeitordnungsoperator* $\mathcal{T}$ durch

$$\mathcal{T}\left(A(t)B(t')\right) := \begin{cases} A(t)B(t') & ; \quad t \geq t' \\ B(t')A(t) & ; \quad t < t' \end{cases}$$

und schreibt

$$U_n(t) = \frac{1}{(i\hbar)^n}\frac{1}{n!}\mathcal{T}\int_0^t dt' \int_0^t dt'' \cdots \int_0^t dt^{(n)} H(t')H(t'')\cdots H(t^{(n)}) = \frac{1}{(i\hbar)^n}\frac{1}{n!}\mathcal{T}\left(\int_0^t H(t')\,dt'\right)^n \quad . \tag{3.19}$$

Der Faktor $1/n!$ kommt durch die $n!$ Möglichkeiten, die n Zeitargumente im Integranden anzuordnen. Um U zu bekommen, muß man noch die Reihe (3.17) aufsummieren:

$$\begin{aligned} U(t) &= \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(i\hbar)^n}\frac{1}{n!}\mathcal{T}\left(\int_0^t H(t')\,dt'\right)^n = \mathcal{T}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(i\hbar)^n}\frac{1}{n!}\left(\int_0^t H(t')\,dt'\right)^n = \\ &= \mathcal{T}\exp\left(\frac{1}{(i\hbar)}\int_0^t H(t')\,dt'\right) \\ &\Longrightarrow \quad U(t) = \mathcal{T}\exp\left(\frac{1}{(i\hbar)}\int_0^t H(t')\,dt'\right) \end{aligned} \tag{3.20}$$

Das ist nun endgültig die allgemeine Lösung von (3.6) für den Zeitenwicklungsoperator. Falls H nicht von der Zeit abhängt, bekommt man wieder die einfache Lösung $U(t)=e^{-iHt/\hbar}$, was zu erwarten war und ziemlich beruhigend ist.

3.3 Zeitabhängige Störungstheorie

Im Wechselwirkungsbild gehorcht der Zustand $\left|\,\phi_W(t)\right\rangle$ der Gleichung (3.8):

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\,\phi_W\right\rangle = V_W(t)\left|\,\phi_W\right\rangle \quad \text{mit} \quad V_W(t) = e^{iH_0t/\hbar}V(t)e^{-iH_0t/\hbar}$$

Wenn man einen Zeitentwicklungsoperator $U_W(t,t_0)$ einführt, für den gilt

$$\left|\,\phi_W(t)\right\rangle = U_W(t,t_0)\left|\,\phi_W(t_0)\right\rangle\,, \tag{3.21}$$

dann gilt für U_W ganz analog wie im Heisenberg-Bild die Bestimmungsgleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U_W(t,t_0) = V_W(t)U_W(t,t_0)\ . \tag{3.22}$$

Der Operator U_W ist *nicht* das in (3.7) definierte U_0, denn U_W erzeugt laut (3.21) aus einem Anfangszustand $\left|\,\phi_W(t_0)\right\rangle$ den zeitabhängigen Zustand im Wechselwirkungsbild. U_0 dagegen erzeugt aus $\left|\,\phi_W(t)\right\rangle$ den Schrödinger-Zustand $\left|\,\phi_S(t)\right\rangle$ mit der vollen Zeitabhängigkeit. Man kann sagen, daß das Produkt U_0U_W den vollständigen Zeitentwicklungsoperator U aus dem Heisenberg-Bild ergibt, für den (3.6) gilt.

Die Lösung von (3.22) ergibt sich nach den Ausführungen des letzten Abschnittes einfach durch

$$U_W(t,t_0) = \mathcal{T}\exp\left(\frac{1}{i\hbar}\int_{t_0}^{t} V_W(t')\,dt'\right)\ . \tag{3.23}$$

Zu allen Zeiten $t < t_0$ sei ein System durch einen Hamiltonian H_0 beschrieben und befinde sich in einem Eigenzustand:

$$H_0\left|\,\phi_i^0\right\rangle = \varepsilon_i^0\left|\,\phi_i^0\right\rangle$$

Bei $t = t_0$ soll nun eine Störung $V(t)$ eingeschaltet werden. Da $\left|\,\phi_i^0\right\rangle$ im allgemeinen sicher kein Eigenzustand von $(H_0 + V(t))$ ist, und $V(t)$ auch nicht zeitlich konstant sein muß, ist zu erwarten, daß sich der Zustand zeitlich anders entwickelt als es bei fehlendem $V(t)$ der Fall wäre. Wir bezeichnen mit $\left|\,\phi_{Si}(t)\right\rangle$ diesen Zustand *im Schrödinger-Bild.* Die Frage ist: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit dafür, das System zu einer Zeit $t > t_0$ in einem Eigenzustand $\left|\,\phi_f^0\right\rangle$ von H_0 mit

$$H_0\left|\,\phi_f^0\right\rangle = \varepsilon_f^0\left|\,\phi_f^0\right\rangle$$

anzutreffen? Die gesuchte Größe ist die *Übergangswahrscheinlichkeit*

$$P_{i\to f} = \left|\left\langle\phi_{Sf}^0(t)\,\middle|\,\phi_{Si}(t)\right\rangle\right|^2\ . \tag{3.24}$$

Ab jetzt achten wir durch Verteilung entsprechender Indizes peinlichst darauf, in welchem Bild die Zustandsvektoren gegeben sind. Die *Übergangsrate* pro Zeiteinheit ist dann

$$\Gamma_{i\to f} = \frac{d}{dt}P_{i\to f}\ . \tag{3.25}$$

Wir berechnen $\left|\,\phi_{Si}(t)\right\rangle$ über das Wechselwirkungsbild. Es ist allgemein

$$\begin{aligned}\left|\,\phi_W(t)\right\rangle &= e^{iH_0t/\hbar}\left|\,\phi_S(t)\right\rangle\\ i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left|\,\phi_W(t)\right\rangle &= V_W(t)\left|\,\phi_W(t)\right\rangle\end{aligned}$$

und, wenn man mit $\left|\,\phi_{Hi}^0\right\rangle$ den Anfangszustand im Heisenberg-Bild bezeichnet,

$$\left|\,\phi_{Wi}(t_0)\right\rangle = \left|\,\phi_{Si}(t_0)\right\rangle = \left|\,\phi_{Hi}^0\right\rangle\ .$$

Wir nennen den Zustand $\left|\,\phi_{Si}(t)\right\rangle$ im Wechselwirkungsbild also $\left|\,\phi_{Wi}(t)\right\rangle$. Laut (3.21) kann $\left|\,\phi_{Wi}(t)\right\rangle$ sofort angegeben werden:

$$\left|\,\phi_{Wi}(t)\right\rangle = U_W(t,t_0)\left|\,\phi_{Wi}(t_0)\right\rangle \approx \left|\,\phi_{Hi}^0\right\rangle - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} V_W(t')\,dt'\left|\,\phi_{Hi}^0\right\rangle \tag{3.26}$$

Hier wurde die Lösung (3.23) für $U_W(t)$ bis zur ersten Ordnung im Exponenten entwickelt, und das ist der Punkt, wo man das Potential V als *Störung* betrachtet. Für eine genaue Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten müßte man die exakte Lösung (3.23) einsetzen.

Zu berechnen ist die Übergangswahrscheinlichkeit (3.24), dazu begibt man sich wieder ins Schrödinger-Bild: Es ist

$$\left|\,\phi_{Si}(t)\right\rangle = e^{-iH_0 t/\hbar}\left|\,\phi_{Wi}(t)\right\rangle ,$$

und deswegen

$$\begin{aligned}\left\langle\phi^0_{Sf}(t)\,\middle|\,\phi_{Si}(t)\right\rangle &= \left\langle\phi^0_{Hf}\,\middle|\,e^{iH_0 t/\hbar}e^{-iH_0 t/\hbar}\,\middle|\,\phi_{Wi}(t)\right\rangle = \left\langle\phi^0_{Hf}\,\middle|\,\phi_{Wi}(t)\right\rangle = \\ &\overset{(3.26)}{=} \underbrace{\left\langle\phi^0_{Hf}\,\middle|\,\phi^0_{Hi}\right\rangle}_{=0} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\left\langle\phi^0_{Hf}\,\middle|\,V_W(t')\,\middle|\,\phi^0_{Hi}\right\rangle dt' \quad .\end{aligned}$$

Außerdem ist

$$\left\langle\phi^0_{Hf}\,\middle|\,V_W(t)\,\middle|\,\phi^0_{Hi}\right\rangle = \left\langle\phi^0_{Hf}\,\middle|\,e^{iH_0 t/\hbar}V_S(t)\,e^{-iH_0 t/\hbar}\,\middle|\,\phi^0_{Hi}\right\rangle = e^{i(\varepsilon_f-\varepsilon_i)t/\hbar}\left\langle\phi^0_{Hf}\,\middle|\,V_S(t)\,\middle|\,\phi^0_{Hi}\right\rangle ,$$

also wird

$$P_{i\to f} = \left|-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} e^{i(\varepsilon_f-\varepsilon_i)t'/\hbar}\left\langle\phi^0_{Hf}\,\middle|\,V_S(t')\,\middle|\,\phi^0_{Hi}\right\rangle dt'\right|^2 \tag{3.27}$$

Für V gibt es viele Möglichkeiten. Wir untersuchen zunächst das sogenannte *adiabatische Einschalten* der Störung:

$$V_S(t) = V(t) = V_0 e^{\eta t}$$

Also soll $\lim\limits_{t\to-\infty} V = 0$ sein, und es ist $t_0 = -\infty$. Man beachte, daß V_0 durchaus ortsabhängig sein kann (sonst ist das Resultat trivial, wie gleich klar wird).

Zeitunabhängiges Störpotential

Die Bezeichnung "zeitunabhängig" bezieht sich darauf, daß später $\eta \to 0$ gehen wird. Aus (3.27) bekommt man jedoch zunächst

$$\begin{aligned}P_{i\to f} &= \left|\frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t} e^{i(\varepsilon_f-\varepsilon_i)t'/\hbar}e^{\eta t'}dt'\left\langle\phi^0_{Hf}\,\middle|\,V_0\,\middle|\,\phi^0_{Hi}\right\rangle\right|^2 = \\ &= \left|\frac{e^{\eta t}e^{i(\varepsilon_f-\varepsilon_i)t/\hbar}}{\varepsilon_i-\varepsilon_f+i\eta\hbar}\left\langle\phi^0_{Hf}\,\middle|\,V_0\,\middle|\,\phi^0_{Hi}\right\rangle\right|^2 = \\ &= \frac{e^{2\eta t}}{(\varepsilon_i-\varepsilon_f)^2+(\eta\hbar)^2}\left|\left\langle\phi^0_f\,\middle|\,V_0\,\middle|\,\phi^0_i\right\rangle\right|^2 \quad .\end{aligned} \tag{3.28}$$

Im letzten Schritt konnten wegen der Betragsstriche die Indizes, die das Heisenberg-Bild kennzeichneten, wieder weggelassen werden. Die Zeitableitung von (3.28) ergibt die Übergangsrate:

$$\Gamma_{i\to f} = \frac{2\eta\, e^{2\eta t}}{(\varepsilon_i-\varepsilon_f)^2+(\eta\hbar)^2}\left|\left\langle\phi^0_f\,\middle|\,V_0\,\middle|\,\phi^0_i\right\rangle\right|^2 \tag{3.29}$$

Läßt man nun $\eta \to 0$ gehen, nimmt also eine bereits sehr lange andauernde, langsam veränderliche Störung an, und beachtet

$$\lim_{\eta\to 0}\frac{\eta}{x^2+\eta^2} = \pi\delta(x) , \tag{3.30}$$

dann folgt

$$\Gamma_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar}\,\delta(\varepsilon_i-\varepsilon_f)\left|\left\langle\phi^0_f\,\middle|\,V_0\,\middle|\,\phi^0_i\right\rangle\right|^2 \quad . \tag{3.31}$$

Das ist *Fermis Goldene Regel.* Um wirklich verwertbare Ausdrücke für Übergangsraten zu bekommen, muß aber noch ein Schritt folgen. Es ist notwendig, die Summe der Übergangsraten in eine *Gruppe* von Endzuständen $\left|\,\phi_f\right\rangle$

zu betrachten, d. h. (3.31) muß unter Beachtung der eventuellen Entartung der Endzustände über einen gewissen Bereich integriert werden:

$$\Gamma = \sum_{\{f\}} \Gamma_{i\to f}$$

Beispiele hierfür und weitere Ausführungen finden sich in Abschnitt 5.1.3 und in [1, Kap. 12].

Das Matrixelement in (3.31) bestimmt, ob der betrachtete Übergang erlaubt ist oder nicht. Es kann passieren, daß ein so verbotener Übergang trotzdem beobachtet wird. Es handelt sich dann um einen Effekt, der durch die in (3.26) vernachlässigten Terme höherer Ordnungen hervorgerufen wird. Der Ausdruck für $\Gamma_{i\to f}$ bis zur zweiten Ordnung lautet

$$\Gamma_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar}\delta(\varepsilon_i-\varepsilon_f)\lim_{\eta\to 0}\left|\underbrace{\langle\phi_f^0\,|\,V_0\,|\,\phi_i^0\rangle}_{=:M_{if}^{(1)}}+\underbrace{\sum_m \frac{\langle\phi_f^0\,|\,V_0\,|\,\phi_m^0\rangle\langle\phi_m^0\,|\,V_0\,|\,\phi_i^0\rangle}{\varepsilon_i-\varepsilon_m+i\eta\hbar}}_{=:M_{if}^{(2)}}\right|^2 = \frac{2\pi}{\hbar}\delta(\varepsilon_i-\varepsilon_f)\lim_{\eta\to 0}\left|M_{if}\right|^2 \quad . \tag{3.32}$$

Der Parameter η ist nur dann interessant, falls es bei der Berechnung von $M_{if}^{(2)}$ zu Divergenzen kommt — dann läßt man η erst am Schluß gegen 0 gehen. In den meisten Fällen kann man jedoch gleich zu Anfang $\eta = 0$ setzen.

Aus $M_{if}^{(2)}$ ergibt sich eine Plausibilitätserklärung für die in erster Ordnung verbotenen Übergänge. Man kann sich vorstellen, daß sich ein solcher Übergang zusammensetzt aus einem (in erster Ordnung erlaubten) Sprung in einen Zwischenzustand $|\,\phi_m\rangle$ und einem weiteren Übergang in den Endzustand $|\,\phi_f\rangle$. Wir wollen den gesamten Ausdruck (3.32) herleiten. Der nächste Term in der Entwicklung (3.26) lautet

$$\left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^{t} dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2\, V_W(t_1)V_W(t_2)\,|\,\phi_{Hi}^0\rangle \quad . \tag{3.33}$$

Deswegen sieht der bis zur zweiten Ordnung korrekte Ausdruck zwischen den Betragsstrichen in (3.27) so aus:

$$\begin{aligned}\langle\phi_{Sf}^0(t)\,|\,\phi_{Si}(t)\rangle &= \underbrace{\langle\phi_{Hf}^0\,|\,\phi_{Hi}^0\rangle}_{=0} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t}\langle\phi_{Hf}^0\,|\,V_W(t')\,|\,\phi_{Hi}^0\rangle\,dt' + \\ &\quad + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2\int_{t_0}^{t}dt_1\int_{t_0}^{t_1}dt_2\,\langle\phi_{Hf}^0\,|\,V_W(t_1)V_W(t_2)\,|\,\phi_{Hi}^0\rangle\end{aligned} \tag{3.34}$$

Der letzte Term soll von jetzt an $M^{(2)}$ heißen. Er kann umgeformt werden, indem man zwischen den beiden Potential-Operatoren eine **1** mit H_0-Eigenfunktionen einschiebt:

$$\begin{aligned}M^{(2)} &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2\int_{t_0}^{t}dt_1\int_{t_0}^{t_1}dt_2\,\langle\phi_{Hf}^0\,|\,e^{iH_0t_1/\hbar}V_S(t_1)\,e^{-iH_0t_1/\hbar}e^{iH_0t_2/\hbar}V_S(t_2)\,e^{-iH_0t_2/\hbar}\,|\,\phi_{Hi}^0\rangle = \\ &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2\int_{t_0}^{t}dt_1\int_{t_0}^{t_1}dt_2\sum_m e^{i\varepsilon_f t_1/\hbar}e^{-i\varepsilon_i t_2/\hbar}\,e^{-i\varepsilon_m t_1/\hbar}e^{i\varepsilon_m t_2/\hbar}\cdot \\ &\qquad\qquad \cdot\langle\phi_{Hf}^0\,|\,V_S(t_1)\,|\,\phi_{Hm}^0\rangle\langle\phi_{Hm}^0\,|\,V_S(t_2)\,|\,\phi_{Hi}^0\rangle\end{aligned}$$

Wir nehmen wieder ein adiabatisches Einschalten an, d. h.

$$V_S(t) = V_0 e^{\eta t} \quad .$$

Dann ist

$$M^{(2)} = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2\sum_m\langle\phi_{Hf}^0\,|\,V_0\,|\,\phi_{Hm}^0\rangle\langle\phi_{Hm}^0\,|\,V_0\,|\,\phi_{Hi}^0\rangle\int_{t_0}^{t}dt_1\int_{t_0}^{t_1}dt_2\,e^{i(\varepsilon_f-\varepsilon_m)t_1/\hbar}e^{i(\varepsilon_m-\varepsilon_i)t_2/\hbar}e^{\eta t_1}e^{\eta t_2} =$$

$$\overset{t_0\to-\infty}{=} \frac{i}{\hbar}\sum_m \langle\phi^0_{Hf}\,|\,V_0\,|\,\phi^0_{Hm}\rangle\langle\phi^0_{Hm}\,|\,V_0\,|\,\phi^0_{Hi}\rangle \int_{-\infty}^{t} \frac{e^{2\eta t_1}e^{i(\varepsilon_f-\varepsilon_m)t_1/\hbar}e^{i(\varepsilon_m-\varepsilon_i)t_1/\hbar}}{\varepsilon_m-\varepsilon_i-i\eta\hbar}\,dt_1 =$$

$$= \frac{e^{2\eta t}e^{i(\varepsilon_f-\varepsilon_i)t/\hbar}}{\varepsilon_i-\varepsilon_f+2i\eta\hbar}\sum_m \frac{\langle\phi^0_{Hf}\,|\,V_0\,|\,\phi^0_{Hm}\rangle\langle\phi^0_{Hm}\,|\,V_0\,|\,\phi^0_{Hi}\rangle}{\varepsilon_i-\varepsilon_m+i\eta\hbar}\quad .$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit berechnet sich dann zu

$$P_{i\to f} = \left|\frac{e^{\eta t}e^{i(\varepsilon_f-\varepsilon_i)t/\hbar}}{\varepsilon_i-\varepsilon_f+i\eta\hbar}\langle\phi^0_f\,|\,V_0\,|\,\phi^0_i\rangle + \frac{e^{2\eta t}e^{i(\varepsilon_f-\varepsilon_i)t/\hbar}}{\varepsilon_i-\varepsilon_f+2i\eta\hbar}\sum_m \frac{\langle\phi^0_f\,|\,V_0\,|\,\phi^0_m\rangle\langle\phi^0_m\,|\,V_0\,|\,\phi^0_i\rangle}{\varepsilon_i-\varepsilon_m+i\eta\hbar}\right|^2 \tag{3.35}$$

Auch hier wurde aus erwähnten Gründen wieder auf den Index 'H' an den Zuständen verzichtet. Zur Berechnung der Übergangsrate ist dieser Ausdruck nach t abzuleiten. Später wird dann wieder $\eta\to 0$ gehen. Da sich die komplexen Vorfaktoren innerhalb des Betrages aber nur darin unterscheiden, daß im zweiten Faktor 2η statt η steht, muß der Limes für beide Ausdrücke gleich sein. Deshalb zieht man wie in (3.28) z. B. nur den ersten Vorfaktor vor den Betrag und vergißt den zweiten einfach. Im Limes $\eta\to 0$ ergibt sich genau (3.32).

Für Terme höherer Ordnungen setzt sich (3.32) systematisch fort, z. B. ist

$$M^{(3)}_{if} = \sum_m\sum_n \frac{\langle\phi^0_f\,|\,V_0\,|\,\phi^0_n\rangle\langle\phi^0_n\,|\,V_0\,|\,\phi^0_m\rangle\langle\phi^0_m\,|\,V_0\,|\,\phi^0_i\rangle}{(\varepsilon_i-\varepsilon_n+2i\eta\hbar)\,(\varepsilon_i-\varepsilon_m+i\eta\hbar)}\quad .$$

Harmonisches Störpotential

Im folgenden soll ein Störpotential behandelt werden, das sich mit der Frequenz ω harmonisch ändert und zunächst ebenfalls adiabatisch eingeschaltet wird:[1]

$$V(t) = 2V_0e^{\eta t}\cos(\omega t) = V_0e^{\eta t}\left(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t}\right) \tag{3.36}$$

Gleichung (3.27) liefert dann nach einer Rechnung ganz analog zu (3.28)

$$P_{i\to f} = e^{2\eta t}\left|\langle\phi^0_f\,|\,V_0\,|\,\phi^0_i\rangle\right|^2\left(\frac{1}{(\varepsilon_i-\varepsilon_f+\hbar\omega)^2+\eta^2\hbar^2}+\frac{1}{(\varepsilon_i-\varepsilon_f-\hbar\omega)^2+\eta^2\hbar^2}+\right.$$
$$\left.+\,2\Re\left(\frac{e^{-2i\omega t}}{(\varepsilon_i-\varepsilon_f+\hbar\omega+i\eta\hbar)(\varepsilon_i-\varepsilon_f-\hbar\omega+i\eta\hbar)}\right)\right)\quad . \tag{3.37}$$

Leitet man diesen Ausdruck nach t ab und mittelt über einen Meßprozeß endlicher Dauer (so verschwinden alle oszillierenden Terme), dann bekommt man unter Beachtung von (3.30) im Limes $\eta\to 0$

$$\Gamma_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle\phi^0_f\,|\,V_0\,|\,\phi^0_i\rangle\right|^2\left[\delta(\varepsilon_f-\varepsilon_i+\hbar\omega)+\delta(\varepsilon_f-\varepsilon_i-\hbar\omega)\right]\quad . \tag{3.38}$$

Das ist die bekannte Goldene Regel für harmonische Störpotentiale. Sie erklärt die Phänomene der Strahlungsabsorption und der stimulierten Emission, kann aber über die spontane Emission nichts aussagen. Dieses Phänomen kann erst mit der Quantisierung des Lichtfeldes (Kap. 5) angemessen beschrieben werden.

Zu bemerken ist noch, daß es nicht darauf ankommt, auf welche Weise das Störpotential eingeschaltet wird. Wir haben einen adiabatischen Vorgang gewählt, aber durch ein plötzliches Einschalten hätte sich an den Ergebnissen auch nichts geändert [1, Kap. 12].

3.4 Streutheorie

In diesem Abschnitt beschäftigen wir uns mit der elastischen Streuung nichtrelativistischer Teilchen der Masse m an einem Potential $V(\vec{r})$. Der gesamte Streuprozeß kann in drei Phasen zerlegt werden:

[1] Für eine *beliebige* Zeitabhängigkeit des Störpotentials ist V in seine Fourier-Komponenten zu zerlegen:

$$V(t) = \int e^{i\omega t}\tilde{V}(\omega)\,d\omega$$

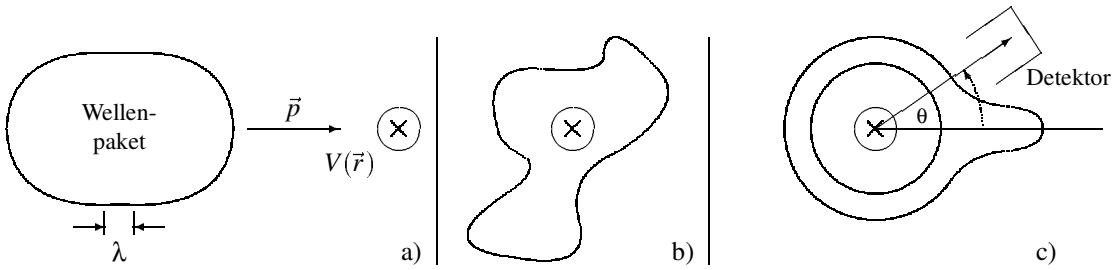


Abbildung 3.1: *Phasen bei der Streuung eines nichtrelativistischen Teilchens am Potential $V(\vec{r})$. Links für $t \to -\infty$, rechts für $t \to +\infty$, Mitte für endliche Zeiten.*

a) Vor der Wechselwirkung mit dem Potential, d. h. für $t \to -\infty$, wird das Teilchen beschrieben durch ein kräftefreies Wellenpaket mit definiertem mittlerem Impuls $\vec{p}$. Die zu $\vec{p}$ gehörende de Broglie-Wellenlänge λ soll gegen die Ausdehnung des Wellenpaketes klein sein (Abb. 3.1 links), so daß die Impulsunschärfe möglichst gering ist. Da das Streupotential in großer Entfernung vernachlässigbar ist, lautet der Hamiltonian

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} \ . \tag{3.39}$$

b) Befindet sich das Teilchen in dem Raumbereich, wo $V(\vec{r})$ nicht mehr klein ist, so gilt der Hamiltonian

$$H = H_0 + V(\vec{r}) \ . \tag{3.40}$$

Mehr kann man zunächst nicht aussagen, es wird sich wohl irgendeine Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte um das Streupotential herausbilden (Abb. 3.1 Mitte).

c) Für $t \to +\infty$ wird sich eine Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte wie in Abb. 3.1 rechts einstellen. Eine vom Streuzentrum ausgehende Kugelwelle enthält richtungsabhängige Anteile, die möglicherweise in Vorwärtsrichtung (entlang $\vec{p}$) stärker sind als in anderen Richtungen. Der Hamiltonian ist wieder gleich H_0.

Das immer vorhandene Zerfließen des freien Wellenpaketes kann vernachlässigt werden, falls die Ausdehnung des Wellenpaketes viel größer ist als $\sqrt{\lambda r/2\pi}$, wobei r der Detektorabstand ist [10, Kap. 1].

Vor dem Streuprozeß wird das einfallende Wellenpaket durch eine Wellenfunktion $\phi^i(\vec{r},t)$ beschrieben, nachher durch $\phi^f(\vec{r},t)$. Die Wahrscheinlichkeit, das gestreute Teilchen in einem Raumwinkel-Element $d\Omega$ zu detektieren (d. h. in den Winkelbereichen $[\vartheta, \vartheta + d\vartheta]$ und $[\phi, \phi + d\phi]$ mit $\vec{e}_z = \vec{p}/p$), ist gleich

$$d\Omega \int \left|\phi^f(\vec{r},t)\right|^2 r^2 dr \ .$$

Die Frage ist nun, wie man die Entwicklung des Wellenpaketes für alle Zeiten t quantenmechanisch berechnet und daraus Streuquerschnitte ableiten kann.

3.4.1 Dynamik des Streuprozesses: Die Lippmann-Schwinger-Gleichung

Wir arbeiten ab jetzt zunächst darstellungsfrei. Sofern nichts anderes angegeben ist, bezeichnet $\left|\,\phi(t)\right\rangle$ stets einen Zustand im Schrödinger-Bild. Gesucht ist also $\left|\,\phi(t)\right\rangle$ für endliche Zeiten und für $t \to +\infty$. Der Anfangszustand ist ein Wellenpaket, also eine Überlagerung von Eigenzuständen zu H_0, die mit $\left|\,u_a^0\right\rangle$ bezeichnet seien, so daß

$$H_0 \left|\,u_a^0\right\rangle = E_a \left|\,u_a^0\right\rangle \ .$$

Diese $\{\left|\,u_a^0\right\rangle\}$ bilden natürlich ein VONS, für das die üblichen Eigenschaften

$$\sum_a \left|\,u_a^0\right\rangle\left\langle u_a^0\right| = \mathbf{1} \qquad\qquad \left\langle u_a^0 \,\middle|\, u_{a'}^0\right\rangle = \delta_{aa'} \tag{3.41}$$

gelten. Der Index 'a' steht für alle guten Quantenzahlen des Zustandes, z. B. Impuls oder Ort etc. Bei kontinuierlichen Quantenzahlen stehen natürlich Integrale an Stelle der Summen in (3.41). Beispielsweise könnte man

$$u_{klm}^0(r,\vartheta,\phi) \propto j_l(kr) Y_l^m(\vartheta,\phi)$$

wählen. Der (freie) Anfangszustand $\left|\,\phi^i(t)\right\rangle$ ist dann aus diesen Eigenzuständen zusammengesetzt:

$$\left|\,\phi^i(t)\right\rangle = \sum_a c(a)\, e^{-iE_a t/\hbar} \left|\,u_a^0\right\rangle \tag{3.42}$$

Die Funktion $c(a)$ bestimmt dabei die Gewichtung jeder Komponente mit Index a und legt so die Form des Wellenpaketes fest. Es gilt

$$\sum_a |c(a)|^2 = 1 \ .$$

Die Entwicklung (3.42) gilt aber ja nur für $t \longrightarrow -\infty$. Den Zustand für endliche Zeiten erhält man dann durch

$$\left|\,\phi(t)\right\rangle = \lim_{t_0 \to -\infty} e^{-iH(t-t_0)/\hbar} \left|\,\phi(t_0)\right\rangle = e^{-iHt/\hbar} \lim_{t_0 \to -\infty} \sum_a c(a)\, e^{-i(E_a - H)t_0/\hbar} \left|\,u_a^0\right\rangle \ . \tag{3.43}$$

Zur Berechnung dieses Ausdruckes verwendet man folgende Identität:

$$\lim_{t_0 \to -\infty} F(t_0) = \lim_{\varepsilon \to 0} \varepsilon \int_{-\infty}^{0} e^{\varepsilon t'} F(t')\, dt' \quad \text{mit} \quad \varepsilon > 0$$

und $F(t)$ beliebig, was durch die Substitution $x := \varepsilon t'$ leicht gezeigt werden kann. Damit folgt

$$\left|\,\phi(t)\right\rangle = e^{-iHt/\hbar} \sum_a c(a) \underbrace{\lim_{\varepsilon \to 0^+} \frac{\varepsilon}{\hbar} \int_{-\infty}^{0} e^{-i(E_a - H + i\varepsilon)t'/\hbar} dt' \left|\,u_a^0\right\rangle}_{=:\ \left|\,u_a^{(+)}\right\rangle} \ , \tag{3.44}$$

und der so definierte Zustand $\left|\,u_a^{(+)}\right\rangle$, der natürlich mit $\left|\,u_a^0\right\rangle$ nicht mehr übereinstimmt, beschreibt, wie sich das Streupotential auf eine Komponente (Index a) des freien Wellenpaketes auswirkt. Das Integral ist leicht ausführbar und so wird

$$\left|\,u_a^{(+)}\right\rangle = \lim_{\varepsilon \to 0^+} \frac{i\varepsilon}{E_a - H + i\varepsilon} \left|\,u_a^0\right\rangle \ . \tag{3.45}$$

Damit hat man quasi die Darstellung des "gestreuten" Zustandes in den Eigenzuständen zu H_0 erreicht (natürlich muß (3.44) noch ausgeführt werden, siehe dazu später — wichtig ist jedoch, daß dort ein Zeitentwicklungsoperator für $t_0 = 0$ vor der Summe steht, also beschreibt diese einen Zustand für endliche Zeiten). Daß hier H als Operator im Nenner eines Bruches steht, soll nicht weiter stören. Ein hermitescher Operator kann immer als Argument einer analytischen Funktion auftreten, da der Zustand, auf den diese Funktion dann wirkt, als Linearkombination von Eigenzuständen des Operators geschrieben werden kann. Wegen

$$(E_a - H_0) \left|\,u_a^0\right\rangle = 0$$

ist nun weiter

$$\begin{aligned} \left|\,u_a^{(+)}\right\rangle &= \lim_{\varepsilon \to 0^+} \frac{1}{E_a - H + i\varepsilon} (E_a - H_0 + i\varepsilon) \left|\,u_a^0\right\rangle = & (3.46) \\ &= \lim_{\varepsilon \to 0^+} \frac{1}{E_a - H + i\varepsilon} (E_a - H + i\varepsilon + V) \left|\,u_a^0\right\rangle = \\ &= \lim_{\varepsilon \to 0^+} \left(\mathbf{1} + \frac{1}{E_a - H + i\varepsilon} V \right) \left|\,u_a^0\right\rangle \ . & (3.47) \end{aligned}$$

Zur späteren Verwendung definiert man hier die *Greenschen Operatoren*

$$\mathcal{G}^{(\pm)} := \lim_{\varepsilon \to 0^+} \frac{1}{E - H \pm i\varepsilon} \tag{3.48}$$

und kann schreiben

$$\left|\,u^{(\pm)}\right\rangle = \left(\mathbf{1} + \mathcal{G}^{(\pm)} V \right) \left|\,u^0\right\rangle \ . \tag{3.49}$$

Das Minuszeichen vergessen wir vorerst gleich wieder.

Wie wirkt aber nun H auf die Eigenzustände von H_0? Multiplikation von (3.45) mit $(E_a - H + i\varepsilon)$ und Anwendung von $\lim_{\varepsilon\to 0^+}$ führt zu

$$\lim_{\varepsilon\to 0^+} (E_a - H + i\varepsilon) \left| u_a^{(+)} \right\rangle = \lim_{\varepsilon\to 0^+} i\varepsilon \left| u_a^0 \right\rangle , \tag{3.50}$$

woraus sofort

$$H \left| u_a^{(+)} \right\rangle = E_a \left| u_a^{(+)} \right\rangle \tag{3.51}$$

folgt: Die gestreuten Zustände sind also Eigenvektoren des kompletten Hamiltonian H zu den "ungestörten" Eigenwerten! Gleichung (3.51) untermauert die Feststellung, daß die $\left| u_a^{(+)} \right\rangle$ gestreute Zustände sind, denn zusammen mit (3.44) ergibt sich

$$\left| \phi(t) \right\rangle = \sum_a c(a)\, e^{-iE_a t/\hbar} \left| u_a^{(+)} \right\rangle , \tag{3.52}$$

und das gilt für *alle Zeiten.*

Zur Berechnung der $\left| u_a^{(+)} \right\rangle$ ist (3.47) recht ungeeignet, man möchte gerne eine konkrete Gleichung in irgendeiner Darstellung (Ort, Impuls etc.) ohne dubiose Operatoren. Dazu löst man (3.46) einfach nach $\left| u_a^0 \right\rangle$ auf:

$$\left| u_a^0 \right\rangle = \lim_{\varepsilon\to 0^+} \frac{1}{E_a - H_0 + i\varepsilon} (E_a - H + i\varepsilon) \left| u_a^{(+)} \right\rangle = \lim_{\varepsilon\to 0^+} \left(\mathbf{1} - \frac{1}{E_a - H_0 + i\varepsilon} V \right) \left| u_a^{(+)} \right\rangle$$

Der letzte Schritt funktioniert wegen $H = H_0 + V$. Ähnlich wie oben führt man hier neue Operatoren

$$\mathcal{G}_0^{(\pm)} := \lim_{\varepsilon\to 0^+} \frac{1}{E_a - H_0 \pm i\varepsilon} \tag{3.53}$$

ein (über das Minuszeichen sehen wir wieder geflissentlich hinweg), so daß man zur sogenannten *Lippmann-Schwinger-Gleichung* gelangt:

$$\left| u_a^{(+)} \right\rangle = \left| u_a^0 \right\rangle + \mathcal{G}_0^{(+)} V \left| u_a^{(+)} \right\rangle \tag{3.54}$$

Sie gilt für abstrakte Hilbert-Vektoren. Projiziert man sie jedoch auf eine Basis $\{ \left| v_\lambda \right\rangle \}$, so sieht man, daß es sich um eine *Integralgleichung* handelt (im folgenden sei eine kontinuierliche Basis vorausgesetzt). Dazu multiplizert man (3.54) von links mit dem Bra $\left\langle v_\lambda \right|$ und schiebt vor und hinter dem Potential-Operator jeweils eine $\mathbf{1}$ ein:

$$\left\langle v_\lambda \middle| u_a^{(+)} \right\rangle = \left\langle v_\lambda \middle| u_a^0 \right\rangle + \int\!\!\int \left\langle v_\lambda \middle| \mathcal{G}_0^{(+)} \middle| v_{\lambda'} \right\rangle \left\langle v_{\lambda'} \middle| V \middle| v_{\lambda''} \right\rangle \left\langle v_{\lambda''} \middle| u_a^{(+)} \right\rangle d\lambda' d\lambda'' \tag{3.55}$$

$$\Longrightarrow \quad u_a^{(+)}(\lambda) = u_a^0(\lambda) + \int\!\!\int G_0^{(+)}(\lambda,\lambda')\, V(\lambda',\lambda'')\, u_a^{(+)}(\lambda'')\, d\lambda' d\lambda'' \tag{3.56}$$

Hier wurden also die Darstellungen bzw. Matrixelemente

$$\begin{aligned} u_a^{(+)}(\lambda) &= \left\langle v_\lambda \middle| u_a^{(+)} \right\rangle & \qquad G_0^{(+)}(\lambda,\lambda') &= \left\langle v_\lambda \middle| \mathcal{G}_0^{(+)} \middle| v_{\lambda'} \right\rangle \\ u_a^0(\lambda) &= \left\langle v_\lambda \middle| u_a^0 \right\rangle & V(\lambda',\lambda'') &= \left\langle v_{\lambda'} \middle| V \middle| v_{\lambda''} \right\rangle \end{aligned}$$

eingeführt. Die Darstellung $G_0^{(+)}(\lambda,\lambda')$ heißt *avancierte Greensche Funktion der Streuung.* Analog nennt man $G_0^{(-)}(\lambda,\lambda')$ *retardierte Greensche Funktion.* Sie beschreibt, wie später noch klar wird, im Gegensatz zu $G_0^{(+)}$ Wellenlösungen, die ins Streuzentrum *hinein*laufen und nicht von ihm weg. Siehe dazu (3.66) und (3.67).

Diese Greenschen Funktionen nennt man auch *frei,* da in sie nur der einfache Hamiltonian H_0 der freien Teilchen eingeht. Indem man von den Greenschen Operatoren (3.48) zu (3.53) übergeht, macht man die Greensche Funktion berechenbar (d. h. man kann eine konkrete Darstellung angeben, siehe unten). Dafür handelt man sich eine Integralgleichung für die gestreuten Zustände ein.

3.4.2 Greensche Funktionen in Impuls- und Ortsdarstellung

Jetzt soll die freie Greensche Funktion und damit die Lippmann-Schwinger-Gleichung in speziellen Darstellungen konkret berechnet werden. Im Fall der Impulsdarstellung werden die Eigenvektoren des Impulsoperators als Basis herangezogen:

$$\{ \left| v_\lambda \right\rangle \} \quad \longrightarrow \quad \{ \left| \vec{p} \right\rangle \}$$

Dann gilt

$$\langle \vec{p}\,' \,|\, H_0 \,|\, \vec{p}\,\rangle = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}\,\delta(\vec{p}-\vec{p}\,')\;,$$

und die avancierte Greensfunktion nimmt die Form

$$G_0^{(+)}(\vec{p},\vec{p}\,') = \lim_{\varepsilon\to 0^+} \frac{1}{E_a - \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + i\varepsilon}\,\delta(\vec{p}-\vec{p}\,') \tag{3.57}$$

an, ist also auch diagonal. Gleichung (3.56) lautet dann

$$u_a^{(+)}(\vec{p}) = u_a^0(\vec{p}) + \lim_{\varepsilon\to 0^+} \frac{1}{E_a - \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + i\varepsilon} \int V(\vec{p},\vec{p}\,')\,u_a^{(+)}(\vec{p}\,')\,d^3p' \;. \tag{3.58}$$

Das ist die Lippmann-Schwinger-Gleichung in Impulsdarstellung. Wurde das einfallende Wellenpaket nach ebenen Wellen entwickelt, so sind die $|\,u_a^0\rangle$ ebenfalls Impuls-Eigenzustände. Die Quantenzahlen a bestehen nun aus den Komponenten des Wellenvektors $\vec{k}$, und es wird

$$u_a^0(\vec{p}) \quad\longrightarrow\quad u_{\vec{k}}(\vec{p}) = \delta(\vec{p}-\hbar\vec{k}) \;.$$

Für die Ortsdarstellung der Lippmann-Schwinger-Gleichung muß man etwas mehr arbeiten. Zunächst beschaffen wir uns die Ortsdarstellung des Greenschen Operators. Sei $\{\,|\,\vec{r}\,\rangle\}$ eine Basis aus Orts-Eigenvektoren. Es gilt

$$G_0^{(+)}(\vec{r},\vec{r}\,') = \langle\vec{r}\,|\,\mathcal{G}_0^{(+)}\,|\,\vec{r}\,'\rangle = \int\!\!\int \langle\vec{r}\,|\,\vec{p}\,\rangle\langle\vec{p}\,|\,\mathcal{G}_0^{(+)}\,|\,\vec{p}\,'\rangle\langle\vec{p}\,'\,|\,\vec{r}\,'\rangle\,d^3p\,d^3p' \;, \tag{3.59}$$

und

$$\langle\vec{r}\,|\,\vec{p}\,\rangle = \frac{e^{i\vec{r}\vec{p}/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}^3} \;.$$

In (3.59) steht im Integranden unter anderem das bekannte Matrixelement $G_0^{(+)}(\vec{p},\vec{p}\,')$, so daß nur noch das Doppelintegral auszuwerten ist. Setzt man $G_0^{(+)}(\vec{p},\vec{p}\,')$ ein, dann kann man eine Integration wegen der δ-Funktion gleich erledigen und es bleibt

$$G_0^{(+)}(\vec{r},\vec{r}\,') = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \lim_{\varepsilon\to 0^+} \int \frac{e^{i(\vec{r}-\vec{r}\,')\vec{p}/\hbar}}{E_a - \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + i\varepsilon}\,d^3p \tag{3.60}$$

übrig. Dieses Integral ist leicht zu berechnen, wenn man Kugelkoordinaten verwendet und die z-Achse in Richtung $(\vec{r}-\vec{r}\,')$ legt. Mit der Abkürzung $R := |\vec{r}-\vec{r}\,'|$ ist dann

$$G_0^{(+)}(\vec{r},\vec{r}\,') = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \lim_{\varepsilon\to 0^+} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\vartheta\,d\vartheta \int_0^{\infty} p^2 dp\,\frac{e^{iRp\cos\vartheta/\hbar}}{E_a - \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + i\varepsilon} \;.$$

Das Integral über ϕ ist trivial und liefert 2π. Die ϑ-Integration bekämpft man auf bewährte Weise durch die Substitution $x := \cos\vartheta$, was

$$G_0^{(+)}(\vec{r},\vec{r}\,') = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \lim_{\varepsilon\to 0^+} \int_0^{\infty} \frac{2\pi\hbar}{iRp}\,\frac{\left(e^{iRp/\hbar} - e^{-iRp/\hbar}\right)}{E_a - \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m} + i\varepsilon}\,p^2 dp \tag{3.61}$$

ergibt. Der Integrand ist gerade, deshalb läßt sich die p-Integration auf den Bereich von $-\infty$ bis $+\infty$ ausdehnen, wenn man einen Faktor $1/2$ vor das Integral schreibt. Da aber die beiden Teile des Integranden den gleichen Beitrag liefern, läßt man das $1/2$ gleich wieder weg und vergißt auch den zweiten Term in der Klammer des Zählers. Zieht man schließlich noch einen Faktor $1/2m$ aus dem Nenner, so daß $\vec{p}^{\,2} = p^2$ alleine steht, dann ist

$$G_0^{(+)}(\vec{r},\vec{r}\,') = \frac{2m}{(2\pi\hbar)^2 iR} \lim_{\varepsilon\to 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{iRp/\hbar}\,p}{2m(E_a+i\varepsilon) - p^2}\,dp \;. \tag{3.62}$$

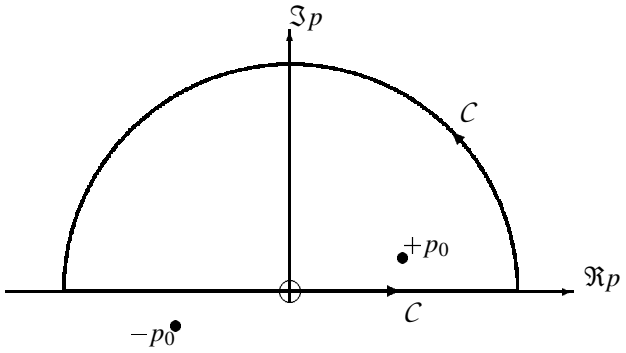


Abbildung 3.2: *Berechnung von (3.62) in der komplexen p-Ebene. Integriert wird entlang der Kontur $\mathcal{C}$, wobei der Radius des Halbkreises gegen ∞ geht.*

Durch diese Aktionen hat man erreicht, daß das Integral in der komplexen p-Ebene berechnet werden kann. Der Integrationsweg muß nach oben geschlossen werden, damit die Konvergenz gesichert ist (Abb. 3.2). Der Integrand besitzt Residuen an den Stellen

$$\pm p_0 := \pm\sqrt{2m(E_a + i\varepsilon)}\,,$$

wobei nur $+p_0$ zum Integral etwas beiträgt. Nach dem Residuensatz ist dann

$$G_0^{(+)}(\vec{r},\vec{r}\,') = \frac{2m}{(2\pi\hbar)^2 iR}\lim_{\varepsilon\to 0^+} 2\pi i\,\mathrm{Res}_{+p_0}\left[\frac{e^{iRp/\hbar}p}{2m(E_a+i\varepsilon)-p^2}\right]\,.$$

Das Residuum hat den Wert $-e^{iRp_0/\hbar}/2$. Außerdem ist

$$\lim_{\varepsilon\to 0^+} p_0 = \lim_{\varepsilon\to 0^+}\sqrt{2m(E_a+i\varepsilon)} =: \hbar k_a\,,$$

also lautet die Greensche Funktion in Ortsdarstellung nun schließlich[2]

$$G_0^{(+)}(\vec{r},\vec{r}\,') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\frac{e^{ik_a|\vec{r}-\vec{r}\,'|}}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\,, \tag{3.63}$$

und die Lippmann-Schwinger-Gleichung sieht so aus:

$$u_a^{(+)}(\vec{r}) = u_a^0(\vec{r}) - \frac{m}{2\pi\hbar^2}\int\frac{e^{ik_a|\vec{r}-\vec{r}\,'|}}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}V(\vec{r}\,')\,u_a^{(+)}(\vec{r}\,')\,d^3r' \tag{3.64}$$

Dabei wurden die Ortsdarstellungen

$$u_a^{(+)}(\vec{r}) = \left\langle\vec{r}\,\middle|\,u_a^{(+)}\right\rangle \quad\text{und}\quad u_a^0(\vec{r}) = \left\langle\vec{r}\,\middle|\,u_a^0\right\rangle$$

definiert. Entwickelt man das einfallende Wellenpaket wieder nach ebenen Wellen, so ist

$$u_a^0(\vec{r}) \quad\longrightarrow\quad u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\sqrt{2\pi}^3}\,. \tag{3.65}$$

Die *retardierte* Greensche Funktion $G_0^{(-)}(\vec{r},\vec{r}\,')$ unterscheidet sich von $G_0^{(+)}(\vec{r},\vec{r}\,')$ nur durch ein Minuszeichen im Exponenten:

$$G_0^{(-)}(\vec{r},\vec{r}\,') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\frac{e^{-ik_a|\vec{r}-\vec{r}\,'|}}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|} \tag{3.66}$$

Hier lagen die Pole für die Integration im zweiten und vierten Quadranten, wobei das Integral ebenfalls nach oben geschlossen wurde und somit nur der Pol bei $-\sqrt{2m(E_a-i\varepsilon)}$ etwas beitrug.

[2] Einsetzen dieser Funktion in die Ortsdarstellung der stationären freien Schrödinger-Gleichung zeigt sofort, warum sie *Greensche* Funktion genannt wird!

Es sollte möglich sein, aus (3.64) für große Entfernungen r vom Streuzentrum, also an Orten, wo $V(\vec{r})$ keine Rolle mehr spielt, das *asymptotische Verhalten* der $u_a^{(+)}(\vec{r})$ abzuleiten. Für $r \gg r'$ ist $|\vec{r}-\vec{r}'| \approx r$ für den Nenner der Greensfunktion eine gute Näherung. Für den Zähler schreibt man im Exponenten

$$|\vec{r}-\vec{r}'| = \sqrt{r^2+r'^2-2rr'\cos\angle(\vec{r},\vec{r}')} \approx r - \vec{e}_r\vec{r}' \quad .$$

Dabei ist $\vec{e}_r$ der Einheitsvektor $\vec{r}/r$. Mit diesen Näherungen und ebenen Wellen (3.65) als Basis für das einlaufende Wellenpaket wird

$$\begin{aligned} u_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r})\Big|_{r\gg r'} &\approx \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\sqrt{2\pi}^3} - \frac{e^{ikr}}{r}\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int e^{-ik\vec{e}_r\vec{r}'}V(\vec{r}')\,u_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}')\,d^3r' = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}^3}\left(e^{i\vec{k}\vec{r}} + f_{\vec{k}}(\vec{e}_r)\,\frac{e^{ikr}}{r}\right) , \end{aligned} \tag{3.67}$$

mit

$$f_{\vec{k}}(\vec{e}_r) = -\frac{m\sqrt{2\pi}}{\hbar^2}\int e^{-k\vec{e}_r\vec{r}'}V(\vec{r}')\,u_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}')\,d^3r' \quad . \tag{3.68}$$

Die Größe $f_{\vec{k}}(\vec{e}_r)$ heißt *Streuamplitude* in Richtung $\vec{e}_r$. Das asymptotische Verhalten der Wellenfunktion zeigt wie erwartet eine ebene Welle überlagert von einer *auslaufenden Kugelwelle,* die mit einem richtungsabhängigen Faktor, eben der Streuamplitude, gewichtet ist. Dieses Ergebnis ist schon aus QM I bekannt.

Hier kann man sehen, daß man mit Hilfe der *retardierten* Greenschen Funktion Wellen erhalten hätte, die ins Zentrum hineinlaufen: Der Exponent im Kugelwellen-Anteil von (3.67) hätte das Vorzeichen aus (3.66) geerbt, und zusammen mit der Zeitentwicklung aus (3.44) und der Identität (3.51) ergibt sich die Fortpflanzungsrichtung nach innen. Im folgenden sollen nur noch die avancierte Greensche Funktion und der zugehörige Operator eine Rolle spielen.

Die Streuamplitude läßt sich noch auf eine einfachere Form bringen. Dazu schreibt man $\vec{q} := k\vec{e}_r$ und verwendet $e^{-i\vec{q}\vec{r}'} = (2\pi)^{3/2}\langle\vec{q}\,|\,\vec{r}'\rangle$:

$$\begin{aligned} f_{\vec{k}}(\vec{e}_r) &= -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2}\int\langle\vec{q}\,|\,\vec{r}'\rangle V(\vec{r}')\langle\vec{r}'\,|\,u_{\vec{k}}^{(+)}\rangle\,d^3r' = \\ &= -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2}\int\langle\vec{q}\,|\,V\,|\,\vec{r}'\rangle\langle\vec{r}'\,|\,u_{\vec{k}}^{(+)}\rangle\,d^3r' = \\ &= -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2}\langle\vec{q}\,|\,V\,|\,u_{\vec{k}}^{(+)}\rangle \end{aligned} \tag{3.69}$$

Dieser Ausdruck für $f_{\vec{k}}$ hat den Vorteil, nicht mehr in einer speziellen Darstellung geschrieben zu sein.

3.4.3 Bornsche Näherung

Trotz viel Rechnerei haben wir immer noch kein praktikables Verfahren, um die gestreuten Zustände $|\,u_a^{(+)}\rangle$ konkret zu bestimmen. Sieht man sich (3.67) an, so erkennt man, daß sich das Problem auf die Berechnung der Streuamplitude reduziert, wenn man sich nur für die Asymptotik interessiert.

Ziel wird es im folgenden sein, eine Entwicklung der $|\,u_a^{(+)}\rangle$ nach dem Streupotential V aufzustellen, die dann z. B. in $f_{\vec{k}}(\vec{e}_r)$ eingesetzt werden kann. Bei "schwachen" Streupotentialen, die die einfallenden Konstituenten $|\,u_a^0\rangle$ nur wenig verändern, wird diese Entwicklung schon in niedriger Ordnung gute Ergebnisse liefern. Dazu wird die Lippmann-Schwinger-Gleichung (3.54) iterativ gelöst.

Schritt 1: Zunächst vernachlässigt man das Streuptotential V, so daß man aus (3.54) als gröbste Näherung

$$|\,u_a^{(+)}\rangle_0 = |\,u_a^0\rangle$$

erhält.

Schritt 2: Die gröbste Näherung wird nun für $|\,u_a^{(+)}\rangle$ in die rechte Seite von (3.54) eingesetzt. Man bekommt dadurch eine bessere Näherung $|\,u_a^{(+)}\rangle_1$:

$$|\,u_a^{(+)}\rangle_1 = |\,u_a^0\rangle + \mathcal{G}_0^{(+)}V\,|\,u_a^{(+)}\rangle_0 = |\,u_a^0\rangle + \mathcal{G}_0^{(+)}V\,|\,u_a^0\rangle$$

Schritt *n*: Setzt man die so erhaltenen Näherungen weiter sukzessive in die Lippmann-Schwinger-Gleichung ein, dann hat man schließlich eine beliebig genaue Approximation für $\left| u_a^{(+)} \right\rangle$:

$$\left| u_a^{(+)} \right\rangle_{n-1} = \overbrace{\left(1 + \mathcal{G}_0^{(+)} V + \left(\mathcal{G}_0^{(+)} V \right)^2 + \cdots \right)}^{n \text{ Summanden}} \left| u_a^0 \right\rangle \tag{3.70}$$

Diese Expansion heißt *Bornsche Reihe.* Man hat somit die Unbekannte $\left| u_a^{(+)} \right\rangle$ aus der rechten Seite der Lippmann-Schwinger-Gleichung eliminiert. Man beachte, daß man nebenbei eine Entwicklung des exakten Greenschen Operators $\mathcal{G}$ in (3.49) nach dem Streupotential gefunden hat. Ein Vergleich von (3.49) mit (3.70) ergibt nämlich

$$\mathcal{G}^{(+)} = \left(1 + \mathcal{G}_0^{(+)} V + \left(\mathcal{G}_0^{(+)} V \right)^2 + \cdots \right) \mathcal{G}_0^{(+)} \quad . \tag{3.71}$$

Dieses Ergebnis hätte man sich auch auf andere Art plausibel machen können. Lassen wir für einen Moment den Limes außer Acht, über den der Greensche Operator eigentlich definiert ist, so gilt

$$\mathcal{G} = \frac{1}{E-H} = \frac{1}{(E-H_0)-V} = \frac{1}{\mathcal{G}_0^{-1} - V} = \frac{1}{\mathcal{G}_0^{-1}(1-\mathcal{G}_0 V)} = \frac{1}{1-\mathcal{G}_0 V}\,\mathcal{G}_0 =$$

$$= \left(1 + \mathcal{G}_0 V + (\mathcal{G}_0 V)^2 + \cdots \right) \mathcal{G}_0 \quad .$$

Jetzt ist es möglich, Näherungen für die Streuamplitude aus (3.69) auszurechnen und somit die Asymptotik der Streuzustände genähert zu bestimmen. Legt man wieder ebene Wellen als Konstituenten des Wellenpaketes zugrunde, d. h. $\left| u_a^0 \right\rangle = \left| u_{\vec{k}} \right\rangle = \left| \vec{k} \right\rangle$, und setzt für $\left| u_{\vec{k}}^{(+)} \right\rangle$ die niedrigste Näherung ein, d. h.

$$\left| u_{\vec{k}}^{(+)} \right\rangle \approx \left| u_{\vec{k}}^{(+)} \right\rangle_0 = \left| \vec{k} \right\rangle ,$$

so wird

$$f_{\vec{k}}^1(\vec{e}_r) = -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \left\langle \vec{q} \,\middle|\, V \,\middle|\, \vec{k} \right\rangle \quad . \tag{3.72}$$

Das ist die Streuamplitude in *erster Bornscher Näherung* (die Entwicklung (3.71) macht zusammen mit (3.49) und (3.64) deutlich, daß "n-te Bornsche Näherung für die Streuamplitude" genau bedeutet, (3.71) nach dem n-ten Glied abzubrechen). Diesen Ausdruck werten wir im Ortsraum weiter aus. Durch zweimaliges Einschieben einer **1** aus Orts-Eigenzuständen bekommt man

$$\begin{aligned} f_{\vec{k}}^1(\vec{e}_r) &= -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \int \left\langle \vec{q} \,\middle|\, \vec{r} \right\rangle V(\vec{r}) \left\langle \vec{r} \,\middle|\, \vec{k} \right\rangle d^3 r = \\ &= -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2 (2\pi)^3} \int e^{-i(\vec{q}-\vec{k})\vec{r}} V(\vec{r})\, d^3 r = \\ &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i(\vec{q}-\vec{k})\vec{r}} V(\vec{r})\, d^3 r \quad . \end{aligned} \tag{3.73}$$

In erster Bornscher Näherung ist also die Streuamplitude gleich *der Fourier-Transformierten des Potentials.* Die physikalische Deutung ist diese: Ist im Streupotential die Fourier-Komponente mit dem Wellenvektor $(\vec{q}-\vec{k})$ stark vertreten, so wird die Komponente $\vec{k}$ des einfallenden Wellenpaketes in $\vec{q}$-Richtung (d. h. in $\vec{e}_r$-Richtung) besonders stark gestreut.

Einen häufigen Fall stellen kugelsymmetrische Streupotentiale $V(\vec{r}) = V(r)$ dar. Legt man die Polarachse für die Integration in (3.73) in Richtung $(\vec{k}-\vec{q})$, so wird

$$\begin{aligned} f_{\vec{k}}^1(\vec{e}_r) &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} e^{i|\vec{k}-\vec{q}| r \cos\vartheta} V(\vec{r})\, r^2 dr \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\phi = \\ &= -\frac{2m}{\hbar|\vec{k}-\vec{q}|} \int_0^{\infty} V(\vec{r})\, r \sin\left(|\vec{k}-\vec{q}| r \right) dr = \\ &= f_{\vec{k}}^1(\theta) \quad . \end{aligned} \tag{3.74}$$

Hier tritt der in Abb. 3.1 rechts eingeführte Streuwinkel θ schließlich auf. Es ist nämlich

$$|\vec{k}-\vec{q}| = |\vec{k}-k\vec{e}_r| = 2k\sin\frac{\theta}{2} \ .$$

Zum Abschluß betrachten wir den speziellen Fall des *Yukawa-Potentials*

$$V(r) = g^2\frac{e^{-r/r_0}}{r} \ . \tag{3.75}$$

Hier ist g ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung (entsprechend der Ladung beim Coulomb-Feld), und r_0 bestimmt die Reichweite. Für dieses Potential ist (3.74) leicht zu berechnen. Das Ergebnis ist

$$f^1_{\vec{k}}(\theta)_{\text{Yuk}} = -\frac{2mg^2}{\hbar^2}\frac{1}{\left(\frac{1}{r_0}\right)^2 + \left(2k\sin\frac{\theta}{2}\right)^2} \ . \tag{3.76}$$

Läßt man nun r_0 gegen ∞ gehen, so wird das Yukawa- zum Coulomb-Potential. Für die Streuamplitude in erster Bornscher Näherung ergibt sich also

$$f^1_{\vec{k}}(\theta)_{\text{Coul}} = -\frac{2mg^2}{\hbar^2}\frac{1}{4k^2\sin^2\frac{\theta}{2}} = -\frac{g^2}{4E_{\vec{k}}}\frac{1}{\sin^2\frac{\theta}{2}} \tag{3.77}$$

mit $E_{\vec{k}} = \hbar^2k^2/2m$. Zufällig ist dies sogar die *exakte* Streuamplitude am Coulomb-Potential.

3.4.4 Streuquerschnitte

Als quantitatives Maß dafür, wie stark das Potential einfallende Wellen in bestimmte Richtungen streut, hat man den *differentiellen Wirkungsquerschnitt* oder *Streuquerschnitt* $\sigma(\Omega)$ eingeführt. Er ist auf folgende Art definiert: Angenommen man hat einen Detektor, der in Richtung eines Vektors $\vec{e}_r$ (diese Richtung wird von nun an abkürzend einfach Ω genannt) und über einen kleinen Raumwinkelbereich $d\Omega$ die pro Zeiteinheit gestreuten Teilchen dN zählt. Dieses dN ist dann gleich

$$dN = j_i\,\sigma(\Omega)\,d\Omega \ . \tag{3.78}$$

Dabei ist j_i die auf den Streuer einfallende Teilchenstromdichte. Die Dimension von dN ist die einer reziproken Zeit, also hat $\sigma(\Omega)$ die Dimension einer Fläche. Bei einer homogenen Stromdichte (also einer ebenen Welle) ist der differentielle Streuquerschnitt gleich der Fläche senkrecht zum einfallenden Teilchenstrom, in die ein Teilchen eintreten kann, wenn es irgendwo im Raumwinkelbereich $d\Omega$ landen soll. Die obige Definition hat einen sehr natürlichen Ursprung: Die Stromdichte j_i und der Winkelbereich $d\Omega = \sin\vartheta\,d\vartheta\,d\phi$ sind die einzige Größen, von denen man sicher weiß, wie sie in dN eingehen — nämlich proportional. Alles andere steckt man in den Streuquerschnitt.

Interessiert man sich nicht für die Winkelverteilung der gestreuten Teilchen, sondern nur für das gesamte "Streuvermögen" des Potentials, so integriert man $\sigma(\Omega)$ über die Winkel und erhält den *totalen Streuquerschnitt*

$$\sigma^{tot} := \int \sigma(\Omega)\,d\Omega \ . \tag{3.79}$$

In unserer Behandlung der elastischen Streuung sind wir zu einem Ausdruck für die "gestreute" Wellenfunktion in großer Entfernung vom Streuer gelangt (3.67). Die Stromdichte j_f nach der Streuung ist also im Prinzip berechenbar, und es gilt

$$dN(\vec{k}) = j_f(\vec{k})\,r^2 d\Omega \qquad \Longrightarrow \qquad \sigma_{\vec{k}}(\Omega) = j_f(\vec{k})\,r^2 \ . \tag{3.80}$$

Hier muß eine Abhängigkeit vom Wellenvektor mit aufgenommen werden, da die Streuung für jede Komponente des einfallenden Wellenpaketes getrennt behandelt wird. Für die Berechnung von j_f soll uns nur der Radialwellen-Anteil in (3.67) interessieren (die durchgehende ebene Welle ist uninteressant, da sie nichts über das Streuverhalten aussagt). Wie man zeigen kann, ist

$$j_f(\vec{k}) = \frac{\hbar k}{mr^2}\left|f_{\vec{k}}(\Omega)\right|^2 + O(r^{-3}) \ .$$

Mit (3.80) und $j_i = \hbar k/m$ (alle Konstituenten des Wellenpaketes in einer Richtung) wird dann schließlich

$$\sigma_{\vec{k}}(\Omega) = \left|f_{\vec{k}}(\Omega)\right|^2 \ . \tag{3.81}$$

Das gilt also in großer Entfernung vom Streuzentrum.

3.5 Streuung identischer Teilchen

Hier soll ein Streuprozeß zweier ununterscheidbarer Teilchen betrachtet werden, die über ein abstandsabhängiges Potential V wechselwirken. Der Hamiltonian lautet

$$H = \frac{\vec{p}_1^{\,2}}{2m} + \frac{\vec{p}_2^{\,2}}{2m} + V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \quad . \tag{3.82}$$

Umgeschrieben auf Schwerpunkts- ($\vec{R}$) und Relativkoordinaten ($\vec{r}$) wird dies zu

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^{\,2}}{2\mu} + V(r) \;, \quad M = 2m \;, \quad \mu = \frac{m}{2} \;,$$

wenn man annimmt, daß das Wechselwirkungspotential nur vom Abstand der beiden Teilchen abhängt. Die Abspaltung der Schwerpunktsbewegung erfolgt bekanntlich mit dem Ansatz für die Wellenfunktion:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{i\vec{P}(\vec{r}_1+\vec{r}_2)/2\hbar}\phi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \tag{3.83}$$

Nun muß jedoch irgendwie der Ununterscheidbarkeit der Teilchen Rechnung getragen werden. Da der genaue Ablauf des Streuprozesses nicht bekannt ist, gibt es generell zwei Möglichkeiten (siehe Abb. 3.3). Eine Vertauschung der beiden Teilchen kommt der Ersetzung

$$\theta \quad \longrightarrow \quad \pi - \theta$$

gleich. Hat man es mit *Fermionen* zu tun, so muß die gesamte Wellenfunktion antisymmetrisch unter Vertau-

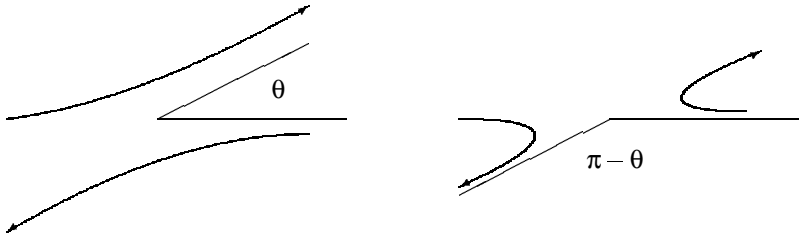


Abbildung 3.3: *Streuung identischer Teilchen. Die beiden dargestellten Streuprozesse sind ununterscheidbar.*

schung der Teilchen sein (d. h. ein Eigenzustand zu P_{12} zum Eigenwert -1). Unter Einbeziehung des Spin lautet dann (3.83)

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, s) = e^{i\vec{P}(\vec{r}_1+\vec{r}_2)/2\hbar}\phi_{S/T}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \cdot \begin{cases} |\,0,0\rangle \\ |\,1,*\rangle \end{cases} \quad .$$

Die Ortswellenfunktion ϕ für die Differenzkoordinate ist je nach Spinzustand symmetrisch (Singulett) oder antisymmetrisch (Triplett) unter P_{12} (bei Bosonen müßte die Wellenfunktion ψ symmetrisch unter P_{12} sein). Wir wollen die beiden Situationen "Singulett" und "Triplett" in großer Entfernung vom Streuzentrum genauer untersuchen:

- *Singulett.* Es ist bekannt, daß die Ortswellenfunktion folgendermaßen aussieht:

$$\phi(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \left(e^{i\vec{k}(\vec{r}_1-\vec{r}_2)} + e^{i\vec{k}(\vec{r}_2-\vec{r}_1)}\right) + e^{ik|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\,\frac{f(\theta) + f(\pi-\theta)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tag{3.84}$$

  Durch den Zähler des letzten Bruches (die Streuamplitude) ist die geforderte Symmetrie gesichert. Es folgt für den differentiellen Streuquerschnitt

$$\left.\frac{d\sigma}{d\Omega}\right|_S = |f(\theta) + f(\pi-\theta)|^2 \quad . \tag{3.85}$$

- *Triplett.* Hier wird wegen der geforderten Antisymmetrie die Ortswellenfunktion zu

$$\phi(\vec{r}_1-\vec{r}_2)=\left(e^{i\vec{k}(\vec{r}_1-\vec{r}_2)}-e^{i\vec{k}(\vec{r}_2-\vec{r}_1)}\right)+e^{ik|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\frac{f(\theta)-f(\pi-\theta)}{|\vec{r}_1-\vec{r}_2|}\,, \tag{3.86}$$

  und für den differentiellen Streuquerschnitt gilt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}\Big|_T=|f(\theta)-f(\pi-\theta)|^2\quad. \tag{3.87}$$

Der Vergleich mit der *klassischen Physik,* wo

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}=|f(\theta)|^2+|f(\pi-\theta)|^2\,,$$

macht einen wichtigen Unterschied deutlich: Klassisch überlagern sich die beiden Streuquerschnitte einfach, es gibt keine Interferenzen. Quantenmechanisch jedoch ist in bestimmten Winkelgebieten durchaus eine gegenseitige Auslöschung der beiden Streuvorgänge möglich.

Betrachtet man *unpolarisierte Teilchen,* bei denen also der Spinzustand nicht von vorneherein auf Singulett bzw. Triplett festgelegt ist, so muß man annehmen, daß sich das System mit gleicher Wahrscheinlichkeit in einem der vier möglichen Spinzustände befindet und erhält

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}=\frac{3}{4}\frac{d\sigma}{d\Omega}\Big|_T+\frac{1}{4}\frac{d\sigma}{d\Omega}\Big|_S\quad. \tag{3.88}$$

Kapitel 4

Relativistische Quantenmechanik

Kovarianz — Klein-Gordon-Gleichung — Ladungs- und Stromdichten — Dirac-Gleichung — Lösung der Dirac-Gleichung für freie Teilchen — Helizität — "Dirac-See" und Löchertheorie — Dirac-Gleichung im Zentralfeld — Spin-Bahn-Kopplung — nichtrelativistische Näherungen — Pauli-Gleichung — Spin-g-Faktor — Darwin-Term — das reale H-Atom — Paschen-Back- und Zeeman-Effekt — Zitterbewegung — γ-Matrizen — relativistische Schreibweise — Minimalsubstitution — Lorentz-Kovarianz — Waerden-Gleichung — Weyl-Gleichung

4.1 Koordinatentransformationen

Zunächst sollen verschiedene Koordinatentransformationen untersucht werden. Die SG für ein freies Teilchen lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t} \quad . \tag{4.1}$$

Transformiert man nun das Koordinatensystem auf irgendeine Art und Weise, so wird sich eine neue Wellenfunktion $\psi'(\vec{r}\,',t')$ ergeben. Gilt dann nach wie vor

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{r'}\psi'(\vec{r}\,',t') = i\hbar\frac{\partial\psi'(\vec{r}\,',t')}{\partial t'} \ ,$$

wobei es eine eineindeutige Zuordnung von ψ zu ψ' geben muß, so heißt die SG — oder andere Gleichungen, auf die wir noch zu sprechen kommen — unter dieser Transformation *kovariant*. Wir ziehen folgende Transformationen in Betracht:

- *Galilei-Transformation.* Die neuen (gestrichenen) Koordinaten ergeben sich aus den alten durch

$$x' = x - vt, \quad y' = y, \quad z' = z, \quad t' = t \quad \Longrightarrow \quad p'_x = p_x - mv, \quad p'_y = p_y, \quad p'_z = p_z \ .$$

- *Rotationen.* Es gilt

$$\vec{r}\,' = R\vec{r} \ ,$$

  wobei R eine orthogonale Matrix ist.

- *Lorentz-Transformation.* Es ist

$$x' = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \quad y' = y, \quad z' = z, \quad ct' = \frac{ct - vx/c}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \ .$$

Schon allein die Tatsache, daß in der SG Zeit- und Ortsableitungen nicht in der gleichen Ordnung auftreten, führt zu dem Schluß, daß sie nicht Lorentz-kovariant sein kann.

4.2 Die Klein-Gordon-Gleichung

Der Schrödinger-Gleichung liegt bekanntlich die nichtrelativistische Energie-Impuls-Beziehung

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

zugrunde. Um zu einer relativistisch korrekten Formulierung der Quantenmechanik zu kommen, muß man jedoch von

$$p_\mu p^\mu = m^2c^2 \quad \Rightarrow \quad E^2 = c^2\vec{p}^2 + m^2c^4 \tag{4.2}$$

ausgehen. Unter Anwendung des *Korrespondenzprinzips*

$$E \longleftrightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \qquad \vec{p} \longleftrightarrow \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} \tag{4.3}$$

gelangt man sofort zur *Klein-Gordon-Gleichung*

$$\left(\underbrace{-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}+\Delta}_{=-\Box} - \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\right)\psi(\vec{r},t) = 0\,, \tag{4.4}$$

die man auch kurz als

$$\left(\Box+\mu^2\right)\psi(\vec{r},t) = 0 \quad \text{mit} \quad \mu = \frac{mc}{\hbar} \tag{4.5}$$

schreibt. Die Größe μ ist der Kehrwert der *Compton-Wellenlänge* des Elektrons. Der große Vorteil dieser Gleichung liegt in der Tatsache, daß der d'Alembert-Operator $\Box = \partial^\mu\partial_\mu$ *Lorentz-kovariant* ist. Damit ist die Klein-Gordon-Gleichung kovariant unter Lorentz-Transformationen. Ebene Wellen der Form

$$\psi(\vec{r},t) = A\,e^{i(\vec{p}\vec{r}-Et)/\hbar}$$

sind Lösungen von (4.4), und Einsetzen liefert wieder die Impuls-Energie-Beziehung (4.2). Die Gleichung hat aber auch gewisse Nachteile:

- Sie ist *zweiter Ordnung in der Zeit,* d. h. zur exakten Lösung müssen sowohl die Wellenfunktion zum Anfangszeitpunkt $\psi(\vec{r},t=t_0)$ als auch ihre Zeitableitung $\partial\psi(\vec{r},t=t_0)/\partial t$ in allen Raumpunkten bekannt sein. Man möchte aber gerne die gesamte Zeitentwicklung allein aus $\psi(\vec{r},t=t_0)$ ableiten können, so wie bei der Schrödinger-Gleichung. Allerdings ist dies nur ein scheinbarer Nachteil. Im Gegenteil äußert sich hierin das Vorhandensein eines weiteren Freiheitsgrades, nämlich der *Ladung* des Teilchens. Man kann durch Einführung einer *formal* zweikomponentigen Wellenfunktion die Klein-Gordon-Gleichung in erster Ordnung in der Zeit schreiben (siehe auch [1, Kap. 22]).

- Die Kontinuitätsgleichung liefert keine stets positive Wahrscheinlichkeitsdichte. Um die Gleichung zu erhalten, multipliziert man (4.4) von links mit ψ^* und die zu (4.4) komplex konjugierte Gleichung von links mit ψ. Durch Subtraktion ergibt sich

$$\psi^*\left(-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}+\Delta-\frac{m^2c^2}{\hbar^2}\right)\psi - \psi\left(-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}+\Delta-\frac{m^2c^2}{\hbar^2}\right)\psi^* = 0\,,$$

  daraus folgt

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial}{\partial t}\left[\psi\frac{\partial}{\partial t}\psi^* - \psi^*\frac{\partial}{\partial t}\psi\right] + \vec{\nabla}\left[\psi^*\vec{\nabla}\psi - \psi\vec{\nabla}\psi^*\right] = 0$$

  und somit

$$\frac{\partial\rho(\vec{r},t)}{\partial t} + \vec{\nabla}\vec{j}(\vec{r},t) = 0 \quad \text{mit} \quad \begin{aligned}\rho(\vec{r},t) &= \frac{i\hbar}{2mc^2}\left[\psi^*\frac{\partial}{\partial t}\psi - \psi\frac{\partial}{\partial t}\psi^*\right]\\ \vec{j}(\vec{r},t) &= \frac{\hbar}{2im}\left[\psi^*\vec{\nabla}\psi - \psi\vec{\nabla}\psi^*\right]\end{aligned}\,. \tag{4.6}$$

  Es gilt zwar der Erhaltungssatz

$$\int \rho(\vec{r},t)\,d^3r = \text{const.}\,, \tag{4.7}$$

allerdings ist ρ nicht überall notwendig positiv. Dies verlangt eine *Uminterpretation* der Größen ρ und $\vec{j}$ als *Ladungs- und Stromdichte.* Offenbar kann die Klein-Gordon-Gleichung ladungsbehaftete Teilchen beschreiben, allerdings ohne Spin. Der Erhaltungssatz (4.7) fordert dann also die *Erhaltung der Gesamtladung.*

Unser Ziel ist die relativistische Beschreibung eines *spinbehafteten* Teilchens, des Elektrons. Da der Spin nicht konsistent in die Klein-Gordon-Gleichung aufgenommen werden kann, ist sie also zu diesem Zweck ungeeignet. In Abschnitt 5.5 über Quantenfeldtheorie wird sie jedoch noch ihre Berechtigung erfahren.

4.3 Die Dirac-Gleichung

Im Hinblick auf günstigere Randbedingungen stellen wir die *Forderung,* daß die Gleichung zur Beschreibung des Elektrons die Form

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi \tag{4.8}$$

haben soll. Außerdem sollte die Gleichung kovariant unter Lorentz-Transformationen sein. Da x^μ und $\partial/\partial x^\mu$ Vierervektoren bilden, darf H nur *erste räumliche Ableitungen* enthalten. Wir versuchen daher folgenden Ansatz:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left(c\vec{\alpha}\vec{p} + \beta mc^2\right)\psi\,, \tag{4.9}$$

mit

$$\vec{p} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} \quad \text{und} \quad \vec{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3),\ \beta \text{ Matrizen.}$$

Daß $\vec{\alpha}$ und β Matrizen sein müssen, folgt aus noch herzuleitenden Beziehungen zwischen ihnen (siehe (4.14) bis (4.16)). Die Wellenfunktion ψ ist ein *n-Tupel* von Einzelfunktionen, die in Form einer Spaltenmatrix angeordnet sind. Die Dimensionen und das genaue Aussehen der Matrizen werden später noch festgelegt. Um Mißverständnisse bei der Interpretation von (4.9) zu vermeiden, sei hier die ausführliche Komponentenschreibweise angegeben:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_\mu = \sum_\nu \left(c\sum_i (\alpha_i)_{\mu\nu} p_i + mc^2\beta_{\mu\nu}\right)\psi_\nu$$

Gleichung (4.9) ist die *Dirac-Gleichung*. Die ebenen Wellen

$$\psi(\vec{r},t) = A\,e^{i(\vec{p}\vec{r}-Et)/\hbar}$$

sollen wieder Lösungen von (4.9) sein. Einsetzen liefert

$$\left[\left(c\vec{\alpha}\vec{p} + \beta mc^2\right) - E\right]A = 0\ . \tag{4.10}$$

Wie müssen die Matrizen α_i und β aussehen, damit dies auf (4.2) führt? Gleichung (4.10) ist ein *lineares Eigenwertproblem* für die Spaltenmatrix A. Durch Multiplikation von links mit $[H+E]$ bekommt man die Bestimmungsgleichung

$$\left(H^2 - E^2\right)A = 0\,, \tag{4.11}$$

da H mit E vertauscht. Dies soll für alle Eigenvektoren A gelten. Außerdem gilt die relativistische Energie-Impuls-Beziehung, so daß sich die Gleichung

$$E^2 = \left(c\vec{\alpha}\vec{p} + \beta mc^2\right)^2 \stackrel{!}{=} c^2\vec{p}^{\,2} + m^2c^4 \tag{4.12}$$

ergibt, die in Komponenten ausgeschrieben so lautet:[1]

$$E^2 = c^2\left(\frac{1}{2}\sum_{i,k=1}^{3}(\alpha_i\alpha_k + \alpha_k\alpha_i)p_ip_k + mc\sum_{i=1}^{3}(\alpha_i\beta + \beta\alpha_i)p_i + \beta^2m^2c^2\right) \stackrel{!}{=} c^2\left(\vec{p}^{\,2} + m^2c^2\right) \tag{4.13}$$

In der Mitte steht eine Matrix, also sind die linke und rechte Seite als Vielfache einer Einheitsmatrix zu verstehen. Bei dieser Gleichung wurde verwendet, daß $\vec{\alpha}$ und β mit $\vec{r}$, $\vec{p}$ und t kommutieren. Dies folgt aus zwei Tatsachen:

[1] Diese Operation bedeutet nichts anderes als daß die Lösungen Dirac-Gleichung komponentenweise auch Lösungen der Klein-Gordon-Gleichung sein sollen. Siehe dazu auch Abschnitt 4.8.1 und [22, Kap. 52].

- Man betrachte ein freies Teilchen. Eine Orts- oder Zeitabhängigkeit von $\vec{\alpha}$ und β hätte Kräfte auf das Teilchen zur Folge, da die Energie abhängig vom Ort würde. Das ist nicht möglich.
- Da die Dirac-Gleichung linear in allen Ableitungen sein soll, können $\vec{\alpha}$ und β auch keine solchen enthalten.

Also sind $\vec{\alpha}$ und β Konstanten. Allerdings kommt man ohne diese "windigen" Argumente auch aus, wenn man einfach fordert, daß die gesuchten Matrizen möglichst einfache Orts- und Zeitanhängigkeiten haben sollen. Kann man mit Konstanten die geforderten Eigenschaften erreichen (Energie-Impuls-Beziehung, Vertauschungsrelationen), dann hat man das Ziel erreicht. Um die relativistische Energie-Impuls-Beziehung zu erfüllen, muß laut (4.13) gelten:

$$\alpha_i\alpha_k + \alpha_k\alpha_i = 2\delta_{ik} \tag{4.14}$$
$$\alpha_i\beta + \beta\alpha_i = 0 \tag{4.15}$$
$$\beta^2 = 1 \tag{4.16}$$

Die ersten beiden Gleichungen kann man auch kompakter schreiben:

$$\left[\alpha_i, \alpha_k\right]_+ = 2\delta_{ik}$$
$$\left[\alpha_i, \beta\right]_+ = 0$$

Die Klammer $\left[\,,\right]_+$ heißt *Antikommutator.* Sie ist definiert durch

$$\left[A, B\right]_+ := AB + BA \ .$$

Die vier gesuchten Matrizen antikommutieren also paarweise und ihre Quadrate sind gleich **1**. Bei der Bestimmung der Matrizen sind folgende Gesetzmäßigkeiten hilfreich:

- Die Matrizen haben *gerade Dimension.* Es gilt nämlich wegen (4.15)

$$\beta\alpha_i = -\alpha_i\beta = (-\mathbf{1})\alpha_i\beta \ . \tag{4.17}$$

  Bildet man von beiden Seiten die Determinante, so ergibt sich

$$\det\beta \det\alpha_i = (-1)^N \det\alpha_i \det\beta \ ,$$

  und da alle Matrizen ihre eigenen Inversen und somit nicht singulär sind, folgt

$$(-1)^N = 1 \ ,$$

  d. h. N, die Dimension der Matrizen, ist gerade.

- Die Matrizen sind *spurlos.* Aus (4.17) bekommt man durch Multiplikation mit $\alpha_i^{-1} = \alpha_i$ von links und Spurbildung

$$\mathrm{Sp}\,(\alpha_i\beta\alpha_i) = \mathrm{Sp}\,(\alpha_i\alpha_i\beta) = \mathrm{Sp}\,\beta = \mathrm{Sp}\,(-\beta) \ ,$$

  Analoges für die α_i durch Multiplikation mit β von rechts.

Die Gleichungen (4.14) bis (4.16) sind zur eindeutigen Bestimmung nicht ausreichend, man hat noch einige Freiheiten. Deshalb *wählen* wir β *diagonal.* Da die Quadrate aller vier Matrizen gleich **1** sind, müssen nach dem Determinanten-Multiplikationssatz ihre Eigenwerte ± 1 betragen. Wir wählen für β die Form

$$\beta = \left(\begin{array}{ccc|ccc} 1 & 0 & \cdots & & & \\ 0 & \ddots & & & 0 & \\ \vdots & & 1 & & & \\ \hline & & & -1 & & \vdots \\ & 0 & & & \ddots & 0 \\ & & & \cdots & 0 & -1 \end{array}\right) \ .$$

Die Matrix β kann kein Vielfaches von **1** sein, sonst würde sie nicht mit den α_i antikommutieren. Aus der Spurlosigkeit folgt, daß die beiden diagonalen Blöcke gleiche Dimension haben. Sei diese Dimension gleich n. Für $n = 1$ kennt man vier linear unabhängige Matrizen, nämlich die drei Pauli-Matrizen (2.5) und die Einheitsmatrix. Jede 2×2-Matrix kann als Linearkombination dieser vier Matrizen geschrieben werden. Dann läßt sich leicht zeigen, daß die einzige Matrix, die mit den Pauli-Matrizen antikommutiert, die Nullmatrix ist.[2] Also müssen die α_i und β mindestens die Dimension vier haben. Matrizen, die den geforderten Relationen (4.14) bis (4.16) genügen, sind

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \qquad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} . \tag{4.18}$$

Wir verlangen, daß die gesuchten Matrizen möglichst niedrigen Rang haben sollen, also nimmt man die gefundene Lösung als gegeben hin. Die Wellenfunktion ψ hat also *vier Komponenten.*

Die Einführung elektromagnetischer Felder geschieht wie üblich durch die Substitutionen

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \;\rightarrow\; i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\varphi(\vec{r}) \qquad \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} \;\rightarrow\; \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r}) \tag{4.19}$$

über die Potentiale $\vec{A}$ und φ. Hierbei ist wie früher schon zu beachten, daß e die Teilchenladung *mit Vorzeichen* ist, d. h. für das Elektron gilt $e = -|e|$. Der Nachweis der Kovarianz der Dirac-Gleichung folgt in Abschnitt 4.6.2.

4.3.1 Wahrscheinlichkeitsströme und -dichten

Die zur Dirac-Gleichung adjungierte Gleichung lautet

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi^\dagger = (H\psi)^\dagger \ . \tag{4.20}$$

Da

$$\psi = \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{bmatrix}, \quad \text{ist} \quad \psi^\dagger = [\psi_1^*, \psi_2^*, \psi_3^*, \psi_4^*] \ ,$$

was zu der Identität

$$\psi^\dagger\psi = \sum_i \psi_i^*\psi_i$$

führt. Wir definieren die *Wahrscheinlichkeitsdichte*

$$\rho(\vec{r},t) = \psi^\dagger\psi \ . \tag{4.21}$$

Nun gilt

$$\frac{d}{dt}\int \rho\, d^3r = \int \frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r},t)\, d^3r = \int \left(\dot{\psi}^\dagger\psi + \psi^\dagger\dot{\psi}\right) d^3r \overset{(4.20)}{=} \frac{1}{i\hbar}\int \left(-(H\psi)^\dagger\psi + \psi^\dagger H\psi\right) d^3r = 0 \ ,$$

da wegen der Hermitezität des Hamiltonian $\int (H\psi)^\dagger\psi\, dV = \int \psi^\dagger H\psi\, dV$ gilt. Das Integral über die Wahrscheinlichkeitsdichte ist also eine Konstante der Bewegung. Das läßt auf die Existenz einer Kontinuitätsgleichung hoffen. Wir multiplizieren (4.9) von links mit $\psi^\dagger$ und die adjungierte Gleichung (4.20) von rechts mit ψ. Die resultierenden Gleichungen lauten

$$\begin{aligned} i\hbar\psi^\dagger\frac{\partial}{\partial t}\psi &= \psi^\dagger\left(c\vec{\alpha}\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} + \beta mc^2\right)\psi \\ -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial t}\psi^\dagger\right)\psi &= \left(i\hbar c\left(\vec{\nabla}\psi^\dagger\right)\vec{\alpha} + \psi^\dagger\beta mc^2\right)\psi \ , \end{aligned}$$

[2] Beschränkt man sich auf eine oder zwei Raumdimensionen, dann ist tatsächlich eine zweikomponentige Dirac-Gleichung erster Ordnung möglich. Die Vierkomponentigkeit ist *keine* Folge der vierdimensionalen Raumzeit!

und Subtraktion der zweiten von der ersten liefert

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(\psi^\dagger\psi\right) = c\psi^\dagger\vec{\alpha}\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi - i\hbar c\left(\vec{\nabla}\psi^\dagger\right)\vec{\alpha}\psi = c\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\left(\psi^\dagger\vec{\alpha}\psi\right) \quad .$$

Definiert man die *Wahrscheinlichkeitsstromdichte*

$$\vec{j} := c\psi^\dagger\vec{\alpha}\psi\,, \tag{4.22}$$

so bekommt man das gewünschte Ergebnis

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \vec{\nabla}\vec{j} = 0 \quad . \tag{4.23}$$

Im Hinblick auf die spätere Behandlung der Dirac-Gleichung sei gleich die kovariante Schreibweise erwähnt. Mit der Definition

$$j^\mu = \left(c\rho, \vec{j}\right)$$

wird (4.23) zu

$$\partial_\mu j^\mu = 0 \quad . \tag{4.24}$$

Der Nachweis, daß die Viererstromdichte j^μ tatsächlich ein Vierervektor ist, folgt in Abschnitt 4.6.2.

4.3.2 Lösung der Dirac-Gleichung für freie Teilchen

Wie bereits erwähnt, sind die ebenen Wellen

$$\psi^\mu_{\vec{p}}(\vec{r}) = A^\mu_{\vec{p}} e^{i(\vec{p}\vec{r}-Et)/\hbar}$$

Lösungen der Dirac-Gleichung (4.9). Es erweist sich als günstig, die vierkomponentige Amplitude $A^\mu_{\vec{p}}$ in obere und untere Komponentenpaare aufzuteilen. In Vektorschreibweise wird das

$$A_{\vec{p}} = \begin{bmatrix} a(\vec{p}) \\ b(\vec{p}) \end{bmatrix}, \quad \text{mit} \quad a(\vec{p}) = \begin{bmatrix} a_1(\vec{p}) \\ a_2(\vec{p}) \end{bmatrix}, \quad b(\vec{p}) = \begin{bmatrix} b_1(\vec{p}) \\ b_2(\vec{p}) \end{bmatrix} \quad . \tag{4.25}$$

Einsetzen von $\psi^\mu_{\vec{p}}(\vec{r})$ in die Dirac-Gleichung ergibt das Eigenwertproblem

$$EA^\mu_{\vec{p}} = \left(c\vec{\alpha}\vec{p} + \beta mc^2\right)A^\mu_{\vec{p}}\,, \tag{4.26}$$

oder mit (4.25) separiert:

$$Ea(\vec{p}) = c(\vec{\sigma}\vec{p})b(\vec{p}) + mc^2 a(\vec{p}) \tag{4.27}$$

$$Eb(\vec{p}) = c(\vec{\sigma}\vec{p})a(\vec{p}) - mc^2 b(\vec{p}) \tag{4.28}$$

Das sind vier lineare, gekoppelte, homogene Gleichungen für a und b. Durch nullsetzen der Determinante des Systems bekommt man die relativistische Energie-Impuls-Beziehung (4.2) zurück, außerdem durch Auflösen von (4.28) nach b und Einsetzen in (4.27):

$$c^2(\vec{\sigma}\vec{p})^2 a = (E^2 - m^2c^4)a$$

Mit der allgemeinen Beziehung

$$(\vec{\sigma}\vec{u})(\vec{\sigma}\vec{v}) = \vec{u}\vec{v} + i\vec{\sigma}(\vec{u}\times\vec{v}) \tag{4.29}$$

ergibt das wieder (4.2). Wir suchen nun linear unabhängige Lösungen des Gleichungssystems. Dazu unterscheiden wir die Fälle $E > 0$ und $E < 0$:

1. Fall: $E = +\sqrt{c^2\vec{p}^2 + m^2c^4} > 0$. Man legt in (4.28) a fest und löst nach b auf. Für a wählt man geschickterweise $\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$ bzw. $\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$. Die Lösungen für $A_{\vec{p}}$ lauten dann

$$A^{+,\uparrow}_{\vec{p}} = N\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{c\vec{\sigma}\vec{p}}{E+mc^2}\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \end{bmatrix} \qquad A^{+,\downarrow}_{\vec{p}} = N\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{c\vec{\sigma}\vec{p}}{E+mc^2}\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \end{bmatrix} \quad . \tag{4.30}$$

Es muß geprüft werden, inwieweit die gefundenen Lösungen normierbar sind, also N bestimmbar ist. Wir berechnen dazu

$$\begin{aligned} A^{+,\uparrow\dagger}_{\vec{p}} A^{+,\uparrow}_{\vec{p}} &= N^2 \left(1 + 0 + \frac{c^2(\vec{\sigma}\vec{p})^2}{(E+mc^2)^2} + 0\right) = \frac{N^2}{(E+mc^2)^2}\left(E^2 + m^2c^4 + 2Emc^2 + c^2p^2\right) = \\ &= \frac{N^2}{(E+mc^2)^2}\left(2E(E+mc^2)\right) = \frac{2EN^2}{E+mc^2} \stackrel{!}{=} 1 \ . \end{aligned}$$

Also setzt man

$$N = \sqrt{\frac{E+mc^2}{2E}} \, ,$$

und die Wellenfunktion ist normiert.

Im Fall $E > 0$ ist folgendes zu beachten: Die oberen beiden Komponenten von $A_{\vec{p}}$ sind viel größer als die unteren beiden, denn es gilt

$$\frac{c\vec{\sigma}\vec{p}}{E+mc^2} \approx \frac{cp}{mc^2} \approx \frac{cmv}{mc^2} = \frac{v}{c} \ll 1$$

zumindest in einer nichtrelativistischen Situation.

2. Fall: $E = -\sqrt{c^2\vec{p}^2 + m^2c^4} < 0$. Hier kann in (4.27) b festgelegt und a bestimmt werden. Das führt auf die Lösungen

$$A^{-,\uparrow}_{\vec{p}} = N \begin{bmatrix} \frac{c\vec{\sigma}\vec{p}}{E-mc^2} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \\ \begin{matrix} 1 \\ 0 \end{matrix} \end{bmatrix} \qquad A^{-,\downarrow}_{\vec{p}} = N \begin{bmatrix} \frac{c\vec{\sigma}\vec{p}}{E-mc^2} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\ \begin{matrix} 0 \\ 1 \end{matrix} \end{bmatrix} \ . \tag{4.31}$$

Jetzt sind aber die *unteren* Komponenten dominant gegenüber den oberen! Der Normierungsfaktor ist in diesem Fall gleich

$$N = \sqrt{\frac{E-mc^2}{2E}} \, ,$$

also identisch mit jenem für $E > 0$.

Vertauscht man also in den Lösungen für $E > 0$ die oberen mit den unteren Komponenten und ersetzt gleichzeitig $\vec{p}$ durch $-\vec{p}$, dann bekommt man die Lösungen für $E < 0$ auch direkt.

In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß der sogenannte *Helizitätsoperator*

$$\sigma_p = \frac{\vec{\sigma}'\vec{p}}{|\vec{p}|} \quad \text{mit} \quad \vec{\sigma}' := \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix} \tag{4.32}$$

mit dem Hamiltonian vertauscht. In der Tat sind die gefundenen ebenen Wellen bereits Eigenzustände zu σ_p, und zwar zu den Eigenwerten ± 1 (deswegen die zweifache Entartung der Eigenzustände von H), falls der Impulsvektor in z-Richtung zeigt. Der Operator σ_p beschreibt also den Spinzustand des Teilchens entlang der Ausbreitungsrichtung $\vec{p}/|\vec{p}|$. Man nennt Eigenzustände des Helizitätsoperators zum Eigenwert $+1$ Zustände mit *positiver Helizität,* ihre Spinrichtung liegt parallel zur Ausbreitungsrichtung (das sind obige Zustände mit Index '$\uparrow$'). Die Zustände mit Eigenwert -1 haben folglich negative Helizität.

Man kann einen weiteren Operator definieren, der aus einem Eigenzustand jeweils das Vorzeichen der Energie gewinnt. Er hat also auch die Eigenwerte ± 1 und lautet

$$\Lambda = \frac{c\vec{\alpha}\vec{p} + \beta mc^2}{\sqrt{c^2\vec{p}^2 + m^2c^4}} \ . \tag{4.33}$$

Der Normierungsfaktor N für die freien Wellenfunktionen kann damit einheitlich für beide Fälle $E > 0$ und $E < 0$ so geschrieben werden:

$$N = \sqrt{\frac{\lambda E + mc^2}{2\lambda E}}$$

Dabei ist λ der Eigenwert von Λ zur entprechenden Wellenfunktion.

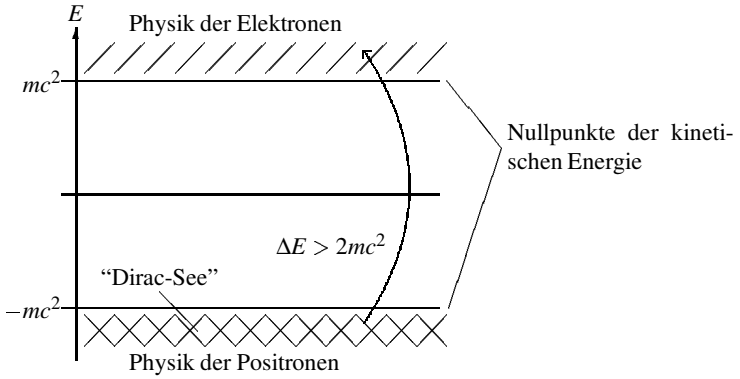


Abbildung 4.1: *Zur Dirac-Theorie der Positronen.*

Diracs Leistung bestand vor allem darin, die Lösungen mit negativer Energie nicht als physikalisch unsinnig abzutun. Er postulierte, daß zu diesen Zuständen eine bisher nicht beobachtete Art von Teilchen gehöre, sogenannte *Antiteilchen.* Sie sollen die zum Elektron entgegengesetzte Ladung tragen, sonst aber in allen Eigenschaften mit diesem übereinstimmen. Für diese "Anti-Elektronen" hat sich die Bezeichnung *Positronen* eingebürgert. Die Zustände negativer Energie kann man sich als aufgefüllt vorstellen ("Dirac-See"), was auch die Erklärung dafür liefert, daß nicht alle Elektronen früher oder später in den Bereich negativer Energie zurückfallen. Der Prozeß der Paarerzeugung kann dann so erklärt werden, daß unter Aufwendung einer Energie größer $2mc^2$ ein Elektron aus dem Dirac-See gelöst und in die Region positiver Eigenwerte gehoben wird. Es bleibt ein "Loch" zurück, das Positron. Beträgt die aufgewandte Energie genau $2mc^2$, so ruhen die Teilchen nach ihrer Erzeugung, da keine Energie mehr übrig ist, die in einen Impuls gesteckt werden könnte.

Die Löcher-Theorie wird später in Abschnitt 4.7 noch einmal aufgegriffen, wenn ein leistungsfähigerer Formalismus zur Verfügung steht.

4.3.3 Dirac-Gleichung im Zentralfeld

Laut (4.19) wird das Zentralpotential $\varphi(r)$ durch

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\varphi(r)\right)\psi = \left(c\vec{\alpha}\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} + \beta mc^2\right)\psi \tag{4.34}$$

in der Dirac-Gleichung berücksichtigt. Um eine zeitfreie Gleichung zu erhalten, macht man den Separationsansatz

$$\psi = \phi(\vec{r})\, e^{-iEt/\hbar}\,,$$

der auf das Eigenwertproblem

$$\left(\underbrace{c\vec{\alpha}\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} + \beta mc^2}_{=:H_0} + e\varphi\right)\phi = E\phi \tag{4.35}$$

führt. Um gleich einen prinzipiellen Unterschied zur nichtrelativistischen Behandlung des Problems hervorzuheben, betrachten wir den Kommutator $\left[L_3, H\right]$, wobei wir

$$\vec{L} := \vec{r}\times\vec{p}\,\mathbf{1} \quad \text{und} \quad \vec{\sigma}' = \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix}$$

definieren. Zunächst gilt $\left[L_z, \varphi\right] = 0$ wegen $\varphi(\vec{r}) = \varphi(r)$. Weiter ist dann

$$\begin{aligned}
\left[L_z, H\right] &= c\vec{\alpha}\left((xp_y - yp_x)\vec{p} - \vec{p}(xp_y - yp_x)\right) = \\
&= c\vec{\alpha}((xp_y - yp_x)p_x\vec{e}_x + (xp_y - yp_x)p_y\vec{e}_y + (xp_y - yp_x)p_z\vec{e}_z - \\
&\quad - \vec{e}_x p_x(xp_y - yp_x) - \vec{e}_y p_y(xp_y - yp_x) - \vec{e}_z p_z(xp_y - yp_x)) = \\
&= ci\hbar\,(\alpha_x p_y - \alpha_y p_x) \neq 0\ .
\end{aligned}$$

Also ist der Drehimpuls $\vec{L}$ keine Erhaltungsgröße. Allerdings gilt auch folgendes:

$$\begin{aligned}\frac{\hbar}{2}\left[\sigma_z',H\right] &= \frac{\hbar}{2}\left(\sigma_z'\left(c\vec{\alpha}\vec{p}+\beta mc^2\right)-\left(c\vec{\alpha}\vec{p}+\beta mc^2\right)\sigma_z'\right)=2ic\frac{\hbar}{2}\left(\alpha_y p_x-\alpha_x p_y\right)= \\ &= -\left[L_z,H\right]\end{aligned}$$

Es gibt also eine *neue Erhaltungsgröße,* die einer Drehimpulsalgebra gehorcht. Man definiert

$$\vec{J}:=\vec{L}+\frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}' \quad . \tag{4.36}$$

Für $\vec{J}$ gilt $\left[\vec{J},H\right]=0$. Somit lassen sich die Eigenzustände von H nach J^2 und J_z klassifizieren, und es gibt eine neue gute Drehimpuls-Quantenzahl j. Die Spin-Bahn-Kopplung ist also in der Dirac-Gleichung bereits enthalten!

Die Energieniveaus für ein Elektron im Coulomb-Potential

$$e\varphi(\vec{r})=-\frac{Ze^2}{r}$$

ergeben sich aus der Lösung der Dirac-Gleichung (Rechnung siehe [2, Kap. 23] u. a.) zu

$$E_{nj}=mc^2\left[1+\left(\frac{Z\alpha}{n-\left(j+\frac{1}{2}\right)+\sqrt{\left(j+\frac{1}{2}\right)^2-Z^2\alpha^2}}\right)^2\right]^{-\frac{1}{2}} \quad \text{mit} \quad \alpha=\frac{e^2}{\hbar c}\approx\frac{1}{137} \quad . \tag{4.37}$$

Dabei gilt $n\in\mathbf{N}$ und $0\le(j+1/2)\le n$. Wie man sieht, ist die Energie über der Magnet-Quantenzahl vollständig entartet. Um den nichtrelativistischen Limes zu erhalten, entwickelt man E_{nj} nach $(Z\alpha)$:

$$E_{nj}\approx mc^2\left(1-\frac{Z^2\alpha^2}{2n^2}\left[1+\frac{Z^2\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4}\right)\right]\right) \tag{4.38}$$

In erster Ordnung in $(Z\alpha)^2$ bekommt man also die Eigenwerte aus der Schrödinger-Gleichung zurück (verziert mit der Ruheenergie mc^2). Eine Tatsache ist von großer Bedeutung: Für $j=1/2$, d. h. $l=0$, und $Z>137$ wird das Argument der Wurzel in (4.37) negativ. In diesem Fall kann es also keine elektronischen Zustände geben.

4.3.4 Nichtrelativistische Näherungen aus der Dirac-Gleichung

Zunächst gilt es, die nichtrelativistische Pauli-Gleichung herzuleiten. Die Dirac-Gleichung fordert vierkomponentige Spinoren, die Pauli-Gleichung kommt jedoch mit zwei Komponenten aus. Da, wie früher schon gezeigt, im nichtrelativistischen Limes immer zwei Komponenten des Dirac-Spinors die anderen beiden dominieren (s. S. 77), versuchen wir, die Dirac-Gleichung in eine Gleichung für Zweier-Spinoren überzuführen. Dazu schreibt man zunächst den Dirac-Spinor als

$$\psi=\begin{bmatrix}\phi\\ \chi\end{bmatrix},$$

wobei ϕ und χ Zweier-Spinoren sind. Die Dirac-Gleichung zerfällt dann in zwei gekoppelte Gleichungen wie schon früher (4.26), allerdings lassen wir nun beliebige elektromagnetische Potentiale zu:

$$E\phi = c\vec{\sigma}\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}-\frac{e}{c}\vec{A}\right)\chi+\left(V+mc^2\right)\phi \tag{4.39}$$

$$E\chi = c\vec{\sigma}\underbrace{\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}-\frac{e}{c}\vec{A}\right)}_{=\vec{p}}\phi+\left(V-mc^2\right)\chi \tag{4.40}$$

Dabei ist $V=e\varphi$. Betrachtet man den Fall $E>0$, so dominieren die oberen Komponenten, d. h. $\chi\sim\frac{v}{c}\phi$. Das Ziel ist also die Herleitung einer Gleichung für ϕ. Wir suchen einen Ausdruck für χ in erster Näherung, der sich in (4.39) einsetzen läßt. Dazu wird zu (4.40) $2mc^2\chi$ addiert, was

$$\chi=\frac{\vec{\sigma}\vec{p}}{2mc}\phi-\frac{1}{2mc^2}\left(E-mc^2-V\right)\chi \tag{4.41}$$

ergibt. Der erste Term ist der führende, denn die Klammer ist von der Größenordnung $p^2/2m$, also ist der zweite Term $\sim (v/c)^3$ in ϕ. Wir konzentrieren uns zunächst auf die führende Approximation und setzen den ersten Term als χ in (4.39) ein (natürlich müßten im folgenden an vielen Stellen '$\approx$'-Zeichen stehen):

$$E\phi = c\frac{\vec{\sigma}\vec{p}}{2mc}(\vec{\sigma}\vec{p})\phi + \left(V + mc^2\right)\phi \tag{4.42}$$

wegen der Identität (4.29) gilt dann

$$\begin{aligned} E\phi &= \overbrace{\left(\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 + (V + mc^2)\right)}^{\text{Schrödinger}}\phi + \\ &\quad + \underbrace{\frac{i\vec{\sigma}}{2m}\left(\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A}\right) \times \left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)\right)}_{\text{"Korrektur"}}\phi \ . \end{aligned} \tag{4.43}$$

Da

$$\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A}\right) \times \left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A}\right) = -\frac{e\hbar}{ic}\left[\left(\vec{\nabla} \times \vec{A}\right)\right] = -\frac{e\hbar}{ic}\vec{B}\,,$$

(man beachte, daß Differentialoperatoren auf *alles* wirken, was auf sie folgt, wenn nichts anderes angegeben ist) kann man (4.43) schreiben als

$$E\phi = \left(\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 + (V + mc^2) - \frac{e}{2mc}\cdot 2\cdot\vec{S}\vec{B}\right)\phi \ . \tag{4.44}$$

Das ist die nichtrelativistische *Pauli-Gleichung,* die schon aus QM I bekannt ist. Wie man sieht, kommt der Spin-g-Faktor (fast) korrekt zu 2 heraus. Der korrekte Wert für g_s liegt etwas über 2, was durch die Quantenelektrodynamik erklärt werden kann (in Kap. 5 werden wir den Lamb-Shift berechnen, dessen physikalischer Ursprung dem des anomalen magnetischen Moments des Elektrons ähnlich ist).

Der Pauli-Spinor, der (4.44) löst, besteht aber nicht einfach nur aus den oberen beiden Komponenten des Dirac-Spinors, denn man hat ja Näherungen vorgenommen. Um einen Ausdruck für die korrekte Wellenfunktion zu bekommen, fordert man die Normierbarkeit des "genäherten" Dirac-Spinors:

$$1 \stackrel{!}{=} \int \psi^\dagger\psi\, d^3r = \int \left(\phi^\dagger\phi + \chi^\dagger\chi\right) d^3r \approx \int \left(\phi^\dagger\phi + \left(\frac{\vec{\sigma}\vec{p}}{2mc}\phi\right)^\dagger \frac{\vec{\sigma}\vec{p}}{2mc}\phi\right) d^3r$$

Unter Verwendung von (4.29) und der Hermitezität von $\vec{p}$ und $\vec{\sigma}$ gewinnt man dann

$$1 \stackrel{!}{\approx} \int \left(\phi^\dagger\phi + \phi^\dagger\frac{\vec{p}^{\,2}}{4m^2c^2}\phi\right) d^3r = \int \bar{\phi}^\dagger\bar{\phi}\, d^3r\,,$$

mit

$$\bar{\phi} = \underbrace{\left(1 + \frac{\vec{p}^{\,2}}{8m^2c^2}\right)}_{=:\Omega}\phi + O\left(\frac{v}{c}\right)^4 \ . \tag{4.45}$$

Die Wellenfunktion $\bar{\phi}$ ist bis zur Ordnung $(v/c)^3$ der korrekte, *nichtrelativistische Limes* der Dirac-Wellenfunktion. Man erhält sie durch Anwendung des Operators Ω aus der alten Wellenfunktion ϕ.

Jetzt kann man nach weiteren, relativistischen Korrekturen fragen, die eventuell der Pauli-Gleichung hinzuzufügen sind. Wir gehen dazu folgendermaßen vor:

- In (4.39) wird χ nun mit Hilfe von (4.41) bis zur Ordnung $(v/c)^3$ in ϕ eliminiert. Dazu ist es notwendig, für χ auf der rechten Seite von (4.41) wieder die niedrigste Approximation (also den ersten Term alleine) einzusetzen.
- Die entstehende Differentialgleichung für ϕ wird in eine solche für $\bar{\phi}$ umgeschrieben.

Der Einfachheit halber beschränken wir uns zunächst auf den Fall $\vec{A} = 0$. Aus (4.41) folgt

$$\chi = \frac{\vec{\sigma}\vec{p}}{2mc}\phi - \frac{1}{2mc^2}\left(E - mc^2 - V\right)\frac{\vec{\sigma}\vec{p}}{2mc}\phi + O\left(\frac{v}{c}\right)^4 \quad .$$

Dieses χ wird in (4.39) eingesetzt:

$$E\phi = \underbrace{\left(\frac{\vec{\sigma}\vec{p}}{2m}\left(1 - \frac{E - V - mc^2}{2mc^2}\right)(\vec{\sigma}\vec{p}) + V + mc^2\right)}_{=:H_2}\phi \tag{4.46}$$

Nun gilt es, dies auf $\bar{\phi}$ umzuschreiben. Dazu setzt man für ϕ

$$\Omega^{-1}\bar{\phi} = \left(1 - \frac{\vec{p}^2}{8m^2c^2}\right)\bar{\phi}$$

ein (hier wurde der $\vec{p}^2$-Term aus dem Nenner hochgenähert) und multipliziert die ganze Gleichung noch einmal von links mit Ω^{-1}, was $\Omega^{-1}H_2\Omega^{-1}\bar{\phi} = \Omega^{-2}E\bar{\phi}$ ergibt (diese Operation ist notwendig, weil man sonst nicht alle Terme der geforderten Ordnung in (v/c) "erwischt"). Nimmt man nur Terme bis zur dritten Ordnung in (v/c) mit und läßt endlich auch die Ruheenergie mc^2 unter den Tisch fallen (durch die Substitution $E \rightarrow E + mc^2$), dann bleibt übrig:

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V - \frac{\vec{\sigma}\vec{p}}{2m}\frac{(E-V)}{2mc^2}(\vec{\sigma}\vec{p}) - \left[\left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V\right), \frac{\vec{p}^2}{8m^2c^2}\right]_+\right)\bar{\phi} = E\left(1 - \frac{\vec{p}^2}{4m^2c^2}\right)\bar{\phi}$$

Durch den Trick

$$E\vec{p}^2 = \frac{1}{2}\left[E, \vec{p}^2\right]_+$$

kann man schließlich schreiben:

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V - \frac{\vec{p}^4}{8m^3c^2} + \frac{\left[\vec{p}^2, (E-V)\right]_+}{8m^2c^2} - \frac{\vec{\sigma}\vec{p}}{2m}\frac{(E-V)}{2mc^2}(\vec{\sigma}\vec{p})\right)\bar{\phi} = E\bar{\phi} \tag{4.47}$$

Diese Gleichung verlangt eine genauere Betrachtung. Zunächst gilt die allgemeine Operatorbeziehung

$$\left[A^2, B\right]_+ - 2ABA = \left[A, \left[A, B\right]\right] \quad .$$

Setzt man $A = \vec{\sigma}\vec{p}$ und $B = E - V$, so kann man die letzten beiden Terme im Hamiltonian vereinfachen. Es gilt nämlich

$$\left[\vec{\sigma}\vec{p}, (E-V)\right] = -i\hbar\vec{\sigma}\vec{E}$$

wegen $e\vec{E} = -\vec{\nabla}V$, und weiter wegen $\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0$

$$\left[\vec{\sigma}\vec{p}, -i\hbar\vec{\sigma}\vec{E}\right] = -\hbar^2\vec{\nabla}\vec{E} - 2\hbar\vec{\sigma}\left(\vec{E} \times \vec{p}\right) \quad .$$

Die neue, relativistisch "korrigierte" Pauli-Gleichung lautet somit

$$E\bar{\phi} = \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + V - \frac{\vec{p}^4}{8m^3c^2} \underbrace{- \frac{e\hbar}{4m^2c^2}\vec{\sigma}\left(\vec{E} \times \vec{p}\right)}_{\text{LS-Kopplung}} \underbrace{- \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2}\left(\vec{\nabla}\vec{E}\right)}_{\text{Darwin-Term}}\right)\bar{\phi} \quad . \tag{4.48}$$

Bei nicht verschwindendem Vektorpotential $\vec{A}$ ist wieder die Substitution

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}$$

vorzunehmen, außerdem tritt im Hamiltonian ein Zusatzterm der Form

$$-\vec{M}_s\vec{B} \quad \text{mit} \quad \vec{M}_s = \frac{g_s e}{2mc}\vec{S}$$

auf, der die Kopplung des magnetischen Spinmomentes $\vec{M}_s$ des Elektrons an ein äußeres Magnetfeld beschreibt (siehe (4.44)). Die Zusatzterme in (4.48) verdienen eine Analyse:

- *Darwin-Term.* Diese Korrektur schlägt im Coulomb-Potential lediglich bei den s-Zuständen zu, da nur dort $|\psi(\vec{r}=0)|^2$ endlich ist. Es gilt nämlich

$$e\vec{\nabla}\vec{E} = -\Delta V = -4\pi e^2 \delta(\vec{r}) \,,$$

und das ist nur am Kernort wirksam.

- $\vec{p}^4$*-Term.* Diesen gewinnt man direkt aus der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung (4.2) durch Taylor-Entwicklung nach $(\vec{p}/mc)^2$:

$$E = mc^2\sqrt{1+\frac{\vec{p}^2}{m^2c^2}} \approx mc^2\left(1+\frac{\vec{p}^2}{2m^2c^2}-\frac{1}{8}\left(\frac{\vec{p}^2}{m^2c^2}\right)^2\right) = mc^2+\frac{\vec{p}^2}{2m}-\frac{\vec{p}^4}{8m^3c^2}$$

- *LS-Kopplung.* Der Term sieht zwar nicht so aus, beschreibt aber doch die Kopplung des Elektronenspins an den Bahndrehimpuls. Für Zentralpotentiale gilt nämlich

$$e\vec{E} = -\vec{\nabla}V = -\frac{\vec{r}}{r}\frac{dV(r)}{dr} \,,$$

und damit ist

$$-\frac{e\hbar}{4m^2c^2}\vec{\sigma}\left(\vec{E}\times\vec{p}\right) = -\frac{\hbar}{4m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\vec{\sigma}\left(-\vec{r}\times\vec{p}\right) = \frac{\hbar}{4m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\vec{\sigma}\vec{L} \,.$$

Das Auftreten dieser Korrektur war wegen (4.36) schon zu erwarten.

Man kann sich die Spin-Bahn-Kopplung auch auf klassischem Weg plausibel machen. Das Elektron, das sich im $\vec{E}$-Feld des Kerns bewegt, sieht in seinem Ruhesystem das Magnetfeld

$$\vec{B} = \vec{v}_K \times \frac{1}{c}\vec{E} \,,$$

wobei $\vec{v}_K$ die Geschwindigkeit des Kerns ist. Da $\vec{v}_K = -\vec{p}/m$, gilt

$$\vec{v}_K \times \frac{1}{c}\vec{E} = \left(\frac{\vec{E}}{c}\times\frac{\vec{p}}{m}\right) \,.$$

Die Energieverschiebung durch das Kernfeld beträgt dann

$$\delta E = -\vec{M}_s\left(\vec{v}_K\times\frac{1}{c}\vec{E}\right) = -\frac{e\hbar}{2m^2c^2}\vec{\sigma}\left(\vec{E}\times\vec{p}\right) \,. \tag{4.49}$$

Bei dieser klassischen Betrachtung fehlt also ein Faktor $\frac{1}{2}$, der durch die sogenannte *Thomas-Korrektur* abgeleitet werden kann. Beruhigenderweise liefert die Dirac-Gleichung von Anfang an das richtige Ergebnis.

4.4 Das reale Wasserstoff-Atom

Im folgenden werden Korrekturen zu den Energieniveaus des H-Atoms untersucht, die aus (4.48) erwachsen. Wir beschränken uns dabei auf die LS-Kopplung, den $\vec{p}^4$-Term und die Aufspaltung durch ein äußeres Magnetfeld.

Wir betrachten zunächst nur die LS-Kopplung. Es ist also die Gleichung

$$E\phi = \left(\frac{\vec{p}^2}{2m}-\frac{Ze^2}{r}\right)\phi + \frac{Ze^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r^3}\left(\vec{S}\vec{L}\right)\phi \tag{4.50}$$

zu lösen. Wie in Abschnitt 4.3.3 auf Seite 79 gezeigt, ist der gesamte Drehimpuls

$$\vec{J} = \vec{L}+\vec{S}$$

eine Erhaltungsgröße. Nun gilt

$$J^2 = S^2+L^2+2\vec{L}\vec{S} \quad\Rightarrow\quad \vec{L}\vec{S} = \frac{1}{2}\left(J^2-L^2-S^2\right) \,.$$

Gute Quantenzahlen mit ihren zugeordneten Observablen sind dann (siehe auch Abschnitt 2.1.3 auf Seite 22):

$$\begin{aligned} j &\leftrightarrow J^2 \\ m_j &\leftrightarrow J_z \\ l &\leftrightarrow L^2 \\ s &\leftrightarrow S^2 \end{aligned}$$

Das führt zu folgendem Ansatz für den Pauli-Spinor ϕ:

$$\phi = \frac{f(\vec{r})}{r} \left| j, m_j, l, s \right\rangle \tag{4.51}$$

Dabei gilt

$$\begin{aligned} S^2 \left| j, m_j, l, s \right\rangle &= \hbar^2 s(s+1) \left| j, m_j, l, s \right\rangle \\ L^2 \left| j, m_j, l, s \right\rangle &= \hbar^2 l(l+1) \left| j, m_j, l, s \right\rangle \\ J^2 \left| j, m_j, l, s \right\rangle &= \hbar^2 j(j+1) \left| j, m_j, l, s \right\rangle \\ J_z \left| j, m_j, l, s \right\rangle &= \hbar m_j \left| j, m_j, l, s \right\rangle \ . \end{aligned}$$

Die Eigenvektoren $\left| j, m_j, l, s \right\rangle$ gewinnt man aus den Eigenzuständen von $\vec{L}$ und $\vec{S}$ durch Berechnung der Clebsch-Gordan-Koeffizienten, die für den Fall $l = 1$ schon in Abschnitt 2.1.3 bestimmt wurden. Beispielsweise ist

$$\left| \tfrac{3}{2}, \tfrac{3}{2}, 1, \tfrac{1}{2} \right\rangle = Y_{11}(\vartheta, \phi) \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \ .$$

Einsetzen von (4.51) in (4.50) ergibt die Radialgleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 Ze^2}{4m^2c^2} \frac{1}{r^3} \left(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) \right) \right) f(r) = E_{\mathrm{v},jls} f(r) \ . \tag{4.52}$$

Die Indizierung des Energie-Eigenwertes deutet schon an, daß die Einbeziehung der LS-Kopplung sicher Auswirkungen auf die Energieniveaus hat. In diesem Sinne führt man eine *Nomenklatur* für diese Niveaus ein:[3]

$$n^{2s+1} l_j$$

Beispiel: Für $n = 2$, $l = 1$ (p-Zustand), $j = \frac{3}{2}$ und $s = \frac{1}{2}$ heißt das Niveau

$$2^2 \mathrm{p}_{3/2} \ .$$

Abschätzung der Größenordnung der LS-Kopplung

Wir verwenden im folgenden die Abkürzungen

$$a_0 := \frac{\hbar}{mc\alpha} \text{ (Bohrscher Radius)} \qquad \alpha := \frac{e^2}{\hbar c} \text{ (Feinstruktur-Konstante)} \ .$$

In der Nähe des Bohrschen Radius wird dann der LS-Kopplungsterm in (4.52) ungefähr zu

$$\frac{Ze^2}{r} \frac{1}{a_0^2} \frac{\hbar^2}{m^2c^2} = \frac{Ze^2}{r} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^2 = \frac{Ze^2}{r} \alpha^2 \ .$$

[3] Da es sich hier um ein einzelnes Elektron handelt, werden kleine Buchstaben verwendet. Bei Mehrteilchensystemen bezeichnet man mit großen Buchstaben jeweils gesamte Drehimpulse bzw. Spins.

Da $\alpha^{-1} \approx 137$, sind die Korrekturen zum Eigenwert von der Größenordnung $(1/137)^2$ des Potentials, also recht klein (daher die Bezeichnung *Fein*struktur).

Beispiele: Für ein Niveau mit $s = j$, d. h. $l = 0$, ergibt sich keine Verschiebung der Energie, denn es gibt ja keinen Bahndrehimpuls, an den der Spin koppeln könnte. Anders bei $l = 1$. Um eine bessere Übersicht zu bekommen, führt man für die LS-Kopplungsenergie den Ausdruck

$$V_{ls} = \frac{a}{2} \underbrace{(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))}_{=:q_{jls}}$$

ein, wobei

$$a = \frac{\hbar^2 Z e^2}{2m^2 c^2 r^3} \ .$$

Die Konstante a hängt noch von r ab, also setzt man für r in a als grobe Näherung den Radius der n-ten Bohrschen Bahn

$$r_n = \frac{\hbar^2 n^2}{Ze^2 m}$$

ein. Damit bekommt man die in Abb. 4.2 links dargestellte Aufspaltung des 2^2p-Niveaus in ein $2^2\mathrm{p}_{3/2}$- und ein $2^2\mathrm{p}_{1/2}$-Niveau. Die Zahl q_{jls} beträgt für den oberen Zustand 1, für den unteren -2. Die exakte Lösung für die

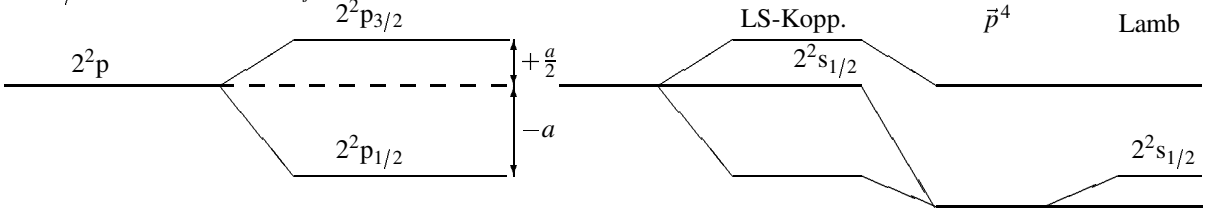


Abbildung 4.2: *Aufspaltung verschiedener Wasserstoff-Niveaus aufgrund der LS-Kopplung (links) und zusätzlich des $\vec{p}^4$-Terms und des Lamb-Shift.*

Eigenwerte (4.37) zeigt nur eine teilweise Aufhebung der Entartung, da nur die Quantenzahl j vorkommt. In der Tat haben wir ja bisher die weiteren relativistischen Korrekturen zum Spektrum übergangen.

Der $\vec{p}^4$-Term

Wir schätzen diesen Beitrag für die erste Bohrsche Bahn ab. Es gilt

$$\frac{\vec{p}^4}{8m^3c^2} = \frac{1}{4}\frac{\vec{p}^2}{2m}\frac{\vec{p}^2}{m^2c^2} \approx \frac{1}{4}\frac{\vec{p}^2}{2m}\underbrace{\frac{\hbar^2}{a_0^2}\frac{1}{m^2c^2}}_{=\alpha^2} \ .$$

Die Korrektur beträgt also einen kleinen Bruchteil der kinetischen Energie des Elektrons und ist vergleichbar mit der LS-Wechselwirkung. Da der $\vec{p}^4$-Term in der Pauli-Gleichung ein negatives Vorzeichen hat, ergibt sich eine Absenkung aller Niveaus. Außerdem zeigt eine genaue Rechnung, daß die Aufhebung der Entartung aus der LS-Kopplung teilweise wieder rückgängig gemacht wird, so daß Niveaus zu gleichem j weiterhin entartet bleiben (Abb. 4.2 rechts), was ja auch schon in (4.37) zu sehen war. Der Lamb-Shift kann mit unserer bisherigen Theorie nicht abgeleitet werden. In Abschnitt 5.4 wird auch dieses Problem gelöst.

Einfluß eines Magnetfeldes

Was passiert, wenn man zusätzlich zur LS-Kopplung noch ein externes Magnetfeld in Betracht zieht? Der Hamiltonian lautet dann

$$H = \frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 - \frac{Ze^2}{r} + H_{ls} - \frac{g_s e}{2mc}\vec{S}\vec{B} \ . \tag{4.53}$$

Unter Verwendung des Vektorpotentials $\vec{A} = (\vec{B} \times \vec{r})/2$ und Vernachlässigung des Terms quadratisch in $\vec{A}$ ergibt sich schließlich

$$H = \underbrace{\frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}}_{=:H_0} - \underbrace{\frac{e}{2mc}\vec{B}\left(\vec{L} + g_s\vec{S}\right)}_{\mathrm{A}} + H_{ls} \ . \tag{4.54}$$

Der Term A ist gegen H_{ls} abzuwägen. Wir unterscheiden zwei Fälle, sei im folgenden o. E. $\vec{B} = B\vec{e}_z$.

1. Fall: $A \gg H_{ls}$. Das ist die Situation mit starken externen Magnetfeldern, so daß Spin und Bahndrehimpuls *einzeln* an das externe Feld koppeln. Wir vernachlässigen H_{ls}. Die Eigenfunktionen des Rest-Hamiltonian sind

$$\frac{f(r)}{r} \left| l, m_l, s, m_s \right\rangle ,$$

denn durch das Fehlen der LS-Wechselwirkung vertauschen L^2, S^2, L_z und S_z mit ihm. Wegen

$$\left\langle l', m_l', s', m_s' \right| \frac{e}{2mc} B (L_z + g_s S_z) \left| l, m_l, s, m_s \right\rangle = \frac{e\hbar}{2mc} (m_l + g_s m_s) B \delta_{ll'} \delta_{m_l m_l'} \delta_{m_s m_s'}$$

ergeben sich die neuen Energieniveaus zu

$$E = E_n^0 - \frac{e\hbar}{2mc}(m_l + g_s m_s) B \ . \tag{4.55}$$

Die Entartung bezüglich der Magnetquantenzahlen ist also teilweise aufgehoben (teilweise deswegen, weil es immer noch Fälle gibt, wo trotz verschiedener m_l und m_s die Energieverschiebung gleich ist, z. B. bei $m_l = 0$ und $m_s = \frac{1}{2}$ bzw. $m_l = 2$ und $m_s = -\frac{1}{2}$). Da E_n^0 nur von der Hauptquantenzahl abhängt, ist die Entartung sogar noch stärker, da Niveaus zu verschiedenen l zusammenfallen. Die Aufspaltung der Niveaus im Magnetfeld ohne Berücksichtigung der LS-Kopplung heißt *Paschen-Back-Effekt.* Vernachlässigt man auch noch die Aufspaltung durch den Spin, dann spricht man vom *normalen Zeeman-Effekt.*

2. Fall: $A \ll H_{ls}$. Hier handelt es sich um ein Atom mit Spin und Magnetfeld und LS-Kopplung, wobei das externe Feld als Störung behandelt wird. Der Hamiltonian lautet also

$$H = \underbrace{H_0 + H_{ls}}_{=:H_0'} \underbrace{- \frac{e}{2mc} \vec{B} \left(\vec{L} + g_s \vec{S} \right)}_{\text{Störung}} \ . \tag{4.56}$$

Die Energiekorrektur erster Ordnung ergibt sich aus der zeitunabhängigen Störungstheorie zu

$$\Delta E = \left\langle j, m_j, l, s \right| \frac{e}{2mc} B \overbrace{(L_z + 2S_z)}^{=J_z + S_z} \left| j, m_j, l, s \right\rangle \ . \tag{4.57}$$

Hier wurde $g_s = 2$ gesetzt. Durch die unterschiedlichen Landé-Faktoren von Bahndrehimpuls und Spin gibt es hier ein Problem: Der Erwartungswert von S_z bezüglich der neuen Drehimpuls-Eigenzustände ist zu berechnen. Allerdings kennt man ja die CG-Koeffizienten für beliebiges l aus (2.49) und (2.50). Durch Einsetzen dieser Formeln bekommt man als Energiekorrektur

$$\Delta E = \frac{e\hbar}{2mc} B m_j \underbrace{\left(1 \pm \frac{1}{2l+1} \right)}_{=:g_j} \tag{4.58}$$

für $j = l \pm \frac{1}{2}$. Man kann sich dieses Ergebnis auf eine einfache Art plausibel machen. Geht man davon aus, daß die Energieverschiebung nur von m_j abhängen darf (wegen der LS-Kopplung), so kann man unter Einführung des neuen Landé-Faktors g_j für den Gesamt-Drehimpuls $\vec{J}$ schreiben:

$$\vec{J} + \vec{S} = g_j \vec{J} \quad \Rightarrow \quad J^2 + \vec{J}\vec{S} = g_j J^2$$

Außerdem gilt

$$\vec{J}\vec{S} = \left(\vec{L} + \vec{S} \right) \vec{S} = \frac{1}{2} \left(J^2 + S^2 - L^2 \right) \ .$$

Hier stehen nur noch Operatoren, zu denen die $\left| j, m_j, l, s \right\rangle$ Eigenvektoren sind. Also kann man den Operator $J_z + S_z$ in (4.57) als $g_j \hbar m_j$ herausziehen, mit

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \ . \tag{4.59}$$

Dieses Ergebnis stimmt mit (4.58) überein, wie man leicht nachrechnet. Die berechnete Aufspaltung heißt *anomaler Zeeman-Effekt.*

4.5 Zitterbewegung

Aus der Existenz von Zuständen positiver und negativer Energie ergibt sich ein interessantes Verhalten von Teilchen, die durch die Dirac-Gleichung beschrieben werden. Wir betrachten die Operatorgleichungen von $\vec{r}$ und $\vec{\alpha}$ im Heisenberg-Bild:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{i}{\hbar}\left[H,\vec{r}\right] = c\vec{\alpha} \tag{4.60}$$

$$\frac{d\vec{\alpha}}{dt} = \frac{i}{\hbar}\left[H,\vec{\alpha}\right] = \frac{2i}{\hbar}\left(c\vec{p} - \vec{\alpha}H\right) \tag{4.61}$$

Aus (4.60) wird deutlich, daß in der Dirac-Theorie der Operator $c\vec{\alpha}$ die Stelle eines Geschwindigkeitsoperators einnimmt. Die zweite Gleichung läßt sich elementar integrieren (es handelt sich um eine lineare, inhomogene Differentialgleichung erster Ordnung mit konstanten Koeffizienten, da für freie Teilchen $\vec{p}$ mit H vertauscht, also eine Erhaltungsgröße ist):

$$\vec{\alpha}(t) = c\frac{\vec{p}}{H} + \left(\vec{\alpha}(0) - c\frac{\vec{p}}{H}\right)e^{-2iHt/\hbar} \tag{4.62}$$

Das kann man in (4.60) einsetzen und erhält als Lösung

$$\vec{r}(t) = \vec{r}(0) - \frac{ic\hbar}{2H}\left(\vec{\alpha}(0) - c\frac{\vec{p}}{H}\right) + c^2\frac{\vec{p}}{H}t + \frac{ic\hbar}{2H}\left(\vec{\alpha}(0) - c\frac{\vec{p}}{H}\right)e^{-2iHt/\hbar} \quad . \tag{4.63}$$

Bildet man den Mittelwert $\langle\vec{r}\rangle$, beispielsweise mit einem Wellenpaket, so bekommt man abgesehen von der klassisch erwarteten Lösung (Anfangswert plus lineare Bewegung) noch einen Zusatzterm der Form

$$\left\langle \frac{ic\hbar}{2H}\left(\vec{\alpha}(0) - c\frac{\vec{p}}{H}\right)e^{-2iHt/\hbar} \right\rangle \quad .$$

Dieser Term beschreibt eine *Zitterbewegung* einer Frequenz $\omega_z > 2mc^2/\hbar$ und einer Amplitude der Größenordnung $\hbar/2mc$, also der Hälfte der Compton-Wellenlänge. Da ω_z sehr groß ist ($\approx 10^{20}$ Hz), kann man davon ausgehen, daß das Teilchen über einen Raumbereich, der seiner Compton-Wellenlänge entspricht, "verschmiert" ist. Im folgenden wird gezeigt, daß dieser Effekt durch die Kopplung von Eigenzuständen negativer und positiver Energie der Dirac-Gleichung zustande kommt.

Dazu definieren wir die sogenannten *Energie-Projektionsoperatoren*

$$P_\pm := \frac{1}{2}(1 \pm \Lambda) \; ,$$

wobei Λ der in (4.33) definierte Vorzeichenoperator ist. Die Operatoren $P_\pm$ projizieren aus einer beliebigen Linearkombination von Eigenzuständen des Hamiltonian diejenigen mit positiver bzw. negativer Energie heraus. Es gilt also

$$\begin{array}{lll} P_+\psi_+ = \psi_+ & \qquad & P_+\psi_- = 0 \\ P_-\psi_- = \psi_- & & P_-\psi_+ = 0 \end{array} \quad .$$

Dabei bezeichnet ψ_+ einen H-Eigenzustand mit positiver Energie, ψ_- analog einen mit negativer Energie. Zu zeigen ist, daß die Zitterbewegung verschwindet, wenn man für das Wellenpaket nur Zustände positiver (oder negativer) Energie heranzieht, also daß beispielsweise

$$P_+\left(\left(\vec{\alpha}(0) - c\frac{\vec{p}}{H}\right)e^{-2iHt/\hbar}\right)P_+ = 0 \tag{4.64}$$

gilt ($P_\pm$ ist hermitesch). Das läßt sich aber leicht verifizieren, wenn man die Beziehungen (4.61) und

$$\left[P_+,\vec{\alpha}\right] = c\frac{\vec{p}}{E(\vec{p})} - \vec{\alpha}\frac{H}{E(\vec{p})}$$

benutzt. Wegen $P_\pm^2 = P_\pm$ gilt nämlich dann

$$0 = P_+\vec{\alpha}P_+ - P_+\vec{\alpha}P_+ = P_+\left[P_+,\vec{\alpha}\right]P_+ = P_+\left(c\frac{\vec{p}}{E(\vec{p})} - \vec{\alpha}\frac{H}{E(\vec{p})}\right)P_+ \; ,$$

und wegen $HP_+ = E(\vec{p})P_+$ ist (4.64) gezeigt, denn wenn die Beziehung für $\vec{\alpha}(t)$ gilt, dann gilt sie auch für $\vec{\alpha}(0)$.

Die Zitterbewegung kann herangezogen werden, um sich den Darwin-Term (4.48) plausibel zu machen. Der Ort des Elektrons kann nur bis auf einen Raumbereich der Ausdehnung $\delta r = \hbar/mc$ bestimmt werden, so daß in diesem Bereich das Potential, das vom Elektron "wahrgenommen" wird, schwankt, und zwar um den Betrag

$$\langle \delta V \rangle \approx \left\langle \frac{\partial V}{\partial r}\delta r + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j}\delta r_i \delta r_j \right\rangle \approx \frac{1}{6}\delta r^2 \Delta V = \frac{\hbar^2}{6m^2c^2}\Delta V \ .$$

Das entspricht in Form und Größenordnung dem Darwin-Term.

Das Problem der Existenz von Lösungen mit positiver und negativer Energie kann teilweise aus der Welt geschafft werden, indem man die Dirac-Gleichung eine unitären Transformation unterwirft, die untere und obere Komponentenpaare des Dirac-Spinors vollständig entkoppelt, wobei die oberen (unteren) Komponenten den Lösungen positiver (negativer) Energie zugeordnet sind. Diese Operation heißt *Foldy-Wouthuysen-Transformation* und führt für die Lösungen positiver Energie wieder auf eine Gleichung zweiten Grades für einen Zweierspinor, die bis zur Ordnung $(v/c)^2$ der Pauli-Gleichung (4.48) entspricht [3, Kap. 4].

4.6 Relativistische Schreibweise und Kovarianz

4.6.1 γ-Matrizen

Da man es mit relativistischer QM zu tun hat, möchte man gerne die Dirac-Gleichung in einer Weise schreiben, die ihre "relativistische Natur" verdeutlicht. Dazu definiert man die γ-*Matrizen*

$$\gamma^i := \beta\alpha_i \quad \text{und} \quad \gamma^0 := \beta \ . \tag{4.65}$$

Unter Verwendung der Schreibweise[4]

$$p_\mu := i\hbar\partial_\mu = i\hbar\frac{\partial}{\partial x^\mu} \quad \text{mit} \quad x^0 = ct,\ x^1 = x,\ x^2 = y,\ x^3 = z$$

läßt sich die Dirac-Gleichung schreiben als

$$\left(\gamma^\mu p_\mu - mc\right)\psi = 0 \ , \tag{4.66}$$

oder mit der weiteren Abkürzung

$$\not{p} := \gamma^\mu p_\mu$$

als

$$\left(\not{p} - mc\right)\psi = 0 \ . \tag{4.67}$$

Der Schrägstrich als Abkürzung für die Multiplikation mit γ^μ wird auch als "Feynman-Dagger" bezeichnet. Um elektromagnetische Felder einzuführen, ist wie früher in (4.19) einfach die Ersetzung

$$\not{p} \ \rightarrow \ \not{p} - \frac{e}{c}\not{A} \tag{4.68}$$

vorzunehmen, die man auch *Minimalsubstitution* oder *minimale Kopplung* nennt. Dabei ist

$$A^\mu = \left(\varphi, \vec{A}\right) \ .$$

Die γ-Matrizen haben bestimmte Eigenschaften, die sich aus den Eigenschaften der α_i und β ergeben. Es gilt

$$\gamma_\mu = g_{\mu\nu}\gamma^\nu \tag{4.69}$$

$$\left[\gamma^\mu, \gamma^\nu\right]_+ = 2g^{\mu\nu}\mathbf{1} \tag{4.70}$$

$$\gamma^{\mu\dagger} = \gamma^0\gamma^\mu\gamma^0 \tag{4.71}$$

$$\not{\partial} = \gamma^\mu\partial_\mu = \gamma^0\frac{\partial}{\partial x^0} + \vec{\gamma}\vec{\nabla} \tag{4.72}$$

$$\not{A} = \gamma^\mu A_\mu = \gamma^0\varphi - \vec{\gamma}\vec{A} \ . \tag{4.73}$$

[4] Wie üblich werden durch griechische Buchstaben Indizes bezeichnet, die von 0 bis 3 laufen. Lateinische Indizes laufen von 1 bis 3. Für eine hervorragende Einführung in die Spezielle Relativitätstheorie und den Tensor-Formalismus siehe [20].

(Gleichung (4.69) ist eine *Definition* — die γ-Matrizen sind keine Tensoren.) Gleichung (4.71) macht deutlich, daß die γ^i keineswegs hermitesch sind, was ja für die α_i zutrifft. Die Minkowski-Metrik $g^{\mu\nu}$ ist hier zu

$$g^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

gewählt. Außerdem definiert man noch den *adjungierten Dirac-Spinor* zu

$$\bar{\psi} := \psi^\dagger \gamma_0 \,, \tag{4.74}$$

womit sich die Definition der Viererstromdichte zwanglos zu

$$j^\mu := c\bar{\psi}\gamma^\mu\psi = c\left(\psi^\dagger\gamma_0\gamma^0\psi, \psi^\dagger\gamma_0\gamma^0\vec{\alpha}\psi\right) = \left(c\rho, \vec{j}\right) \tag{4.75}$$

ergibt. Der Vollständigkeit halber seien hier noch weitere Eigenschaften der γ-Matrizen genannt [18, App. A]:

$$\begin{aligned} \gamma_\mu\gamma^\mu &= 4 & \qquad \gamma_\mu\gamma^\alpha\gamma^\beta\gamma^\delta\gamma^\mu &= -2\gamma^\delta\gamma^\beta\gamma^\alpha \\ \gamma_\mu\gamma^\alpha\gamma^\beta\gamma^\mu &= 4g^{\alpha\beta} & \gamma_\mu\gamma^\alpha\gamma^\beta\gamma^\delta\gamma^\varepsilon\gamma^\mu &= 2\left(\gamma^\varepsilon\gamma^\alpha\gamma^\beta\gamma^\delta + \gamma^\delta\gamma^\beta\gamma^\alpha\gamma^\varepsilon\right) \\ \gamma_\mu\gamma^\alpha\gamma^\mu &= -2\gamma^\alpha \end{aligned} \tag{4.76}$$

Diese Beziehungen lassen sich allein unter Verwendung von (4.70) ableiten. Man beachte, daß die in Abschnitt 4.3 hergeleitete Gestalt der Dirac-Matrizen nur eine von vielen möglichen Darstellungen ist. Die "Essenz" steckt in (4.70)!

4.6.2 Kovarianz

Wie verhält sich die Dirac-Gleichung unter Lorentz-Transformation? Um diese Frage zu beantworten, müssen die Transformationseigenschaften ihrer Bestandteile geklärt werden: Raumzeit-Koordinaten, Ableitungen, γ-Matrizen und Spinoren. Für Vierervektoren wie Raumzeit und Ableitungen lautet die Transformationsvorschrift bekanntlich

$$B'^\mu = \lambda^\mu{}_\nu B^\nu \qquad B'_\mu = \lambda_\mu{}^\nu B_\nu \qquad \text{mit} \quad \lambda^\nu{}_\mu = \frac{\partial x'^\nu}{\partial x^\mu} \,,$$

wobei λ einen Lorentz-Boost oder eine Rotation (oder beides) darstellt. Die Frage ist jetzt insbesondere, was mit dem Dirac-Spinor passiert. Angenommen, ein Beobachter in einem Koordinatensystem K schreibt seine Dirac-Gleichung als

$$(\not{p} - mc)\,\psi(x) = 0 \tag{4.77}$$

hin. Ist es aus der Kenntnis von $\psi(x)$ möglich, einen neuen Dirac-Spinor $\psi'(x')$ zu konstruieren, der in einem gestrichenen Koordinatensystem K', das sich aus K durch eine Lorentz-Transformation ergibt, die Gleichung

$$(\not{p}' - mc)\,\psi'(x') = 0 \tag{4.78}$$

erfüllt? Da sowohl Dirac-Gleichung als auch Lorentz-Transformation linear sind, nimmt man an, daß $\psi'(x')$ aus $\psi(x)$ durch

$$\psi'(x') = S(\lambda)\psi(x) \tag{4.79}$$

hervorgeht, wobei S eine nicht singuläre 4×4-Matrix ist, die von den Parametern der LT abhängt (nicht singulär, weil es eine Rücktransformation der Form

$$\psi(x) = S^{-1}(\lambda)\psi'(x') \tag{4.80}$$

geben soll mit $S^{-1}(\lambda) = S(\lambda^{-1})$). Gelingt es, dieses S zu finden, dann ist die Kovarianz der Dirac-Gleichung gezeigt. Zunächst setzt man in (4.77) die Beziehung (4.80) ein und multipliziert von links mit S:

$$\left(i\hbar S\gamma^\mu S^{-1}\partial_\mu - SmcS^{-1}\right)\psi'(x') = 0$$

Die Transformation der Ableitung ergibt

$$\left(i\hbar S\gamma^\mu S^{-1}\lambda^\nu{}_\mu\partial'_\nu - mc\right)\psi'(x') = 0 \ .$$

Hier stehen immer noch die γ-Matrizen aus dem ungestrichenen System. Das soll auch so bleiben, denn wie schon erwähnt kommt es auf die explizite Gestalt der Matrizen nicht an. Was zählt, sind die Relationen (4.70), und die müssen auch in K' unverändert gelten, sonst ist (4.78) keine Dirac-Gleichung. Also folgt aus der letzten Gleichung als Forderung an S:

$$S\gamma^\mu S^{-1}\lambda^\nu{}_\mu \stackrel{!}{=} \gamma^\nu \ ,$$

oder äquivalent

$$\lambda^\nu{}_\mu\gamma^\mu = S^{-1}\gamma^\nu S \ . \tag{4.81}$$

Falls ein S gefunden werden kann, das dieser Bedingung genügt, und $\psi'(x')$ dann (4.78) erfüllt, nennt man ψ einen *vierkomponentigen Lorentz-Spinor.* Zur expliziten Berechnung von S betrachten wir zunächst eine eigentliche LT (d. h. $\det\lambda = +1$), die *infinitesimal* sein soll:

$$\lambda^\mu{}_\nu = \delta^\mu{}_\nu + \omega^\mu{}_\nu \tag{4.82}$$

Die Matrix $\omega_{\mu\nu}$ muß antisymmetrisch sein, denn es muß gelten $\lambda^\nu{}_\mu\lambda_\nu{}^\sigma = \delta_\mu{}^\sigma$. Man sieht das durch Einsetzen von (4.82) unter Vernachlässigung quadratischer Terme:

$$\left(\delta^\nu{}_\mu + \omega^\nu{}_\mu\right)\left(\delta_\nu{}^\sigma + \omega_\nu{}^\sigma\right) \approx \delta_\mu{}^\sigma + \left(\omega_{\mu\kappa} + \omega_{\kappa\mu}\right) g^{\sigma\kappa}$$

Der letzte Term muß verschwinden, also ist die Klammer gleich 0. Wir nehmen nun an, daß $S(\lambda)$ bis zur ersten Ordnung in ω entwickelt werden kann:

$$S(\lambda) = S(\delta+\omega) = \mathbf{1} - \frac{i}{4}\sigma_{\mu\nu}\omega^{\mu\nu} + O\left(\omega^2\right) \tag{4.83}$$

$$S^{-1}(\lambda) = \mathbf{1} + \frac{i}{4}\sigma_{\mu\nu}\omega^{\mu\nu} + O\left(\omega^2\right) \tag{4.84}$$

Setzt man (4.83) und (4.82) in (4.81) ein, so ergibt sich nach etwas Umformung und Vernachlässigung in $\omega^{\mu\nu}$ quadratischer Terme

$$\omega^\kappa{}_\mu\gamma^\mu = -\frac{i}{4}\,\omega^{\mu\nu}\left[\gamma^\kappa, \sigma_{\mu\nu}\right] \ . \tag{4.85}$$

Es gilt nun, die ω-Matrizen auf beiden Seiten loszuwerden, so daß eine Bestimmungsgleichung für die Matrizen $\sigma_{\mu\nu}$ aufgestellt werden kann, die nur noch die γ^μ enhält. Dazu formt man die linke Seite um:

$$g^{\kappa\lambda}\omega_{\lambda\mu}\gamma^\mu = -g^{\kappa\mu}\omega_{\lambda\mu}\gamma^\lambda$$

Diese Gleichung gilt, denn es ist hier egal, ob man die Indizes an $\omega_{\lambda\mu}$ vertauscht oder im ganzen Rest des Terms. Aus der letzten Identität folgt

$$g^{\kappa\lambda}\omega_{\lambda\mu}\gamma^\mu = \frac{1}{2}\omega_{\lambda\mu}\left(g^{\kappa\lambda}\gamma^\mu - g^{\kappa\mu}\gamma^\lambda\right) \ .$$

Einsetzen in (4.85) und senken der Indizes in $\omega^{\mu\nu}$ auf der rechten Seite liefert

$$2i\omega_{\mu\nu}\left(g^{\kappa\nu}\gamma^\mu - g^{\kappa\mu}\gamma^\nu\right) = \omega_{\mu\nu}\left[\gamma^\kappa, \sigma^{\mu\nu}\right] \ . \tag{4.86}$$

Schließlich soll diese Gleichung für alls denkbaren $\omega_{\mu\nu}$ gelten, also gilt auch

$$2i\left(g^{\kappa\nu}\gamma^\mu - g^{\kappa\mu}\gamma^\nu\right) = \left[\gamma^\kappa, \sigma^{\mu\nu}\right] \ . \tag{4.87}$$

Das ist die gesuchte Bestimmungsgleichung für die Matrizen $\sigma^{\mu\nu}$. Wie man nachrechnen kann, ist

$$\sigma^{\mu\nu} = \frac{i}{2}\left[\gamma^\mu, \gamma^\nu\right] \tag{4.88}$$

eine Lösung von (4.87). Damit ist auch die Matrix S gefunden (zumindest für infinitesimale LT), und die Kovarianz der Dirac-Gleichung ist gezeigt. Der Dirac-Spinor in K' lautet dann

$$\psi'(x') = \left(1 + \frac{1}{8}\left[\gamma_\mu, \gamma_\nu\right]\omega^{\mu\nu}\right)\psi(x) \ .$$

Um von einer infinitesimalen zu einer endlichen Transformation überzugehen, muß man diese Transformationsvorschrift wiederholt anwenden. Wie man zeigen kann [3, Kap. 2.2], gilt

$$S = \exp\left(-\frac{i}{4}\omega\sigma_{\mu\nu}I_n^{\mu\nu}\right) , \tag{4.89}$$

wobei ω den aus der speziellen Relativitätstheorie bekannten *Lorentz-Drehwinkel* darstellt, für den bei Translationen gilt

$$\tanh\omega = \frac{v}{c} \qquad \text{und} \qquad \cosh\omega = \frac{1}{\sqrt{1-v^2/c^2}} \ .$$

(Bei einer reinen Transformation auf ein geradlinig bewegtes System heißt ω auch *Rapidität.*) Die $I^{\mu\nu}$ sind die Erzeugenden der sechs unabhängigen Lorentz-Drehungen (drei Raumdrehungen und drei Translationen), deswegen auch der Index $n \in \{1\ldots6\}$.

Mit der zusätzlichen Identität

$$S^{-1} = \gamma_0 S^\dagger \gamma_0 \ ,$$

die aus der Potenzreihenentwicklung von (4.89) gewonnen werden kann, ist es jetzt endlich auch möglich, den Beweis zu führen, daß die Viererstromdichte (4.75) ein Vierervektor ist. Es gilt

$$\begin{aligned} j'^{\mu}(x') &= c\,\bar\psi'(x')\gamma^\mu\psi'(x') = c\,\psi'(x')^\dagger\gamma_0\gamma^\mu\psi'(x') = \\ &= c\,\psi^\dagger(x)S^\dagger\gamma_0\gamma^\mu S\psi(x) = c\,\psi^\dagger(x)\gamma_0 S^{-1}\gamma^\mu S\psi(x) = \\ &\overset{(4.81)}{=} c\,\lambda^\mu{}_\nu\psi^\dagger\gamma_0\gamma^\nu\psi = \lambda^\mu{}_\nu j^\nu(x) \ . \end{aligned}$$

Das heißt, die Größe j^μ transformiert sich unter LT wie ein Tensor erster Stufe, ist also ein Vierervektor. In der Tat ist die Viererstromdichte eine der fünf sogenannten *bilinearen Kovarianten,* die man erhält, wenn man mit bestimmten Kombinationen aus den γ-Matrizen und dem Dirac-Spinor Bilinearformen bildet:

$\bar\psi\psi$		Skalar
$\bar\psi\gamma^\mu\psi$		Vektor
$\bar\psi\sigma^{\mu\nu}\psi$	transformiert sich als	Tensor 2. Stufe
$\bar\psi\gamma^5\gamma^\mu\psi$		Pseudovektor
$\bar\psi\gamma^5\psi$		Pseudoskalar

Dabei ist

$$\gamma^5 := i\gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3 \ .$$

Bisher wurden nur eigentliche Lorentz-Transformationen betrachtet, für die $\det\lambda = +1$ galt. Im folgenden wird noch gezeigt, daß die Dirac-Gleichung auch kovariant unter Raumspiegelungen ist. Die Transformationsmatrix lautet

$$\lambda^\nu{}_\mu = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

und ist somit identisch mit der Minkowski-Metrik $g^{\nu\mu}$. Gleichung (4.81) wird dann einfach durch

$$S = e^{i\phi}\gamma^0$$

gelöst. Der Phasenfaktor ist für die Physik irrelevant. Also existiert auch für Raumspiegelungen eine Matrix S, mittels derer der Dirac-Spinor ψ in sein Pendant übergeführt wird, das im gestrichenen Koordinatensystem die dort gültige Dirac-Gleichung löst. Man sagt, die Paritätstransformation ist eine *Symmetrie der Dirac-Gleichung.*

4.7 Löchertheorie der Positronen und Ladungskonjugation

An dieser Stelle soll die früher schon angeschnittene Löchertheorie der Positronen noch einmal kurz aufgegriffen werden. Da die Lösungen negativer Energie bereits in der Dirac-Gleichung enthalten sind, hat man es nicht mehr mit einer reinen Einteilchen-Theorie zu tun. In der Tat werden wir zeigen, daß aus der Existenz von Elektronen die Existenz von Positronen *notwendig folgt.*

Wir haben Positronen eingeführt als Lösungen der Dirac-Gleichung

$$\left(\not{p} - \frac{e}{c}\not{A} - mc\right)\psi_- = 0 \tag{4.90}$$

mit negativer Energie. Positronen sollen sich wie Elektronen verhalten, abgesehen von ihrer entgegengesetzten Ladung. Also darf man annehmen, daß die positronische Wellenfunktion ψ_+ eine Lösung der Gleichung

$$\left(\not{p} + \frac{e}{c}\not{A} - mc\right)\psi_+ = 0 \tag{4.91}$$

mit *positiver* Energie ist (das Übereinstimmen beider Gleichungen im feldfreien Raum bringt zum Ausdruck, daß man ohne irgendein Feld nicht zwischen den beiden Teilchenarten unterscheiden kann). Wir suchen nun einen Operator, der die beiden Gleichungen ineinander überführt. Dazu bildet man zunächst das konjugiert Komplexe von (4.90), wobei p_μ ein negatives Vorzeichen bekommt:

$$\left(\gamma^{\mu *}\left(p_\mu + \frac{e}{c}A_\mu\right) + mc\right)\psi_-^* = 0$$

Wir wollen gerne eine neue, positronische Wellenfunktion ψ_+ einführen und statt $\gamma^{\mu *}$ die unkonjugierten γ-Matrizen schreiben. Dazu multiplizieren wir die letzte Gleichung von links mit einer bestimmten, nichtsingulären Matrix $\tilde{C}$ und schieben noch eine taktische $\mathbf{1}$ ein:

$$\begin{aligned} &\left(\tilde{C}\gamma^{\mu *}\left(p_\mu + \frac{e}{c}A_\mu\right)\tilde{C}^{-1}\tilde{C} + \tilde{C}mc\right)\psi_-^* = 0 \\ \Rightarrow \quad &\left(\tilde{C}\gamma^{\mu *}\tilde{C}^{-1}\left(p_\mu + \frac{e}{c}A_\mu\right) + mc\right)(\tilde{C}\psi_-^*) = 0 \end{aligned} \tag{4.92}$$

Dies entspricht genau dann Gleichung (4.91), wenn

$$\tilde{C}\gamma^{\mu *}\tilde{C}^{-1} = -\gamma^\mu \tag{4.93}$$

erfüllt ist. Die Wellenfunktion des Positrons ist dann

$$\psi_+ = \tilde{C}\psi_-^* \quad .$$

Die Matrix $\tilde{C}$ kann explizit angegeben werden. Zunächst folgt aus (4.93)

$$-\gamma^{\mu T} = \tilde{C}^{-1T}\gamma^{\mu\dagger}\tilde{C}^T \overset{(4.71)}{=} \tilde{C}^{-1T}\gamma^0\gamma^\mu\gamma^0\tilde{C}^T \ ,$$

und wir definieren eine neue Matrix C durch

$$C := -\gamma^0\tilde{C}^T \ ,$$

was $\tilde{C} = C\gamma^0$ impliziert. Die Bedingung an C lautet dann

$$-\gamma^\mu = C^{-1}\gamma^\mu C \ . \tag{4.94}$$

In unserer Standard-Darstellung der γ-Matrizen gilt

$$\begin{aligned} \gamma^{0T} &= \gamma^0 & \qquad \gamma^{1T} &= -\gamma^1 \\ \gamma^{2T} &= \gamma^2 & \qquad \gamma^{3T} &= -\gamma^3 \end{aligned} \ ,$$

also muß, damit (4.94) erfüllt sein kann, gelten:

$$\left[C,\gamma^0\right]_+ = \left[C,\gamma^2\right]_+ = \left[C,\gamma^1\right] = \left[C,\gamma^3\right] = 0$$

Diese Bedingungen werden von

$$C = i\gamma^2\gamma^0 \ , \quad \text{das heißt} \quad \tilde{C} = i\gamma^2 \tag{4.95}$$

erfüllt, wobei $C = -C^{-1} = -C^\dagger = -C^T$. Es gibt also eine Transformation, die (4.90) in (4.91) überführt. Die Frage ist, wie diese Transformation auf ein freies Teilchen wirkt. Wir betrachten ein ruhendes Elektron mit negativer Energie und Spin down, dessen Spinor

$$\psi_- = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} e^{imc^2 t/\hbar}$$

lautet. Der Positron-Spinor, der (4.91) löst, ist dann

$$\psi_+ = i\gamma^2\psi_-^* = i \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} e^{-imc^2 t/\hbar} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} e^{-imc^2 t/\hbar} \ .$$

Das ist aber ein Spinor für ein Teilchen mit positiver Energie und Spin up. Ist also das durch ψ_- beschriebene Teilchen *abwesend,* so wird sein Platz von dem durch ψ_+ beschriebenen Teilchen eingenommen, dem Positron positiver Energie.

Man kann jetzt eine weitere Symmetrie der Dirac-Gleichung ableiten. Folgende Schritte führen die Dirac-Gleichung in sich über:

1. komplexe Konjugation
2. Multiplikation mit $\tilde{C} = i\gamma^2$
3. Vorzeichenumkehr aller Potentiale, d. h. $A_\mu \ \longrightarrow \ -A_\mu$

Diese Operation bezeichnet man mit dem Operator $\mathcal{C}$ der sogenannten *Ladungskonjugation.* Die Ladungskonjugation stellt also eine weitere Symmetrie der Dirac-Gleichung dar. Jedem physikalisch möglichen Zustand eines Elektrons im Potential A_μ entspricht ein genausogut realisierbarer Zustand eines Positrons im Potential $-A_\mu$ — oder, was das gleiche ist, ein Zustand eines Elektrons mit entgegengesetzter Energie.

4.8 Gleichungen zweiter Ordnung

Es wurde bereits bei der Bestimmung der Antikommutator-Relationen für die α- und β-Matrizen erwähnt, daß die Lösungen der freien Dirac-Gleichung auch komponentenweise Lösungen der Klein-Gordon-Gleichung sein sollen. Die vierkomponentige Schreibweise der Dirac-Gleichung wurde eingeführt, weil man gerne eine Gleichung erster Ordnung in Ort und Zeit haben wollte. Da man allerdings zur Zeit $t = 0$ alle *vier* Komponenten des Dirac-Spinors wissen muß, um die weitere Zeitentwicklung voraussagen zu können, ist damit nicht viel gewonnen, ganz im Gegenteil. In diesem Abschnitt soll vor allem die Verbindung der Dirac-Gleichung mit verschiedenen Gleichungen zweiter Ordnung hervorgehoben werden.

4.8.1 Dirac und Klein-Gordon

Wir wollen aus der Dirac-Gleichung eine Gleichung zweiter Ordnung in Ort und Zeit aufstellen. Dazu multiplizieren wir (4.67) unter Anwesenheit eines Vierervektorpotentials von links mit dem Operator $(\not{p} - e\not{A}/c)$:

$$\gamma^\mu \left(p_\mu - \frac{e}{c} A_\mu \right) \gamma^\nu \left(p_\nu - \frac{e}{c} A_\nu \right) \psi = mc\gamma^\mu \left(p_\mu - \frac{e}{c} A_\mu \right) \psi$$

Die rechte Seite ist einfach gleich $m^2c^2\psi$ (Dirac-Gleichung!), so daß sich

$$\gamma^\mu\gamma^\nu \left(p_\mu - \frac{e}{c} A_\mu \right) \left(p_\nu - \frac{e}{c} A_\nu \right) \psi = m^2c^2\psi \tag{4.96}$$

ergibt. Das Problem besteht in dem Faktor $\gamma^\mu\gamma^\nu$. Von früher weiß man aber noch

$$\begin{aligned}\gamma^\mu\gamma^\nu + \gamma^\nu\gamma^\mu &= 2g^{\mu\nu} \\ \gamma^\mu\gamma^\nu - \gamma^\nu\gamma^\mu &= \frac{2}{i}\sigma^{\mu\nu} \ .\end{aligned}$$

Durch Addition dieser beiden Gleichungen erhält man

$$\gamma^\mu\gamma^\nu = g^{\mu\nu} - i\sigma^{\mu\nu} \ ,$$

was in die linke Seite von (4.96) eingesetzt werden kann:

$$\begin{aligned}\gamma^\mu\gamma^\nu \left(p_\mu - \frac{e}{c}A_\mu\right)\left(p_\nu - \frac{e}{c}A_\nu\right) &= (g^{\mu\nu} - i\sigma^{\mu\nu})\left(p_\mu - \frac{e}{c}A_\mu\right)\left(p_\nu - \frac{e}{c}A_\nu\right) = \\ &= \left(p_\mu - \frac{e}{c}A_\mu\right)\left(p^\mu - \frac{e}{c}A^\mu\right) - \\ &\quad - \frac{i}{2}(\sigma^{\mu\nu} - \sigma^{\nu\mu})\left(p_\mu - \frac{e}{c}A_\mu\right)\left(p_\nu - \frac{e}{c}A_\nu\right) = \\ &= \left(p_\mu - \frac{e}{c}A_\mu\right)\left(p^\mu - \frac{e}{c}A^\mu\right) - \frac{i}{2}\sigma^{\mu\nu}\left[\left(p_\mu - \frac{e}{c}A_\mu\right), \left(p_\nu - \frac{e}{c}A_\nu\right)\right] \ .\end{aligned}$$

Hierbei wurde $\sigma^{\mu\nu} = -\sigma^{\nu\mu}$ benutzt. Für den Kommutator gilt

$$\left[\left(p_\mu - \frac{e}{c}A_\mu\right), \left(p_\nu - \frac{e}{c}A_\nu\right)\right] = \frac{ie\hbar}{c}(\partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu) = \frac{ie\hbar}{c}F_{\mu\nu} \ ,$$

also bekommt man die "Dirac-Gleichung zweiter Ordnung"

$$\left(\left(p_\mu - \frac{e}{c}A_\mu\right)\left(p^\mu - \frac{e}{c}A^\mu\right) + \frac{e\hbar}{2c}\sigma^{\mu\nu}F_{\mu\nu} - m^2c^2\right)\psi = 0 \ . \tag{4.97}$$

Bei Abwesenheit eines Vektorpotentials sind das vier Klein-Gordon-Gleichungen für die vier Komponenten des Dirac-Spinors. Hier steht eine Gleichung zweiter Ordnung in t, und das bedeutet, daß man zur Angabe der vollständigen Zeitentwicklung eines Zustandes doppelt so viele Anfangsbedingungen braucht wie für die Dirac-Gleichung erster Ordnung. Das ist äquivalent zu der Aussage, daß alle Lösungen der Dirac-Gleichung komponentenweise auch Lösungen der Klein-Gordon-Gleichung sein müssen, *aber nicht umgekehrt.*

4.8.2 Die Waerden- und Weyl-Gleichungen

Nun soll eine Gleichung zweiter Ordnung abgeleitet werden, die mit zweikomponentigen Spinoren auskommt und äquivalent zur Dirac-Gleichung ist. Dazu gehen wir wieder von der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung aus:

$$E^2 = \vec{p}^{\,2}c^2 + m^2c^4$$

Hier bringen wir eine wichtige Modifikation an: Wie sich leicht zeigen läßt, bekommt man den richtigen Spin-g-Faktor bereits aus der Schrödinger-Gleichung, wenn man dort statt $\vec{p}$ einfach $\vec{\sigma}\vec{p}$ einsetzt [21, Kap. 3.2]. Also wollen wir im folgenden von der Operatorgleichung

$$\left(\frac{E}{c} - \vec{\sigma}\vec{p}\right)\left(\frac{E}{c} + \vec{\sigma}\vec{p}\right) = m^2c^2 \tag{4.98}$$

ausgehen mit

$$E = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \qquad \text{und} \qquad \vec{p} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} \ .$$

Aufgrund des Auftretens der Spinmatrizen muß die Wellenfunktion nun also zweikomponentig sein. Die entsprechende Gleichung heißt *van der Waerden-Gleichung* und lautet

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial x^0} - \vec{\sigma}\vec{p}\right)\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial x^0} + \vec{\sigma}\vec{p}\right)\psi = m^2c^2\psi \ . \tag{4.99}$$

Das ist eine Gleichung zweiter Ordnung für den Zweierspinor ψ. Um daraus wieder eine Gleichung erster Ordnung zu machen, führen wir zwei neue Zweierspinoren ein, die jeweils eine eigene Gleichung erfüllen (das Verfahren ist analog zu dem, das angewendet wird, um eine Differentialgleichung zweiter Ordnung in zwei gekoppelte Gleichungen erster Ordnung überzuführen), und zwar durch

$$\psi^r := \frac{1}{mc}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial x^0} + \vec{\sigma}\vec{p}\right)\psi^l \ ,$$

wobei $\psi^l = \psi$. Gleichung (4.99) kann nun als zwei gekoppelte Gleichungen für ψ^r und ψ^l geschrieben werden:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial x^0} + \vec{\sigma}\vec{p}\right)\psi^l = mc\psi^r \tag{4.100}$$

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial x^0} - \vec{\sigma}\vec{p}\right)\psi^r = mc\psi^l \tag{4.101}$$

Diese Gleichungen sind erster Ordnung, dafür hat man es jetzt aber mit insgesamt vier Komponenten zu tun. Man beachte, daß beide Gleichungen nur durch eine nicht verschwindende Masse gekoppelt sind. Durch Bilden ihrer Summe und Differenz und Einführen des Viererspinors

$$\phi := \begin{bmatrix} \psi^r + \psi^l \\ \psi^r - \psi^l \end{bmatrix}$$

erhält man sofort wieder die Dirac-Gleichung. Dies kann als ein alternativer Weg zur Herleitung der Dirac-Gleichung angesehen werden.

Setzt man in (4.100) und (4.101) $m = 0$, so bekommt man die *Weyl-Gleichungen,* zwei entkoppelte Gleichungen erster Ordnung für zweikomponentige Spinoren:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial x^0} \pm \vec{\sigma}\vec{p}\right)\psi^{\pm} = 0 \tag{4.102}$$

Sie beschreiben masselose Teilchen mit Spin $1/2$, die Neutrinos. Interessanterweise ist die Paritätstransformation, die in Abschnitt 4.6.2 eingeführt wurde, keine Symmetrie der Weyl-Gleichungen. Man sagt, die Neutrinos "verletzen die Parität". Allerdings bildet die Kombination aus Paritätstransformation und Ladungskonjugation wieder eine Symmetrie. Für eine Diskussion dieser Problematik siehe [21, Kap 3.11].

Kapitel 5

Zweite Quantisierung und Quantenfeldtheorie

Quantisierung des Lichtfeldes — Energie und Impuls des Maxwell-Feldes — Besetzungszahldarstellung — kohärente Zustände — Wechselwirkung von Strahlung mit Materie — spontane Emission — Lebensdauer — Quantisierung der Schrödinger-Gleichung — Besetzungszahldarstellug — Fermionen und Bosonen — Feldoperatoren — Zusammenhang mit der Wellenmechanik — wechselwirkende Teilchen — Hartree-Fock in zweiter Quantisierung — Bremsstrahlung — Streuquerschnitte — Wechselwirkung mit dem Vakuum und Selbstenergie — Lamb-Shift — kovariante Feldtheorie — Symmetrien — das Klein-Gordon-Feld — Mikrokausalität

5.1 Quantisierung des freien elektromagnetischen Feldes

In diesem Kapitel wird die Quantisierung verschiedener Feldgleichungen behandelt. Man spricht auch von "quantisierten Feldtheorien". Die Basis einer Feldtheorie bildet immer eine Gleichung (oder ein Satz von Gleichungen), die das Verhalten einer Größe beschreibt, die ein physikalisches System charakterisiert. Diese Größe nennt man *das Feld.* Die Hydrodynamik z. B. ist eine Feldtheorie für das Geschwindigkeitsfeld $\vec{v}(\vec{r},t)$, die Elektrodynamik hat Feldgleichungen für $\vec{E}$- und $\vec{B}$-Felder (bzw. die Potentiale), nämlich die Maxwell-Gleichungen. Die Feldgleichung für die nichtrelativistische Quantenmechanik ist die Schrödinger-Gleichung, und in der relativistischen QM hat man Klein-Gordon- und Dirac-Gleichung. Die Allgemeine Relativitätstheorie erklärt die Gravitation mit Hilfe der Einsteinschen Feldgleichungen für die Metrik $g^{\mu\nu}$. Will man diese Theorien quantisieren, so steht man vor der Aufgabe, klassische Felder in quantenmechanische Operatoren überführen zu müssen. Wir werden die Quantisierung der Maxwell-, der Schrödinger- und der Klein-Gordon-Gleichungen durchführen.

Unser erstes Ziel soll eine Beschreibung des elektromagnetischen Feldes im Sinne der Quantenmechanik sein. Damit ist gleichzeitig ein Übergang vom "Wellenbild" zum "Korpuskelbild" verbunden (das ist eine sehr "populäre" Ausdrucksweise — wie die Verbindung von Photonen und elektromagnetischen Wellen nun *wirklich* aussieht, wird in Abschnitt 5.1.1 über kohärente Zustände enthüllt). Ein Weg dorthin führt über die bereits in Abschnitt 3.1.1 erwähnte formale Ähnlichkeit von Poisson-Klammer und Kommutator. Für eine klassische Variable $F(q_1,\ldots,q_f,p_1,\ldots,p_f,t)$ gilt die Bewegungsgleichung

$$\begin{aligned}\frac{dF}{dt} &= \frac{\partial F}{\partial t}+\sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial F}{\partial q_i}\dot{q}_i+\frac{\partial F}{\partial p_i}\dot{p}_i\right)= \\ &= \frac{\partial F}{\partial t}+\sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial F}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i}-\frac{\partial F}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i}\right)= \\ &= \frac{\partial F}{\partial t}+\{F,H\}\ . \end{aligned} \tag{5.1}$$

Weiter gilt

$$\{q_n,p_m\}=\sum_{i=1}^{f}\left(\frac{\partial q_n}{\partial q_i}\frac{\partial p_m}{\partial p_i}-\frac{\partial q_n}{\partial p_i}\frac{\partial p_m}{\partial q_i}\right)=\sum_{i=1}^{f}\delta_{ni}\delta_{mi}=\delta_{nm}\ , \tag{5.2}$$

und

$$\{A,B\} = -\{B,A\} \ .$$

Die Beziehung zwischen der klassischen Bewegungsgleichung (5.1) und der Heisenbergschen Bewegungsgleichung für den Operator F_{op} im Heisenberg-Bild (das Superscript 'S' bezeichnet das Schrödinger-Bild),

$$\frac{dF_{op}}{dt} = \left(\frac{\partial F^S_{op}}{\partial t}\right)_H + \frac{1}{i\hbar}\left[F_{op}, H_{op}\right] \ , \tag{5.3}$$

legt nun also die folgende Korrespondenz nahe:

$$\{A,B\} \quad \longleftrightarrow \quad \frac{1}{i\hbar}\left[A_{op}, B_{op}\right]$$

Beispielsweise ist

$$\frac{1}{i\hbar}\left[X_{op}, P_{op}\right] = \mathbf{1} \ ,$$

was seine klassische Entsprechung in (5.2) hat. Obwohl es keine allgemein gültige Vorschrift zur Quantisierung eines klassischen Systems gibt, kann die formale Äquivalenz zwischen Heisenbergscher und klassischer Bewegungsgleichung oft in dieser Hinsicht angewendet werden, einfach indem eine klassische Variable zu einem quantenmechanischen Operator gemacht und (5.3) ausgenutzt wird. Diese Idee steckt hinter der folgenden Vorgehensweise zur Quantisierung des Lichtfeldes ohne Quellen.

Wir beschreiben das Lichtfeld zunächst im Rahmen der klassischen Elektrodynamik. In Coulomb-Eichung ($\vec{\nabla}\vec{A} = 0$) reduzieren sich die Gleichungen für Vektor- und Skalarpotential im Vakuum ohne Quellen auf

$$\Delta\varphi = 0 \tag{5.4}$$

$$\Box\vec{A} = 0 \ . \tag{5.5}$$

Die Felder bekommt man dann mittels

$$\vec{B} = \vec{\nabla}\times\vec{A} \quad \text{und} \quad \vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}}{\partial t} \tag{5.6}$$

zurück. Die Lösung von (5.4) kann zu $\varphi = 0$ gewählt werden, da im Unendlichen das Potential verschwinden soll. Die Felder $\vec{E}$ und $\vec{B}$ sind wie $\vec{A}$ *transversale Felder,* denn für eine ebene Welle

$$\vec{A} = \vec{A}_0 e^{i(\vec{k}\vec{x}-\omega t)}$$

führt $\vec{\nabla}\vec{A} = 0$ auf $\vec{k}\vec{A} = 0$. Deswegen heißt die Coulomb-Eichung auch *transversale Eichung*. Es hat sich als günstig erwiesen, die Coulomb-Eichung auch bei der folgenden Quantisierung beizubehalten.[1]

Die Energie des gesamten Strahlungsfeldes ist klassisch durch

$$E_{kl} = \frac{1}{8\pi}\int\left(\vec{E}^2 + \vec{B}^2\right)d^3r \tag{5.7}$$

gegeben. Die Idee ist, durch Einführung geeigneter kanonisch konjugierter Variablen und Kommutator-Relationen einen Hamiltonian zu entwickeln, der auf einen quantenmechanischen Zustandsvektor wirken kann. Das Vektorpotential $\vec{A}$ soll in einen *Operator* $\vec{A}_{op}$ übergehen, dessen Heisenberg-Gleichung äquivalent zu klassischen Bewegungsgleichung (5.5) ist:[2]

$$i\hbar\frac{d}{dt}\vec{A}_{op} = \left[\vec{A}_{op}, H\right] \quad \Longleftrightarrow \quad \Box\vec{A} = 0 \tag{5.8}$$

[1] Leider ist die Coulomb-Eichung nicht kovariant. Eine manifest kovariante Lichtfeldquantisierung muß die Lorentz-Eichung zur Grundlage haben, wenn man sich nicht dauernd mit Kovarianzbeweisen abgeben will.

[2] Eine Bemerkung zu partiellen und totalen Ableitungen: In der E-Dynamik hat man es seltenst mit Teilchen-Trajektorien zu tun, genau wie in der Quantenmechanik (das Wort "Trajektorie" hat dort sogar überhaupt keine Bedeutung). Es ist also prinzipiell egal, ob man die partielle oder die totale Ableitung schreibt. Selbst wenn man Heisenberg-Operatoren behandelt, kommt es darauf nicht an: Es gilt

$$\frac{\partial A_H}{\partial t} = \frac{dA_H}{dt} \ .$$

Leider werden in der Literatur die Indizes 'H' und 'S' bei der partiellen Ableitung in der Heisenberg-Gleichung (5.3) oft weggelassen, was zu der Annahme verführt, es sei in der QM essentiell, ob die Ableitung partiell oder total ist. Dies ist falsch. Die im folgenden bunt gemischte Verwendung partieller und totaler Ableitungen sollte also nicht stören.

Das Problem dabei ist, daß man es bisher mit einem System zu tun hat, das überabzählbar viele Freiheitsgrade besitzt — das Vektorpotential muß ja zu allen Zeiten in allen Raumpunkten bekannt sein, um die Felder zu berechnen, und der Wellenvektor kann jeden beliebigen Betrag haben. Also bedient man sich eines "Tricks". Man führt *periodische Randbedingungen* ein, indem man die Strahlung in einem (z. B. kubischen) Volumen $V = L^3$ betrachtet, so daß

$$\vec{A}(0,y,z,t) = \vec{A}(L,y,z,t) \quad \text{usw.}$$

ist. Das hat den Vorteil, daß man das Vektorpotential nun in eine Fourier-Reihe entwickeln kann. Die allgemeine Lösung für (5.5) lautet dann

$$\vec{A}(\vec{r},t) = \sum_{\vec{k}} \sum_{\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c}{k}} \left(A_\lambda(\vec{k},t)\, \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\sqrt{V}} + A^*_\lambda(\vec{k},t)\, \frac{e^{-i\vec{k}\vec{r}}}{\sqrt{V}} \right) \vec{u}_\lambda(\vec{k}) \ . \tag{5.9}$$

Die $\vec{k}$-Summe erstreckt sich über alle erlaubten $\vec{k}$-Vektoren. Für sie gilt wegen der periodischen Randbedingungen

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L}\,(n_1, n_2, n_3) \ , \quad n_i \in \mathbb{Z} \ .$$

Der Index λ geht von 1 bis 2 und gibt die Polarisation an. Der Faktor unter der Wurzel wird sich später als günstig erweisen und ist ansonsten bedeutungslos. Die Vektoren $\vec{u}_1$ und $\vec{u}_2$ sind zwei aufeinander senkrecht stehende Einheitsvektoren, die mit $\vec{k}$ ein orthogonales Dreibein bilden (transversale Eichung!):

$$\vec{k}\vec{u}_\lambda(\vec{k}) = 0 \qquad\qquad \vec{u}_\lambda(\vec{k})\vec{u}_\mu(\vec{k}) = \delta_{\mu\lambda}$$

Außerdem wählt man noch $\vec{u}_\lambda(\vec{k}) = \vec{u}_\lambda(-\vec{k})$. Wichtig ist nun, daß wegen (5.5) für jeden Fourier-Koeffizienten $A_\lambda(\vec{k},t)$ die Gleichung

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} A_\lambda(\vec{k},t) = -c^2\vec{k}^2 A_\lambda(\vec{k},t) \tag{5.10}$$

gilt, also eine Differentialgleichung für einen *harmonischen Oszillator.* Man kann sagen, die Normalmoden des Strahlungsfeldes verhalten sich wie harmonische Oszillatoren. Diese Tatsache wird später den Ausgangspunkt für die Lichtfeldquantisierung bilden. Um (5.10) zu erfüllen, setzen wir

$$A_\lambda(\vec{k},t) = A_\lambda(\vec{k})\, e^{-i\omega_{\vec{k}} t}$$

mit $\omega_{\vec{k}} = c|\vec{k}|$. Die allgemeine Lösung der Wellengleichung (5.5) ist damit

$$\vec{A}(\vec{r},t) = \sum_{\vec{k}} \sum_{\lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\vec{k}}}} \left(A_\lambda(\vec{k})\, \frac{e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega_{\vec{k}}t)}}{\sqrt{V}} + A^*_\lambda(\vec{k})\, \frac{e^{-i(\vec{k}\vec{r}-\omega_{\vec{k}}t)}}{\sqrt{V}} \right) \vec{u}_\lambda(\vec{k}) \ . \tag{5.11}$$

Unter Verwendung dieser Lösung wollen wir die Gesamtenergie des Strahlungsfeldes nur durch die Fourier-Koeffizienten $A_\lambda(\vec{k})$ ausdrücken. Es ist

$$E_{kl} = \frac{1}{8\pi} \int \left(\vec{E}^2 + \vec{B}^2 \right) d^3r = \frac{1}{8\pi} \int \left(\frac{1}{c^2} \left(\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right)^2 + \left(\vec{\nabla} \times \vec{A} \right)^2 \right) d^3r \ . \tag{5.12}$$

Wir berechnen die beiden Teile des Integrals getrennt.

- *Der $\partial\vec{A}/\partial t$-Term.* Es ist

$$\begin{aligned} \frac{1}{8\pi c^2} \int \left(\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right)^2 d^3r \quad &= \quad \frac{1}{8\pi c^2} \frac{2\pi\hbar c^2}{V} \int \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \sum_{\lambda,\lambda'} \left[\left(-\frac{\omega_{\vec{k}}\omega_{\vec{k}'}}{\sqrt{\omega_{\vec{k}}\omega_{\vec{k}'}}} \right) \vec{u}_\lambda(\vec{k})\, \vec{u}_{\lambda'}(\vec{k}') \times \right. \\ &\quad \times \left(A_\lambda(\vec{k},t)\, e^{i\vec{k}\vec{r}} - A^*_\lambda(\vec{k},t)\, e^{-i\vec{k}\vec{r}} \right) \times \\ &\quad \left. \times \left(A_{\lambda'}(\vec{k}',t)\, e^{i\vec{k}'\vec{r}} - A^*_{\lambda'}(\vec{k}',t)\, e^{-i\vec{k}'\vec{r}} \right) \right] d^3r \end{aligned} \tag{5.13}$$

Hier kann man die Beziehungen

$$\frac{1}{V}\int e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}}\,d^3r = \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \quad \text{und} \quad \frac{1}{V}\int e^{i(\vec{k}+\vec{k}')\vec{r}}\,d^3r = \delta_{\vec{k},-\vec{k}'} \tag{5.14}$$

ausnutzen. Außerdem ist

$$\sum_{\lambda,\lambda'} \vec{u}_\lambda(\vec{k})\,\vec{u}_{\lambda' r}(\vec{k}) = \sum_{\lambda}$$

wegen $\vec{u}_\lambda(\vec{k})\,\vec{u}_{\lambda'}(\vec{k}) = \delta_{\lambda,\lambda'}$. Damit wird (5.13) zu

$$\frac{1}{4}\sum_{\vec{k},\lambda}\hbar\omega_{\vec{k}}\left(A_\lambda(\vec{k},t)A^*_\lambda(\vec{k},t) + A^*_\lambda(\vec{k},t)A_\lambda(\vec{k},t) - \left(A_\lambda(\vec{k},t)A_\lambda(-\vec{k},t) + A^*_\lambda(-\vec{k},t)A^*_\lambda(\vec{k},t)\right)\right) \quad . \tag{5.15}$$

- *Der $\vec{\nabla}\times\vec{A}$-Term.* Er liefert bis auf ein Vorzeichen das gleiche Ergebnis wie der andere Term:

$$\begin{aligned}\frac{1}{8\pi}\int\left(\vec{\nabla}\times\vec{A}\right)d^3r \quad &= \quad \frac{1}{4}\sum_{\vec{k},\lambda}\hbar\omega_{\vec{k}}\Big(A_\lambda(\vec{k},t)A^*_\lambda(\vec{k},t) + A^*_\lambda(\vec{k},t)A_\lambda(\vec{k},t) + \\ &\quad + \left(A_\lambda(\vec{k},t)A_\lambda(-\vec{k},t) + A^*_\lambda(-\vec{k},t)A^*_\lambda(\vec{k},t)\right)\Big)\end{aligned}$$

Die letzten beiden Terme heben sich also jeweils weg und es wird schließlich

$$E_{kl} = \frac{1}{2}\sum_{\vec{k}}\sum_{\lambda}\hbar\omega_{\vec{k}}\left(A_\lambda(\vec{k})A^*_\lambda(\vec{k}) + A^*_\lambda(\vec{k})A_\lambda(\vec{k})\right) \quad . \tag{5.16}$$

Die Zeitabhängigkeit wurde hier schon weggelassen, da sie sowieso herausfällt. Natürlich sind A_λ und A^*_λ Zahlen, also könnte man die Klammer zusammenfassen. Allerdings wollen wir ja auf eine Quantisierung hinaus, also sollte auf die Reihenfolge der Größen, die später Operatoren werden sollen, genau geachtet werden (und wie bereits in Abschnitt 3.1.1 auf Seite 52 erwähnt, muß man in Fällen, wo quantenmechanische Operatoren nicht wie die zugehörigen klassischen Variablen vertauschen, ohnehin den Mittelwert aller möglichen Anordnungen verwenden). Um einen geeigneten Formalismus parat zu haben, wiederholen wir kurz die Theorie des harmonischen Oszillators.

Die *Kletter-Operatoren* a und $a^\dagger$ werden definiert zu

$$a = \frac{m\omega x + ip}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \qquad a^\dagger = \frac{m\omega x - ip}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \quad .$$

Sie genügen den Vertauschungsrelationen

$$\left[a,a^\dagger\right] = 1 \qquad \left[a,a\right] = \left[a^\dagger,a^\dagger\right] = 0\,, \tag{5.17}$$

und der Hamiltonian für den harmonischen Oszillator lautet dann

$$H = \hbar\omega\left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(N + \frac{1}{2}\right)\,, \tag{5.18}$$

mit $N = a^\dagger a$. Für den *Besetzungszahloperator* N gelten die Vertauschungsrelationen

$$\left[N,a\right] = -a \qquad \left[N,a^\dagger\right] = a^\dagger \quad . \tag{5.19}$$

Diese Relationen sind es, die die rein algebraische Herleitung des Eigenwertspektrums des harmonischen Oszillators ermöglichen. Wir gehen aus vom Operator N, der ein Eigenwertspektrum $\{\beta\}$ haben soll:

$$N\,\big|\,\beta\big\rangle = \beta\,\big|\,\beta\big\rangle$$

Nun gilt

$$Na^\dagger\,\big|\,\beta\big\rangle \overset{(5.19)}{=} \left(a^\dagger + a^\dagger N\right)\,\big|\,\beta\big\rangle = a^\dagger(1+N)\,\big|\,\beta\big\rangle = (1+\beta)a^\dagger\,\big|\,\beta\big\rangle \quad \text{und} \tag{5.20}$$

$$Na\,\big|\,\beta\big\rangle = \left(-a + aN\right)\,\big|\,\beta\big\rangle = (\beta-1)a\,\big|\,\beta\big\rangle \quad . \tag{5.21}$$

Das heißt, der Zustand $a^\dagger \left|\, \beta \right\rangle$ ist Eigenzustand zu N mit Eigenwert $(1+\beta)$, und $a \left|\, \beta \right\rangle$ ist Eigenzustand zu N mit Eigenwert $(\beta - 1)$. Das rechtfertigt schon einmal die Bezeichnung "Kletter-Operatoren". Aus offensichtlichen Gründen nennt man $a^\dagger$ und a auch *Erzeuger* bzw. *Vernichter.* Da in einem beliebigen Zustand $\left|\, \psi \right\rangle$ gilt

$$\left\langle \psi \left|\, N \right|\, \psi \right\rangle = \left\langle a\psi \left|\, a\psi \right\rangle \geq 0 \,,$$

muß der niedrigste Eigenwert β_0 von N größer oder gleich 0 sein. Damit folgt sofort $a \left|\, \beta_0 \right\rangle = 0$ und $\beta_0 = 0$. Der Operator N hat also als Spektrum die natürlichen Zahlen einschließlich der 0, deswegen werden seine Eigenzustände ab jetzt mit $\left|\, n \right\rangle$ bezeichnet. Wegen $\left\langle n \left|\, N \right|\, n \right\rangle = n$ haben die Kletter-Operatoren auf die Zustände folgende Wirkung:

$$a \left|\, n \right\rangle = \sqrt{n} \left|\, n-1 \right\rangle \qquad\qquad a^\dagger \left|\, n \right\rangle = \sqrt{n+1} \left|\, n+1 \right\rangle \tag{5.22}$$

Einen beliebigen Eigenzustand zum Besetzungszahloperator generiert man also mittels

$$\left|\, n \right\rangle = \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} \left|\, 0 \right\rangle \;. \tag{5.23}$$

Das alles gilt, wenn man die bosonischen Kommutatoren (5.17) zugrunde legt. Man kann (5.19) aber auch erfüllen, wenn man stattdessen folgende *Antikommutator-Relationen* verwendet:

$$\left[a, a^\dagger\right]_+ = 1 \qquad\qquad \left[a, a\right]_+ = \left[a^\dagger, a^\dagger\right]_+ = 0 \tag{5.24}$$

Die Interpretation von N als Besetzungszahloperator und von a bzw. $a^\dagger$ als Kletter-Operatoren wird dadurch nicht berührt, es gilt weiterhin (5.20) und (5.21). Allerdings muß (5.22) modifiziert werden:

$$a \left|\, n \right\rangle = \sqrt{n} \left|\, n-1 \right\rangle \qquad\qquad a^\dagger \left|\, n \right\rangle = \sqrt{1-n} \left|\, n+1 \right\rangle \tag{5.25}$$

Wegen (5.24) gilt nun auch $aa = a^\dagger a^\dagger = 0$, und

$$N^2 = a^\dagger a a^\dagger a = a^\dagger a - a^\dagger a a a^\dagger = a^\dagger a = N \;.$$

Der Besetzungszahloperator hat also nur noch die Eigenwerte 0 und 1. Da $a^\dagger a^\dagger = 0$, kann man den Grundzustand $\left|\, 0 \right\rangle$ nicht höher als bis $\left|\, 1 \right\rangle$ schalten. Diese Art von Kletter-Operatoren kann also mit Teilchen identifiziert werden, von denen niemals zwei den selben Zustand einnehmen können (ob man *einen* harmonischen Oszillator in ein Niveau mit $n = 2$ bringt oder *zwei* Teilchen um ein Quantum $\hbar\omega$ anhebt, ist eine Sache der Betrachtungsweise und macht physikalisch keinen Unterschied). Solche Teilchen gehorchen also dem *Pauli-Prinzip.* Sie sind schon aus Abschnitt 2.2.2 bekannt: Man nennt sie *Fermionen,* und (5.24) sind die *fermionischen Antikommutator-Relationen* für Kletter-Operatoren. Es ist bereits bekannt, daß fermionische Wellenfunktionen im Gegensatz zu bosonischen antisymmetrisch gegen Vertauschung von Teilchen sein müssen. Diese Gesetzmäßigkeit kann aus den Antikommutator-Relationen leicht hergeleitet werden. Auf diese Problematik wird in späteren Abschnitten noch einmal genauer eingegangen. Fürs erste genügt es zu bemerken, daß *Fermionen antikommutieren und Bosonen kommutieren.* Im folgenden wollen wir auf die Quantisierung des Lichtfeldes hinaus und verwenden nur noch bosonische Kletter-Operatoren.

Schreibt man die Bewegungsgleichung für den Vernichter im Heisenberg-Bild, so wird die Analogie zur klassischen Beschreibung des Lichtfeldes schon deutlich:

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_H(t) = \left[a_H(t), H\right]$$

Setzt man hier den Hamiltonian (5.18) ein, so bekommt man

$$\frac{d}{dt} a_H(t) = -i\omega a_H(t) \;, \tag{5.26}$$

und das ist nach nochmaliger Ableitung nach t genau von der Form (5.10). Die letzten beiden Gleichungen bilden die eigentliche Motivation für die folgenden Schritte.

Nun folgt der entscheidende Schritt zur Quantisierung. Wir nehmen in der klassischen Gesamtenergie (5.16) die Ersetzungen

$$\begin{aligned} A_\lambda(\vec{k}) \quad &\longrightarrow \quad a_\lambda(\vec{k}) \\ A^*_\lambda(\vec{k}) \quad &\longrightarrow \quad a^\dagger_\lambda(\vec{k}) \end{aligned}$$

vor, wobei die Kletter-Operatoren den Vertauschungsrelationen

$$\left[a_\lambda(\vec{k}), a^\dagger_{\lambda'}(\vec{k}')\right] = \delta_{\vec{k},\vec{k}'}\delta_{\lambda,\lambda'} \tag{5.27}$$

genügen.[3] Das Vektorpotential wird nun also zu einem *Operator*. Für quantenmechanische Operatoren gilt die Heisenbergsche Bewegungsgleichung. Wie gleich klar wird, führen obige Ersetzungen dazu, daß die Wellengleichung (5.5) für das klassiche Lichtfeld äquivalent zur Heisenberg-Gleichung

$$i\hbar\frac{d\vec{A}_{op}}{dt} = \left[\vec{A}_{op}, H\right] \tag{5.28}$$

ist. Wenn später die Schrödinger-Gleichung quantisiert wird, fordert man ebenfalls die Äquivalenz einer Wellengleichung (in jenem Fall die SG) mit einer Heisenbergschen Bewegungsgleichung (Abschnitt 5.2).

Zur Vereinfachung packen wir den Polarisationsindex λ ab jetzt stets mit in $\vec{k}$ hinein, so daß (5.27) nun lautet:

$$\left[a_{\vec{k}}, a^\dagger_{\vec{k}'}\right] = \delta_{\vec{k},\vec{k}'}$$

Der Hamilton-Operator für das elektromagnetische Feld schreibt sich dann als

$$H_{em} = \sum_{\vec{k}} \hbar\omega_{\vec{k}} \left(a^\dagger_{\vec{k}} a_{\vec{k}} + \frac{1}{2}\right) = \sum_{\vec{k}} \hbar\omega_{\vec{k}} \left(N_{\vec{k}} + \frac{1}{2}\right) \quad . \tag{5.29}$$

Nun ist die Analogie des elektromagnetischen Feldes zum harmonischen Oszillator komplett: Das Feld kann beschrieben werden als eine unendliche Zahl harmonischer Oszillatoren, die durch den Wellenvektor $\vec{k}$ unterschieden werden. Das Vektorpotential wird zu einem hermiteschen Operator, der aus einer Linearkombination von Kletter-Operatoren besteht:

$$\vec{A}_{op}(\vec{r},t) = \sum_{\vec{k}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{k}}}} \left(a_{\vec{k}} e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega_{\vec{k}}t)} + a^\dagger_{\vec{k}} e^{-i(\vec{k}\vec{r}-\omega_{\vec{k}}t)}\right) \vec{u}_{\vec{k}} \quad . \tag{5.30}$$

Die Heisenberg-Gleichung (5.28) für diesen Operator ist äquivalent zur Wellengleichung (5.5), was man durch Anwendung der Relationen (5.27) nachprüft. Die Kletter-Operatoren in (5.30) sind vollkommen zeitunabhängig. Man könnte die Zeitabhängigkeit auch wieder auf sie übertragen, der Operator $\vec{A}_{op}$ hätte dann die Form (5.9). Von Fall zu Fall wird man die eine oder die andere Konvention wählen. Der genaue Zusammenhang von $a_{\vec{k}} = a_{\vec{k}}(t=0)$ und $a_{\vec{k}}(t)$ ergibt sich aus der Heisenberg-Gleichung für diesen Operator: Da

$$\vec{A}_{op}(\vec{r},t) = e^{iHt/\hbar}\vec{A}_{op}(\vec{r},t=0)\, e^{-iHt/\hbar} \,,$$

gilt auch

$$a_{\vec{k}}(t) = e^{iHt/\hbar} a_{\vec{k}} e^{-iHt/\hbar} \quad .$$

Nun ist

$$\frac{d}{dt}a_{\vec{k}}(t) = \frac{1}{i\hbar}e^{iHt/\hbar}\left[a_{\vec{k}}, H\right]e^{-iHt/\hbar} \overset{(5.27)}{=} \frac{1}{i\hbar}e^{iHt/\hbar}\left(\hbar\omega_{\vec{k}}a_{\vec{k}}\right)e^{-iHt/\hbar} = -i\omega_{\vec{k}}a_{\vec{k}}(t) \quad .$$

Daraus folgt

$$a_{\vec{k}}(t) = e^{-i\omega_{\vec{k}}t}a_{\vec{k}} \qquad \text{und} \qquad a^\dagger_{\vec{k}}(t) = e^{i\omega_{\vec{k}}t}a^\dagger_{\vec{k}} \quad . \tag{5.31}$$

Das hatten wir früher schon implizit angenommen: Die durch das Heisenberg-Bild induzierte "triviale" Zeitabhängigkeit hat genau die Form, die schon in (5.10) nahegelegt wurde. Die Operatoren für das elektrische und magnetische Feld sind dann laut (5.6) gleich

$$\vec{E}_{op}(\vec{r},t) = i\sum_{\vec{k}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\vec{k}}}{V}} \left(a_{\vec{k}} e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega_{\vec{k}}t)} - \text{h.c.}\right) \vec{u}_{\vec{k}} \tag{5.32}$$

$$\vec{B}_{op}(\vec{r},t) = i\sum_{\vec{k}} \vec{k} \times \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{k}}}} \left(a_{\vec{k}} e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega_{\vec{k}}t)} - \text{h.c.}\right) \vec{u}_{\vec{k}} \tag{5.33}$$

Die Buchstaben "h.c." stehen für das hermitesch Konjugierte des ersten Ausdruckes in der Klammer, also in diesem Fall für $a^\dagger_{\vec{k}} \exp\left(-i(\vec{k}\vec{r}-\omega_{\vec{k}}t)\right)$.

Es lassen sich jetzt folgende Regeln für die quantenmechanische Beschreibung des Lichtfeldes angeben:

[3] Quantisiert man das Strahlungsfeld mit fermionischen Kletter-Operatoren, so ergibt sich eine unendlich große, konstante Feldenergie, was offensichtlich falsch ist.

- Es existiert ein Vakuum-Zustand $\left|\,0\right\rangle$ mit

$$a_{\vec{k}}\left|\,0\right\rangle = 0 \quad \forall\,\vec{k} \qquad \text{und} \quad \left\langle 0\,\middle|\,0\right\rangle = 1 \ .$$

- Ein Photon in einem Zustand mit festem Impuls $\hbar\vec{k}$ wird beschrieben durch

$$a_{\vec{k}}^{\dagger}\left|\,0\right\rangle \ .$$

- Ein allgemeiner Photonenzustand mit $n_{\vec{k}_i}$ Photonen pro Impuls $\hbar\vec{k}_i$ (man sagt auch "in der Mode $\vec{k}_i$") wird beschrieben durch

$$\frac{\left(a_{\vec{k}_1}^{\dagger}\right)^{n_{\vec{k}_1}}}{\sqrt{n_{\vec{k}_1}!}}\frac{\left(a_{\vec{k}_2}^{\dagger}\right)^{n_{\vec{k}_2}}}{\sqrt{n_{\vec{k}_2}!}}\cdots\left|\,0\right\rangle = \prod_{i=0}^{\infty}\frac{\left(a_{\vec{k}_i}^{\dagger}\right)^{n_{\vec{k}_i}}}{\sqrt{n_{\vec{k}_i}!}}\left|\,0\right\rangle \ . \tag{5.34}$$

  Dafür schreibt man auch kurz

$$\left|\,n_{\vec{k}_1}, n_{\vec{k}_2}, \ldots\right\rangle \quad \text{oder} \quad \left|\,\{n_{\vec{k}}\}\right\rangle \ . \tag{5.35}$$

  Der Vakuum-Zustand lautet folglich korrekterweise $\left|\,0,0,\ldots\right\rangle$. Die Darstellung (5.35) heißt auch *Besetzungszahldarstellung.*

- Der Besetzungszahloperator hat die Eigenschaft

$$N_{\vec{k}_i}\left|\,\ldots, n_{\vec{k}_i}, \ldots\right\rangle = n_{\vec{k}_i}\left|\,\ldots, n_{\vec{k}_i}, \ldots\right\rangle \ .$$

  Der Hamiltonian (5.29) separiert in Einzelbeiträge zu den verschiedenen Moden. Deswegen kann der allgemeine Zustand (5.35) auch als direktes Produkt

$$\left|\,n_{\vec{k}_1}\right\rangle \otimes \left|\,n_{\vec{k}_2}\right\rangle \otimes \cdots = \left|\,n_{\vec{k}_1}\right\rangle\left|\,n_{\vec{k}_2}\right\rangle\cdots$$

  geschrieben werden. Für jeweils eine Mode $\vec{k}$ bilden dann die $\{\left|\,n_{\vec{k}}\right\rangle\}\ \forall\, n$ ein VONS. Falls einmal nur eine einzige Mode interessiert, schreibt man für den betrachteten Zustand oft auch nur $\left|\,n_{\vec{k}}\right\rangle$. Man beachte, daß man hier ganz automatisch auf einen Hilbertaum umgeschaltet hat, der zur Darstellung *variabler Teilchenzahlen* geeignet ist. So ein Raum heißt auch *Fock-Raum.*

- Da die Besetzungszahlen $n_{\vec{k}}$ beliebige Zahlen aus $\mathbf{N}_0$ sein dürfen, hat man es mit *Bosonen* zu tun: Ein Energieniveau (hier eine Mode) kann beliebig stark bevölkert sein. *Photonen sind Bosonen!*

Bildet man den Erwartungswert des Hamiltonian (5.29) mit dem Vakuum-Zustand, so zeigt sich ein überraschendes Ergebnis:

$$\left\langle 0\,\middle|\,H_{em}\,\middle|\,0\right\rangle = \frac{1}{2}\sum_{\vec{k}}\hbar\omega_{\vec{k}} \tag{5.36}$$

Die Energie des Vakuums ist offenbar divergent! Dieses Problem wird später noch einmal aufgegriffen. Fürs erste genügt es zu sagen, daß lediglich *Differenzenergien* zum Vakuum relevant sind.

Es sei noch der Ausdruck für den Impuls des quantisierten Lichtfeldes erwähnt. Klassisch ist die Impulsdichte des elektromagnetischen Feldes gegeben durch

$$\vec{p} = \frac{1}{4\pi c}\int_V \left(\vec{E}\times\vec{B}\right) d^3r \ . \tag{5.37}$$

Verwendet man die Formeln (5.32) und (5.33), so ergibt das in Abhängigkeit von den Kletter-Operatoren

$$\vec{p}_{op} = \sum_{\vec{k}}\hbar\vec{k}\,a_{\vec{k}}^{\dagger}a_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}}\hbar\vec{k}\,N_{\vec{k}} \ . \tag{5.38}$$

5.1.1 Kohärente Zustände

Wir betrachten nun die Beziehung der Besetzungszahldarstellung zur klassischen Elektrodynamik. Zunächst lautet der Operator des elektrischen Feldes

$$\vec{E}_{op}(\vec{r},t) = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{A}_{op}}{\partial t} = i\sum_{\vec{k}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\vec{k}}}{V}} \left(a_{\vec{k}} e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega_{\vec{k}}t)} - \text{h.c.} \right) \vec{u}_{\vec{k}} \ . \tag{5.39}$$

Im folgenden soll nur eine bestimmte Mode $\vec{k}$ des Feldes interessieren. Für diese Mode lautet (5.39) einfach

$$\vec{E}_{op}(\vec{k}) = i\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\vec{k}}}{V}} \left(a_{\vec{k}} e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega_{\vec{k}}t)} - \text{h.c.} \right) \vec{u}_{\vec{k}} \ . \tag{5.40}$$

Der Erwartungswert dieses Operators in einem Zustand $\left| n_{\vec{k}} \right\rangle$ ist dann

$$\left\langle n_{\vec{k}} \right| \vec{E}_{op}(\vec{k}) \left| n_{\vec{k}} \right\rangle = 0 \, ,$$

da $\vec{E}_{op}(\vec{k})$ linear in Erzeugern und Vernichtern ist und die $\{ \left| n_{\vec{k}} \right\rangle \} \ \forall n$ ein VONS bilden. Zustände mit festgelegter Teilchenzahl sind also scheinbar nicht zur Beschreibung des makroskopischen Lichtfeldes geeignet. Andererseits gilt für die Energiedichte im selben Zustand

$$\left\langle n_{\vec{k}} \right| \frac{1}{8\pi} \left(\vec{E}_{op}^2 + \vec{B}_{op}^2 \right) \left| n_{\vec{k}} \right\rangle = \left\langle n_{\vec{k}} \right| \frac{1}{4\pi} \vec{E}_{op}^2 \left| n_{\vec{k}} \right\rangle = \frac{1}{V}\hbar\omega_{\vec{k}} \left(n_{\vec{k}} + \frac{1}{2} \right) \ .$$

Das ist aber offensichtlich richtig. Das Ganze läßt vermuten, daß es mit der Photonenzahl etwas Besonderes auf sich hat. In der Tat kann man zeigen, daß der Besetzungszahloperator nicht mit dem *Phasen-Operator* kommutiert [17, Kap.4.8]. In einem Eigenzustand von $N_{\vec{k}}$ ist die Phase des Feldes vollkommen unbestimmt, man kann auch sagen, die Beiträge verschiedener Phasen zum Feld heben sich gegenseitig auf. Für den Rest dieses Abschnittes behandeln wir eine einzige Mode des Strahlungsfeldes, also wird die $\vec{k}$-Abhängigkeit aller Operatoren weggelassen. Zunächst definieren wir die Phasen-Operatoren $e^{i\phi}$ und $e^{-i\phi}$ mittels

$$a = \sqrt{N+1}\, e^{i\phi} \qquad\qquad a^\dagger = e^{-i\phi}\sqrt{N+1} \ .$$

Sie beschreiben die quantenmechanische Phase des elektromagnetischen Feldes und gehen in einem bestimmten Limes in klassische Ausdrücke über. Die Definitionen können als Zerlegung der Kletter-Operatoren in Amplitude und Phase aufgefaßt werden. Einige Eigenschaften dieser Operatoren:

$$e^{i\phi}e^{-i\phi} = 1 \tag{5.41}$$

$$e^{i\phi} \left| n \right\rangle = \begin{cases} \left| n-1 \right\rangle & ; \quad n > 0 \\ 0 & ; \quad n = 0 \end{cases} \tag{5.42}$$

$$e^{-i\phi} \left| n \right\rangle = \left| n+1 \right\rangle \tag{5.43}$$

Achtung! Die beiden Phasen-Operatoren kommutieren nicht, deswegen gilt (5.41) nicht für die umgekehrte Reihenfolge auf der linken Seite. Aus den letzten beiden Beziehungen folgt die Matrixdarstellung der Phasen-Operatoren:

$$\left\langle n \right| e^{i\phi} \left| m \right\rangle = \delta_{n,m-1}$$
$$\left\langle n \right| e^{-i\phi} \left| m \right\rangle = \delta_{n-1,m}$$

Sie sind also nicht hermitesch und können deswegen nicht mit physikalischen Observablen verknüpft sein. Man kann allerdings hermitesche Operatoren aus ihnen kombinieren:

$$\sin\phi := \frac{e^{i\phi} - e^{-i\phi}}{2i} \qquad\qquad \cos\phi := \frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2}$$

Es gelten nun die Vertauschungsrelationen

$$\left[N, \cos\phi \right] = -i\sin\phi \qquad\qquad \left[N, \sin\phi \right] = i\cos\phi \, , \tag{5.44}$$

die ausdrücken, daß es prinzipiell nicht möglich ist, Phase und Teilchenzahl gleichzeitig scharf zu bestimmen, die beiden Messungen sind also nicht verträglich. In einem reinen Zustand $\left|\, n\right\rangle$ mit fester Photonenzahl verschwindet natürlich die Schwankung des Besetzungszahloperators:

$$\Delta N = \sqrt{\left\langle n \,\middle|\, N^2 \,\middle|\, n\right\rangle - \left\langle n \,\middle|\, N \,\middle|\, n\right\rangle^2} = 0$$

Dagegen hat $\cos\phi$ eine endliche Schwankungsbreite:

$$\Delta\cos\phi = \Delta\sin\phi = \begin{cases} 1/\sqrt{2} & ; \quad n > 0 \\ \frac{1}{2} & ; \quad n = 0 \end{cases}$$

Um einen Übergang zur makroskopischen Elektrodynamik zu erreichen, kann man Zustände mit verschiedenen Teilchenzahlen linear kombinieren. Damit gibt man die Eigenschaft einer festen Teilchenzahl auf, kann aber im Limit großer Photonenzahlen die klassische Beschreibung des Strahlungsfeldes zurückgewinnen. Man definiert die *kohärenten Zustände* (auch Glauber-Zustände genannt)

$$\left|\, c\right\rangle := e^{-|c|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{c^n}{\sqrt{n!}} \left|\, n\right\rangle \quad \text{mit} \quad c \in \mathbb{C}, \quad \text{also} \quad c = |c| e^{i\theta} \ . \tag{5.45}$$

Wenn man für den Zustand $\left|\, n\right\rangle$ die Darstellung (5.34) benutzt, kann man das auch kompakter schreiben:

$$\left|\, c\right\rangle = e^{-|c|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{c^n}{\sqrt{n!}} \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} \left|\, 0\right\rangle = \exp\left(-|c|^2/2 + c a^\dagger\right) \left|\, 0\right\rangle$$

Ein Glauber-Zustand $\left|\, c\right\rangle$ enthält nur die $\{\left|\, n\right\rangle\}$ einer einzigen Mode, also ist $\vec{k}$ immer noch scharf festgelegt. Es gelten die Beziehungen

$$\left\langle c \,\middle|\, a^\dagger \,\middle|\, c\right\rangle = c^* \qquad \left\langle c \,\middle|\, a \,\middle|\, c\right\rangle = c \qquad a \left|\, c\right\rangle = c \left|\, c\right\rangle \qquad \left\langle c \,\middle|\, c\right\rangle = 1 \ , \tag{5.46}$$

und der Erwartungswert des elektrischen Feldes ist

$$\begin{aligned} \left\langle c \,\middle|\, \vec{E}_{op} \,\middle|\, c\right\rangle &= i\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega}{V}} \left(c e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} - \text{c.c.}\right) \vec{u} = i\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega}{V}} |c| \left(e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t + \theta)} - \text{c.c.}\right) \vec{u} = \\ &= -2\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega}{V}} |c| \sin\left(\vec{k}\vec{r} - \omega t + \theta\right) \vec{u} \ . \end{aligned}$$

Das entspricht der klassischen Erwartung. Man beachte, daß sich das Argument der komplexen Zahl c in einer Phasenverschiebung des Feldes niederschlägt. Nun kann man leicht zeigen, daß

$$\left\langle c \,\middle|\, N \,\middle|\, c\right\rangle = |c|^2 \quad \text{und} \quad \left\langle c \,\middle|\, N^2 \,\middle|\, c\right\rangle = |c|^4 + |c|^2 \ ,$$

so daß

$$\Delta N = |c| \ . \tag{5.47}$$

Die *relative Schwankung* der Photonenzahl ist damit

$$\frac{\Delta N}{\langle N\rangle} = \frac{1}{|c|} = \frac{1}{\sqrt{\langle N\rangle}} \ . \tag{5.48}$$

Je größer also die Teilchenzahl, desto geringer ist ihre relative Schwankung. Die Wahrscheinlichkeit, bei einer Messung genau m Photonen zu finden, ist

$$\left|\left\langle m \,\middle|\, c\right\rangle\right|^2 = \left|\frac{c^m}{\sqrt{m!}} e^{-|c|^2/2}\right|^2 = e^{-|c|^2} \frac{|c|^{2m}}{m!} \ ,$$

gehorcht also einer Poisson-Verteilung. Was ist nun mit den Phasen-Operatoren? Im Grenzfall $|c|^2 \gg 1$ gilt

$$\left\langle c \,\middle|\, \cos\phi \,\middle|\, c\right\rangle \approx \cos\theta \left(1 - \frac{1}{8|c|^2}\right) \quad \text{und} \quad \left\langle c \,\middle|\, (\cos\phi)^2 \,\middle|\, c\right\rangle \approx (\cos\theta)^2 - \frac{(\cos\theta)^2 - \frac{1}{2}}{2|c|^2} \ , \tag{5.49}$$

so daß sich für die Schwankung

$$\Delta\cos\phi \approx \frac{\sin\theta}{2|c|}$$

ergibt, falls $|c|^2$ genügend groß ist. Die erste der Beziehungen (5.49) sagt aus, daß der Phasenoperator $\cos\phi$ für große Photonenzahlen (es ist ja $|c|^2 = \langle N\rangle$) wirklich dem Kosinus des Phasenwinkels θ zugeordnet ist. Die relative Schwankung im Glauber-Zustand,

$$\frac{\Delta\cos\phi}{\langle\cos\phi\rangle} = \frac{1}{2|c|}\frac{\sin\theta}{\cos\theta}\,,$$

geht dann also für große Photonenzahlen auch mit $\langle N\rangle^{-1/2}$, genau wie (5.48). Das bedeutet, daß die Lichtwelle in Phase und Teilchenzahl umso besser definiert ist, je mehr Photonen sie enthält. Im Grenzfall großer Photonenzahlen ist eine klassische Beschreibung möglich!

5.1.2 Wechselwirkung von Strahlung mit Materie — Quantenelektrodynamik

Als QED bezeichnet man die (exakterweise relativistische) Theorie der Wechselwirkung von Strahlung und Materie unter Verwendung der Lichtfeldquantisierung. Wenn später auch die Schrödinger-Gleichung quantisiert wird (Abschnitt 5.2), stehen für die QED noch viel bessere Werkzeuge als bisher zur Verfügung. In diesem Abschnitt soll nur die Emission und Absorption von Photonen durch Materie (hier gebundene Elektronen) untersucht werden. Der gesamte Hamiltonian für Materie und Strahlung lautet

$$H = H_{em} + H_{mat} + H_I\,, \tag{5.50}$$

wobei H_{em} das Lichtfeld alleine, H_{mat} die Materie alleine und H_I die Wechselwirkung zwischen beiden beschreibt:

$$H_{em} = \sum_{\vec{k}} \hbar\omega_{\vec{k}} \left(N_{\vec{k}} + \frac{1}{2}\right) \qquad\qquad H_{mat} = \sum_i \frac{\vec{p}_i^{\,2}}{2m_i} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots)$$

Spin-Effekte werden vernachlässigt. Der Index i zählt die beteiligten Teilchen durch. Die Wechselwirkung H_I ergibt sich mit der Einführung elektromagnetischer Felder durch Minimalsubstitution in Coulomb-Eichung:

$$\vec{p}_i \;\rightarrow\; \vec{p}_i - \frac{e_i}{c}\vec{A}^i_{op}$$

Dabei ist zu beachten, daß für das Vektorpotential der *Operator* (5.30) einzusetzen ist. Er beschreibt das Vektorpotential an der Stelle des i-ten Teilchens: $\vec{A}^i_{op} = \vec{A}^i_{op}(\vec{r}_i, t)$. Für H_I kommt dann

$$H_I = \sum_i \left(-\frac{e_i}{2m_i c}\left(\vec{p}_i\vec{A}^i_{op} + \vec{A}^i_{op}\vec{p}_i\right) + \frac{e_i^2}{2m_i c^2}\left(\vec{A}^i_{op}\right)^2\right) = \sum_i \left(-\frac{e_i}{m_i c}\vec{A}^i_{op}\vec{p}_i + \frac{e_i^2}{2m_i c^2}\left(\vec{A}^i_{op}\right)^2\right) \tag{5.51}$$

heraus, wobei wegen der Coulomb-Eichung $\vec{p}\vec{A} = \vec{A}\vec{p}$ gesetzt werden kann. Der gesamte Hamiltonian wirkt auf einen Zustand, der sowohl das Lichtfeld als auch die Materie enthält:

$$\big|\,\text{Materiezustand}\big\rangle \otimes \big|\,\text{Lichtfeldzustand}\big\rangle$$

Im folgenden betrachten wir einen Spezialfall: Wir fragen nach den Übergangsraten, die ein einzelnes gebundenes Elektron in einem Atom (z. B. dem Wasserstoff-Atom) durch die Anwesenheit eines Strahlungsfeldes erfährt. Der Hamiltonian der Wechselwirkung lautet jetzt

$$H_I' = -\frac{e}{mc}\sum_{\vec{k}}\sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{k}}}}\left(a_{\vec{k}}e^{i\vec{k}\vec{r}} + \text{h.c.}\right)\vec{u}_{\vec{k}}\vec{p}\;. \tag{5.52}$$

Zwei Vereinfachungen wurden hier gemacht. Erstens wurde der $\vec{A}^2$-Term vernachlässigt und zweitens ist H_I' zeitunabhängig, da jeder $e^{i\omega t}$-Faktor in der folgenden Rechnung sowieso wegfallen würde.[4] Wir betrachten H_I' als

[4] Man kann auch den zeitabhängigen Operator $\vec{A}_{op}(\vec{r}, t)$ ins Schrödinger-Bild transformieren und würde das gleiche Ergebnis erhalten. Die Zustände, die in der folgenden Rechnung auftreten, wären dann zeitabhängig, was allerdings nicht ins Gewicht fiele.

Störung. Die Goldene Regel für die Übergangsrate von einem Anfangszustand $\left| i \right\rangle$ in einen Endzustand $\left| f \right\rangle$ lautet dann (3.31):

$$\Gamma_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar}\,\delta(E_i - E_f)\,\left|\left\langle f \left| H_I' \right| i \right\rangle\right|^2 \tag{5.53}$$

Allerdings bezeichnen die Energien E_i und E_f jetzt die *Gesamtenergien* von Strahlungsfeld *und* Materie vor und nach dem Übergang, genau wie $\left| i \right\rangle$ und $\left| f \right\rangle$ die Zustände in *beiden* Hilbert-Räumen angeben. Wir nehmen an, der Anfangs- und Endzustand sei jeweils ein Eigenzustand von $H_0 = H_{em} + H_{mat}$:

$$\begin{aligned}
H_{mat}\left|\,\varepsilon_i\right\rangle &= \varepsilon_i\left|\,\varepsilon_i\right\rangle \\
H_{mat}\left|\,\varepsilon_f\right\rangle &= \varepsilon_f\left|\,\varepsilon_f\right\rangle \\
H_{em}\left|\,\{n_{\vec{k}}^i\}\right\rangle &= \sum_{\vec{k}}\hbar\omega_{\vec{k}}\left(n_{\vec{k}}^i + \frac{1}{2}\right)\left|\,\{n_{\vec{k}}^i\}\right\rangle \\
H_{em}\left|\,\{n_{\vec{k}}^f\}\right\rangle &= \sum_{\vec{k}}\hbar\omega_{\vec{k}}\left(n_{\vec{k}}^f + \frac{1}{2}\right)\left|\,\{n_{\vec{k}}^f\}\right\rangle
\end{aligned}$$

Die Zustände lauten dann

$$\left| i \right\rangle = \left|\,\varepsilon_i\right\rangle \otimes \left|\,\{n_{\vec{k}}^i\}\right\rangle \qquad\qquad \left| f \right\rangle = \left|\,\varepsilon_f\right\rangle \otimes \left|\,\{n_{\vec{k}}^f\}\right\rangle \ .$$

Wir betrachten zwei Fälle:

- *Emission eines Photons $\hbar\vec{k}$.* Die Energien von Anfangs- und Endzustand sind

$$\begin{aligned}
E_i &= \varepsilon_i + \sum_{\vec{k}'}\hbar\omega_{\vec{k}'}\left(n_{\vec{k}'} + \frac{1}{2}\right) \\
E_f &= \varepsilon_f + \sum_{\vec{k}'}\hbar\omega_{\vec{k}'}\left(n_{\vec{k}'} + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_{\vec{k}}\ ,
\end{aligned}$$

  denn es soll genau ein Photon der Energie $\hbar\omega_{\vec{k}}$ emittiert werden. Die Zustandsvektoren sind

$$\begin{aligned}
\left| i \right\rangle &= \left|\,\varepsilon_i\right\rangle \otimes \left|\,\ldots, n_{\vec{k}}, \ldots\right\rangle \\
\left| f \right\rangle &= \left|\,\varepsilon_f\right\rangle \otimes \left|\,\ldots, n_{\vec{k}} + 1, \ldots\right\rangle\ .
\end{aligned}$$

  Die Goldene Regel sagt nun aus, daß bei einem entsprechenden Übergang

$$E_i - E_f = \varepsilon_i - (\varepsilon_f + \hbar\omega_{\vec{k}})$$

  gelten muß. Das ist aber nichts weiter als die Energie-Erhaltung! Was dem Atom verlorengeht, muß dem Lichtfeld zugute kommen. Nun gilt weiter

$$\left\langle f \left| H_I' \right| i \right\rangle = -\frac{e}{mc}\sum_{\vec{k}'}\sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{k}'}}}\left(\left\langle \varepsilon_f \left|\,\vec{u}_{\vec{k}'}\vec{p}\,e^{-i\vec{k}'\vec{r}}\right|\,\varepsilon_i\right\rangle\left\langle \ldots, n_{\vec{k}}+1, \ldots\right|\,a_{\vec{k}'}^\dagger\,\left|\,\ldots, n_{\vec{k}}, \ldots\right\rangle\right)\ . \tag{5.54}$$

  Die Vernichter kommen gar nicht mehr vor, da die zugehörigen Matrixelemente sowieso verschwinden (links stehen ja mehr Photonen als rechts). Von der Summe bleibt nur ein Summand übrig, nämlich der für $\vec{k} = \vec{k}'$. Nur in diesem Fall wird durch den Erzeuger in der richtigen Mode ein Photon erzeugt, und das Skalarprodukt verschwindet nicht. Der zweite Faktor in der Klammer ergibt also

$$\left\langle \ldots, n_{\vec{k}}+1, \ldots\right|\,a_{\vec{k}'}^\dagger\,\left|\,\ldots, n_{\vec{k}}, \ldots\right\rangle = \sqrt{n_{\vec{k}}+1}\,\delta_{\vec{k},\vec{k}'}\ ,$$

  und die Übergangsrate für die Emission ist

$$\Gamma_{i\to f}^e = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 V\omega_{\vec{k}}}\,\delta(\varepsilon_i - (\varepsilon_f + \hbar\omega_{\vec{k}}))\,(n_{\vec{k}}+1)\left|\left\langle \varepsilon_f \left|\,\vec{u}_{\vec{k}}\vec{p}\,e^{-i\vec{k}\vec{r}}\right|\,\varepsilon_i\right\rangle\right|^2\ . \tag{5.55}$$

  Eine Diskussion dieser Formel folgt später.

- Absorption eines Photons $\hbar\vec{k}$. Die Energien von Anfangs- und Endzustand sind

$$\begin{aligned} E_i &= \varepsilon_i + \sum_{\vec{k}'} \hbar\omega_{\vec{k}'} \left(n_{\vec{k}'} + \frac{1}{2} \right) \\ E_f &= \varepsilon_f + \sum_{\vec{k}'} \hbar\omega_{\vec{k}'} \left(n_{\vec{k}'} + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega_{\vec{k}} \,, \end{aligned}$$

denn nun wird das Photon dem Lichtfeld "entzogen". Die Zustandsvektoren sind

$$\begin{aligned} \left| i \right\rangle &= \left| \varepsilon_i \right\rangle \otimes \left| \ldots, n_{\vec{k}}, \ldots \right\rangle \\ \left| f \right\rangle &= \left| \varepsilon_f \right\rangle \otimes \left| \ldots, n_{\vec{k}} - 1, \ldots \right\rangle \,. \end{aligned}$$

Bei der Berechnung des Matrixelementes $\left\langle f \left| H_I' \right| i \right\rangle$ tragen in diesem Fall die Erzeuger nichts bei, und es bleibt nur der Vernichter mit $\vec{k} = \vec{k}'$ übrig. Auf analoge Weise wie bei der Emission ergibt sich

$$\Gamma^a_{i\to f} = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 V \omega_{\vec{k}}} \, \delta(\varepsilon_i - (\varepsilon_f - \hbar\omega_{\vec{k}})) \, n_{\vec{k}} \left| \left\langle \varepsilon_f \left| \, \vec{u}_{\vec{k}} \vec{p} e^{i\vec{k}\vec{r}} \, \right| \varepsilon_i \right\rangle \right|^2 \,. \tag{5.56}$$

Im Prinzip sind die beiden Ausdrücke (5.55) und (5.56) gleich, bis auf den Faktor vor dem Betragsquadrat. Die Übergangsrate für die Emission verschwindet auch dann nicht, wenn vor dem Übergang die Mode $\vec{k}$ des Strahlungsfeldes gar nicht bevölkert war. Das bedeutet, es findet eine Emission statt, obwohl es kein elektromagnetisches Feld gibt, das sie auslösen könnte. Die Quantisierung des Lichtfeldes führt also auf die Erklärung für den Effekt der *spontanen Emission.* Durch den Faktor $\left(n_{\vec{k}} + 1\right)$ in (5.55) werden spontane und stimulierte Emission gleichermaßen berücksichtigt. Es ist auch möglich, die spontane Emission als eine Folge der sogenannten *Vakuum-Fluktuation* zu deuten. Man kann sagen, daß die spontane Emission eigentlich eine stimulierte Emission ist, die von Photonen hervorgerufen wird, die aus dem Vakuum für kurze Zeit entstehen, mit der Materie wechselwirken und dann wieder verschwinden. Die exakte Begründung der Vakuum-Fluktuationen liefert die Quantenfeldtheorie (siehe auch [4, Kap. 12.4]).

Die Matrixelemente in (5.55) und (5.56) legen im Prinzip fest, mit welcher Wahrscheinlichkeit oder ob überhaupt der betrachtete Übergang stattfindet. Sie sind für die *Auswahlregeln* zuständig. Wir wollen in den nächsten Abschnitten *elektrische Dipol-Übergänge* untersuchen. Das heißt, die Exponentialfunktion im Matrixelement wird als konstant gleich 1 angenommen. Das ist möglich, wenn

$$\vec{k}\vec{r} \approx \frac{2\pi a_0}{\lambda} \ll 1 \,, \tag{5.57}$$

also wenn die Wellenlänge λ der beteiligten Strahlung groß gegen typische Abmessungen des Systems ist (hier der Bohrsche Radius). Warum (5.57) "elektrische Dipol-Näherung" heißt, wird klar, wenn man das Matrixelement weiter umformt. Zu berechnen ist

$$\left\langle \varepsilon_f \left| \, \vec{p} \, \right| \varepsilon_i \right\rangle = \left\langle \varepsilon_f \left| \, \frac{im}{\hbar} \left[H_{mat}, \vec{r} \right] \, \right| \varepsilon_i \right\rangle = \frac{im}{\hbar} \left\langle \varepsilon_f \left| \, H_{mat}\vec{r} - \vec{r}H_{mat} \, \right| \varepsilon_i \right\rangle = \frac{im}{\hbar} \left\langle \varepsilon_f \left| \, \vec{r} \, \right| \varepsilon_i \right\rangle \left(\varepsilon_f - \varepsilon_i \right) \,.$$

Das ist aber genau das Dipol-Matrixelement, das sich auch ergibt, wenn man als Wechselwirkung gleich die elektrische Dipol-Energie im Feld

$$E_{dip} = -e\vec{r}\vec{E}_{op}$$

einsetzt [18, Kap. 1]. Das Matrixelement sagt auch aus, daß Anfangs- und Endzustand auf jeden Fall unterschiedliche Parität haben müssen, wenn der Übergang erlaubt sein soll, denn $\vec{r}$ ist ungerade unter Raumspiegelung. Zur Herleitung von Auswahlregeln siehe auch [1] und [2].

Übergänge, die in nullter Ordnung verboten sind, können dennoch stattfinden, wenn höhere Ordnungen zuschlagen, also die Exponentialfunktion weiter entwickelt wird:

$$e^{\pm i\vec{k}\vec{r}} \approx 1 \pm i\vec{k}\vec{r} + \cdots$$

Die nächste Ordnung (linear in $\vec{k}\vec{r}$) beschreibt dabei magnetische Dipol- und elektrische Quadrupolübergänge.

5.1.3 Lebensdauer eines angeregten Zustandes

Es erscheint seltsam, daß in (5.55) und (5.56) noch das Periodisierungsvolumen V steht. Eigentlich sollten Übergangsraten von dieser Hilfsgröße unabhängig sein. In der folgenden Rechnung wird schließlich $V \to \infty$ gehen, um aber sinnvolle Ergebnisse zu bekommen, muß man noch, wie früher schon erwähnt, Übergänge in eine *Gruppe* von Endzuständen betrachten und über diese und zusätzlich alle möglichen $\vec{k}$-Vektoren summieren. Die δ-Funktionen sorgen dann für die Energie-Erhaltung. Als erstes Beispiel betrachten wir die spontane Emission aus einem beliebigen Zustand in eine Menge von Endzuständen. Wir definieren die Lebensdauer τ eines angeregten Zustandes über die Übergangsrate durch spontane Emission in Zielniveaus $\left|\,\varepsilon_f\right\rangle$:

$$\frac{1}{\tau} := \sum_{f,\vec{k}} \Gamma_{i\to f} = \sum_f \sum_{\vec{k}} \sum_\lambda \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2 V \omega_{\vec{k}}} \left| \left\langle \varepsilon_f \,\middle|\, \vec{u}_\lambda(\vec{k})\vec{r} \,\middle|\, \varepsilon_i \right\rangle \right|^2 \delta\left(\varepsilon_f - \varepsilon_i + \hbar\omega_{\vec{k}}\right) \left(\varepsilon_i - \varepsilon_f\right)^2 \tag{5.58}$$

Dieser Ausdruck besteht aus dem Anteil der spontanen Emission in (5.55), summiert über alle Zielniveaus und alle $\vec{k}$. Die δ-Funktion sorgt dafür, daß von den Summen nur die Glieder übrig bleiben, bei denen die freigewordene Energie auch ins Strahlungsfeld geht. Der Polarisationsindex muß hier wieder auftauchen, da wir gleich eine günstige Koordinatenwahl treffen. Weiterhin soll jetzt endlich V gegen unendlich gehen, um das oben erwähnte Problem zu beseitigen. Durch die Ersetzung

$$\frac{1}{V}\sum_{\vec{k}} \;\to\; \frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3k$$

wird das bewerkstelligt, denn das Volumen einer Mode im $\vec{k}$-Raum ist bei periodischen Randbedingungen gleich $(2\pi)^3/V$, bei kontinuierlichem $\vec{k}$ aber gleich d^3k.

Zuerst kümmern wir uns um die λ-Summation. Es ist

$$\sum_{\lambda=1}^{2} \left| \vec{u}_\lambda(\vec{k}) \underbrace{\left\langle \varepsilon_f \,\middle|\, \vec{r} \,\middle|\, \varepsilon_i \right\rangle}_{=:\vec{x}} \right|^2 \tag{5.59}$$

zu berechnen. Da die $\vec{u}_\lambda$ mit $\vec{k}$ ein orthogonales Dreibein bilden müssen, sonst aber frei wählbar sind, kann man z. B. $\vec{u}_2$ so wählen, daß es auf $\vec{x}$ senkrecht steht, so daß die Summe nur noch das Glied mit $\vec{u}_1$ enthält. Bezeichnet ξ den Winkel zwischen $\vec{x}$ und $\vec{u}_1$, so ist der Winkel zwischen $\vec{x}$ und $\vec{k}$ gleich $\vartheta = (\pi/2 - \xi)$. Damit wird die obige Summe einfach zu

$$\left|\left\langle \varepsilon_f \,\middle|\, \vec{r} \,\middle|\, \varepsilon_i \right\rangle\right|^2 \sin^2\vartheta \quad .$$

Günstigerweise legt man das Koordinatensystem für die $\vec{k}$-Integration so, daß $\vec{r}$ in k_z-Richtung zeigt, dann kommt der $\sin^2\vartheta$ für eine Integration in Kugelkoordinaten recht gelegen:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\tau} &= \sum_f \frac{4\pi^2 e^2}{\hbar^2} \left|\left\langle \varepsilon_f \,\middle|\, \vec{r} \,\middle|\, \varepsilon_i \right\rangle\right|^2 \left(\varepsilon_f - \varepsilon_i\right)^2 \frac{1}{(2\pi)^3} \int k^2 \sin\vartheta \sin^2\vartheta \, \frac{\delta\left(\varepsilon_f - \varepsilon_i + \hbar\omega_{\vec{k}}\right)}{\omega_{\vec{k}}} \, dk\, d\vartheta\, d\phi = \\
&= \sum_f \frac{e^2}{2\pi\hbar^4 c^3} \left|\left\langle \varepsilon_f \,\middle|\, \vec{r} \,\middle|\, \varepsilon_i \right\rangle\right|^2 \left(\varepsilon_f - \varepsilon_i\right)^2 \left(\int \sin^3\vartheta \, d\vartheta\, d\phi\right) \int \varepsilon\, \delta\left(\varepsilon_f - \varepsilon_i + \varepsilon\right) d\varepsilon
\end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde die k-Integration auf die Variable $\varepsilon = \hbar\omega_{\vec{k}}$ umgeschrieben. Das Winkelintegral ergibt $8\pi/3$, und damit lautet das endgültige Ergebnis

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4e^2}{3\hbar c^3} \sum_f \left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_f}{\hbar}\right)^3 \left|\left\langle \varepsilon_f \,\middle|\, \vec{r} \,\middle|\, \varepsilon_i \right\rangle\right|^2 \quad . \tag{5.60}$$

Wie man sieht, sind spontane Emission und Auswahlregeln "Gegenspieler": Wenn ein System sich in einem Zustand befindet, von dem aus nur verbotene Übergänge nach unten führen, so ist dieser angeregte Zustand sehr langlebig. Wenn man es fertigbringt, "von oben herab" ein solches Niveau zu bevölkern, dann kann man eine Besetzungsinversion erreichen. Anwendung findet dieses Prinzip in jedem Laser.

5.2 Quantisierung der Schrödinger-Gleichung (zweite Quantisierung)

Der Ausdruck "zweite Quantisierung" für das im folgenden entwickelte Verfahren ist sehr unglücklich gewählt. In der Tat handelt es sich nur um eine "Umformulierung" der Quantenmechanik, die es erlaubt, bei Vielteilchenproblemen und in Systemen mit variabler Teilchenzahl einen eleganten Formalismus zu benutzen. Die Essenz des Ganzen ist der Übergang zu einer Besetzungszahldarstellung wie bei der Quantisierung des freien elektromagnetischen Feldes, nur daß jetzt die Feldquanten nicht Photonen, sondern Elektronen sind. Später wird im Abschnitt 5.5 noch eine leistungsfähigere Quantisierungsmethode vorgestellt, mit der auch Klein-Gordon- und Dirac-Gleichung "zweitquantisiert" werden können. Das Ganze bildet die Grundlagen für die Quantenfeldtheorie der Elementarteilchen.

Das (nichtrelativistische) Elektron wurde bisher mit Hilfe einer Wellenmechanik beschrieben, in der die Wellenfunktion $\psi(\vec{r},t)$ der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) = \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})\right)}_{=:h(\vec{r})}\psi(\vec{r},t) \tag{5.61}$$

genügt. Wir versuchen wieder, geeignete Operatoren zu finden, so daß sich eine Besetzungszahldarstellung aufbauen läßt.

Sei $\{\,|\,\phi_i\rangle\}$ ein VONS. Wir verwenden die Ortsdarstellung. Es gelten die Orthonormalitäts- und Vollständigkeitsrelationen

$$\int \phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r})\,d^3r = \delta_{ij} \qquad\qquad \sum_i \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r}') = \delta(\vec{r}-\vec{r}')\ .$$

Jede Wellenfunktion $\psi(\vec{r},t)$ läßt sich also darstellen als Linearkombination der $|\,\phi_i\rangle$:

$$\psi(\vec{r},t) = \sum_i \phi_i(\vec{r})c_i(t) \tag{5.62}$$

$$\psi^*(\vec{r},t) = \sum_i \phi_i^*(\vec{r})c_i^*(t) \tag{5.63}$$

Einsetzen von ψ in die SG liefert

$$\sum_i \phi_i\frac{\partial}{\partial t}c_i(t) = \frac{1}{i\hbar}\sum_i c_i(t)h\phi_i = \frac{1}{i\hbar}\sum_i c_i(t)\sum_j h_{ij}\phi_j = \frac{1}{i\hbar}\sum_i\sum_j h_{ij}c_i(t)\phi_j\ , \tag{5.64}$$

wobei (h_{ij}) die Matrixdarstellung von h in der Basis $\{\,|\,\phi_i\rangle\}$ und damit hermitesch ist. Da die ϕ_i linear unabhängig sind, folgt aus (5.64) ein Gleichungssystem für die Entwicklungskoeffizienten c_i:

$$\frac{\partial}{\partial t}c_i(t) = \frac{1}{i\hbar}\sum_j h_{ij}c_j(t) \tag{5.65}$$

Das sind gekoppelte Schwingungsgleichungen für die c_i. Da aber (h_{ij}) hermitesch ist, kann man diese Matrix diagonalisieren, wobei die Eigenwerte reell sind. Eine Diagonalisierung von (h_{ij}) kommt aber einer Transformation auf *Normalkoordinaten* gleich, so daß das neue VONS ein Eigenfunktions-System zu h ist. Wir werden also im folgenden davon ausgehen, daß

$$h\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$$

gilt. Analog zur Quantisierung des Lichtfeldes machen wir nun aus den Entwicklungskoeffizienten c_i und c_i^* Operatoren c_i und $c_i^\dagger$, halten uns aber den Weg für Fermionen *und* Bosonen offen:

$$\left[c_i, c_j^\dagger\right]_\pm = \delta_{ij} \qquad \left[c_i, c_j\right]_\pm = 0 \qquad \left[c_i^\dagger, c_j^\dagger\right]_\pm = 0 \tag{5.66}$$

Dabei ist

$$\left[A,B\right]_\pm = AB \pm BA\ .$$

In allen weiteren Rechnungen gehört also das obere Rechenzeichen zu Fermionen, das untere zu Bosonen. Mit den Kletter-Operatoren steht der gleiche Formalismus der Besetzungszahldarstellung wie bei den Photonen zur Verfügung. Allerdings ist bei Fermionen Vorsicht geboten: Im allgemeinen Zustand

$$|\,n_1,n_2,\ldots\rangle = \frac{(c_1^\dagger)^{n_1}}{\sqrt{n_1!}}\frac{(c_2^\dagger)^{n_2}}{\sqrt{n_2!}}\cdots|\,0\rangle\ , \quad \begin{cases} n_i \in \{0,1\} \text{ bei Fermionen} \\ n_i \in \mathbf{N}_0 \text{ bei Bosonen} \end{cases} \tag{5.67}$$

kommt es im Unterschied zu Bosonen sehr auf die Reihenfolge der Erzeuger an, da fermionische Erzeuger zu verschiedenen i im Unterschied zu bosonischen Erzeugern nicht kommutieren, sondern *antikommutieren.* Deswegen ist

$$c_k^\dagger \left| \ldots, n_k, \ldots \right\rangle = \begin{cases} (-1)^{\sum_{\nu=1}^{k-1} n_\nu} \sqrt{1-n_k} \left| \ldots, 1-n_k, \ldots \right\rangle & \text{für Fermionen} \\ \sqrt{1+n_k} \left| \ldots, n_k+1, \ldots \right\rangle & \text{für Bosonen} \end{cases} \tag{5.68}$$

und

$$c_k \left| \ldots, n_k, \ldots \right\rangle = \begin{cases} (-1)^{\sum_{\nu=1}^{k-1} n_\nu} \sqrt{n_k} \left| \ldots, 1-n_k, \ldots \right\rangle & \text{für Fermionen} \\ \sqrt{n_k} \left| \ldots, n_k-1, \ldots \right\rangle & \text{für Bosonen.} \end{cases} \tag{5.69}$$

Die Erzeuger vor dem Vakuum werden bei Fermionen (bei Bosonen ist es egal) immer so angeordnet, daß der Erzeuger mit dem höchsten Index zuerst wirkt. Will man dann zusätzlich einen beliebigen Kletter-Operator auf den Zustand geben, so muß er unter Verwendung der Kommutator- oder Antikommutator-Relationen (5.66) an seinen richtigen Platz gebracht werden, was (nur) bei Fermionen zu dem Vorfaktor $(-1)^{\sum_{\nu=1}^{k-1} n_\nu}$ führt.

Zum Abschluß wollen wir noch die Symmetrie-Eigenschaften bosonischer und fermionischer Zustände unter Teilchenaustausch untersuchen. Wir betrachten der Einfachheit halber einen zwei-Teilchen-Zustand, für den gilt

$$\left| 1_1, 1_2 \right\rangle = c_1^\dagger c_2^\dagger \left| 0, 0 \right\rangle = \mp c_2^\dagger c_1^\dagger \left| 0, 0 \right\rangle = \mp \left| 1_2, 1_1 \right\rangle \ .$$

Vertauscht man also die Numerierung zweier Teilchen — das kommt dem Austausch der beiden Teilchen gleich — dann wechselt der Fermionen-Zustand das Vorzeichen, nicht aber der Bosonen-Zustand. Die Symmetrie-Eigenschaft des Zustandes ist also eine Folge aus den Vertauschungsrelationen (5.66).

5.2.1 Zusammenhang mit der "klassischen" Quantenmechanik: Feldoperatoren

Durch die Quantisierung mit Hilfe der Relationen (5.66) hat man ganz nebenbei aus der Wellenfunktion ψ einen Operator gemacht, denn es gilt ja immer noch (5.62) und (5.63). Indem man die Eigenschaften dieses Operators untersucht, findet man den Zusammenhang zwischen der zweiten Quantisierung und der Schrödingerschen Wellenmechanik. Zunächst lassen sich auch für die sogenannten *Feldoperatoren* $\psi(\vec{r},t)$ und $\psi^\dagger(\vec{r},t)$ Vertauschungsrelationen ableiten. Es gilt

$$\left[\psi(\vec{r},t), \psi^\dagger(\vec{r}\,',t)\right]_\pm = \sum_{i,j} \left[c_i, c_j^\dagger\right]_\pm \phi_i(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}\,') = \sum_i \phi_i(\vec{r}) \phi_i^*(\vec{r}\,') = \delta(\vec{r}-\vec{r}\,') \ , \tag{5.70}$$

ferner

$$\left[\psi(\vec{r},t), \psi(\vec{r}\,',t)\right]_\pm = \left[\psi^\dagger(\vec{r},t), \psi^\dagger(\vec{r}\,',t)\right]_\pm = 0 \ . \tag{5.71}$$

Bei der Besetzungszahldarstellung spricht man immer davon, mit Hilfe von Kletter-Operatoren "Teilchen" zu vernichten oder zu erzeugen. Man tut das aber nicht im Ortsraum, sondern in einem VONS, das durch (5.62) gegeben ist. Der Übergang von den Kletter- zu den Feldoperatoren ist also nichts weiter als ein Basiswechsel. Wir zeigen, daß der Feldoperator $\psi^\dagger(\vec{r},t)$ ein Teilchen *am Ort $\vec{r}$ erzeugt,* und $\psi(\vec{r},t)$ entsprechend eines vernichtet. Dazu definiert man in Anlehnung an die Wellenmechanik den Operator der *Teilchenzahldichte*

$$n(\vec{r},t) := \psi^\dagger(\vec{r},t)\psi(\vec{r},t) \ . \tag{5.72}$$

Daß das eine vernünftige Definition ist, sieht man daran, daß der Operator der *gesamten Teilchenzahl*

$$N(t) := \int d^3r\, n(\vec{r},t) \tag{5.73}$$

bei Darstellung durch Kletter-Operatoren ein höchst plausibles Ergebnis liefert:

$$N(t) = \int d^3r \sum_i \phi_i^*(\vec{r})\, c_i^\dagger \sum_j \phi_j(\vec{r})\, c_j = \sum_i c_i^\dagger c_i \tag{5.74}$$

Das ergibt also wirklich die gesamte Teilchenzahl. Später werden wir sehen, daß N auch noch mit H vertauscht, also eine Erhaltungsgröße ist. Man betrachte jetzt

$$\begin{aligned} n(\vec{r}\,',t)\psi^\dagger(\vec{r},t) \left| 0 \right\rangle &= \psi^\dagger(\vec{r}\,',t)\psi(\vec{r}\,',t)\psi^\dagger(\vec{r},t) \left| 0 \right\rangle = \psi^\dagger(\vec{r}\,',t) \left(\delta(\vec{r}-\vec{r}\,') \mp \psi^\dagger(\vec{r},t)\psi(\vec{r}\,',t)\right) \left| 0 \right\rangle = \\ &= \delta(\vec{r}-\vec{r}\,')\psi^\dagger(\vec{r},t) \left| 0 \right\rangle \ . \end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde dabei der zweite Term in der Klammer zu 0, weil ψ nur Vernichter enthält ($\psi \mid 0\rangle = 0$). Damit ist $\psi^\dagger(\vec{r},t) \mid 0\rangle$ ein Eigenvektor zu $n(\vec{r}\,',t)$ mit dem Eigenwert $\delta(\vec{r}-\vec{r}\,')$ — der Feldoperator $\psi^\dagger$ erzeugt also wirklich ein lokalisiertes Teilchen am Ort $\vec{r}$. Der Teilchenzahl-Operator N zählt Teilchen im gesamten Ortsraum, wie sich leicht zeigen läßt:

$$N\psi^\dagger(\vec{r}_1,t)\psi^\dagger(\vec{r}_2,t)\cdots\psi^\dagger(\vec{r}_m,t) \mid 0\rangle = m\,\psi^\dagger(\vec{r}_1,t)\psi^\dagger(\vec{r}_2,t)\cdots\psi(\vec{r}_m,t)^\dagger \mid 0\rangle \tag{5.75}$$

Der Operator N wirkt hier auf einen allgemeinen m-Teilchen-Zustand. Im fermionischen Fall ist wegen (5.71) $\psi^\dagger(\vec{r},t)\psi^\dagger(\vec{r},t) = 0$, also können sich keine zwei Teilchen am selben Ort aufhalten. Mit anderen Worten, die Ortsargumente aller Feldoperatoren vor dem Vakuum müssen paarweise verschieden sein. Das ist wieder einmal eine weitere Bestätigung des Pauli-Prinzips.

Im folgenden werden, wenn keine Mißverständnisse möglich sind, die Orts- und Zeitargumente der Feldoperatoren teilweise weggelassen, bzw. gestrichene Ortskoordinaten durch einen Strich am Feldoperator gekennzeichnet: $\psi(\vec{r}\,',t) \equiv \psi'$.

Nun weiß man, daß die "alte" Wellenfunktion der Schrödinger-Gleichung (5.61) genügt. Der Feldoperator hingegen erfüllt die Heisenbergsche Bewegungsgleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \big[\psi, H\big] \ . \tag{5.76}$$

Die Frage ist: Wie muß der Operator H in zweiter Quantisierung aussehen, damit diese Gleichung äquivalent zur SG ist? Wir wollen also erreichen, daß auch die Feldoperatoren die Schrödinger-Gleichung erfüllen. Der gesuchte Hamiltonian ist

$$H = \int d^3r\,\psi^\dagger(\vec{r},t)h(\vec{r})\psi(\vec{r},t)\ , \tag{5.77}$$

denn unter Verwendung von (5.70) und (5.71) berechnet man

$$\begin{aligned} H\psi \quad &= \quad \int d^3r'\,\psi^{\dagger\prime}h(\vec{r}\,')\psi'\psi \overset{(5.71)}{=} \int d^3r'\,\psi^{\dagger\prime}h(\vec{r}\,')(\mp 1)\psi\psi' = \\ &\overset{(5.70)}{=} \quad \mp\int d^3r'\,\left(\pm\delta(\vec{r}-\vec{r}\,') \mp \psi\psi^{\dagger\prime}\right)h(\vec{r}\,')\psi' = -h(\vec{r})\psi + \psi\int d^3r\,\psi^\dagger h(\vec{r})\psi = \\ &= \quad -h(\vec{r})\psi + \psi H \ . \end{aligned}$$

Damit folgt

$$\big[\psi, H\big] = h(\vec{r})\psi\ ,$$

und zusammen mit (5.76) ist die Äquivalenz gezeigt.

Die Feldoperatoren enthalten eine triviale Zeitabhängigkeit, die durch (5.76) beschrieben wird. Es gilt also

$$\psi(\vec{r},t) = e^{iHt/\hbar}\psi(\vec{r})e^{-iHt/\hbar}\ ,$$

wenn H zeitunabhängig ist, was im folgenden der Fall sein soll. Ab jetzt betrachten wir nur noch den Operator $\psi^\dagger(\vec{r},t=0) = \psi^\dagger(\vec{r})$. Er erzeugt aus dem Vakuum einen stationären Zustand, der keinerlei Zeitabhängigkeit mehr enthält. Die Zustände

$$\frac{1}{\sqrt{n!}}\psi^\dagger(\vec{r}_1)\psi^\dagger(\vec{r}_2)\cdots\psi^\dagger(\vec{r}_n) \mid 0\rangle$$

bilden dann eine Orthonormalbasis des Fock-Raumes. Aus dieser Basis läßt sich unter Zuhilfenahme einer Funktion $f(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_n,t)$ ein allgemeiner, zeitabhängiger n-Teilchen-Zustand $\mid \phi(t)\rangle$ kombinieren:

$$\mid \phi(t)\rangle = \int d^3r_1\cdots d^3r_n f(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_n,t)\,\frac{1}{\sqrt{n!}}\psi^\dagger(\vec{r}_1)\cdots\psi^\dagger(\vec{r}_n) \mid 0\rangle \ .$$

Die Funktion f ist so gewählt, daß $\mid \phi\rangle$ die zeitabhängige SG erfüllt. Damit der Zustand unabhängig von der Benennung der Integrationsvariablen bleibt, muß f die gleichen Symmetrie-Eigenschaften wie der darauf folgende Zustand haben, also

$$f(\ldots,\vec{r}_i,\ldots,\vec{r}_j,\ldots,t) = \mp f(\ldots,\vec{r}_j,\ldots,\vec{r}_i,\ldots,t) \ .$$

Wir zeigen, daß f der "klassischen" Wellenfunktion entspricht. Der Einfachheit halber betrachten wir wieder nur zwei Teilchen. Die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, die Teilchen an den Orten $\vec{r}_1$ und $\vec{r}_2$ zu finden, ist

$$\left| \left\langle 0 \,\middle|\, \psi(\vec{r}_2)\psi(\vec{r}_1)\frac{1}{2!}\int d^3r_1' d^3r_2' f(\vec{r}_1{}', \vec{r}_2{}', t)\psi^\dagger(\vec{r}_1{}')\psi^\dagger(\vec{r}_2{}') \,\middle|\, 0 \right\rangle \right|^2 .$$

Wenn man mehrere Feldoperatoren vor einem Vakuum-Zustand stehen hat, vertauscht man so lange, bis in allen resultierenden Termen die Vernichter zuerst wirken. Dann bleiben schließlich nur noch Erzeuger übrig. Der interessierende Ausdruck ist also

$$\begin{aligned}
\psi_2\psi_1\psi_1^{\dagger\prime}\psi_2^{\dagger\prime} \,\big|\, 0\big\rangle &= \psi_2\left(\mp\psi_1^{\dagger\prime}\psi_1 + \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_1{}')\right)\psi_2^{\dagger\prime} \,\big|\, 0\big\rangle = \\
&= \psi_2\left(\mp\psi_1^{\dagger\prime}\left(\mp\psi_2^{\dagger\prime}\psi_1 + \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2{}')\right) + \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_1{}')\psi_2^{\dagger\prime}\right) \,\big|\, 0\big\rangle = \\
&= \psi_2\left(\mp\psi_1^{\dagger\prime}\,\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2{}') + \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_1{}')\psi_2^{\dagger\prime}\right) \,\big|\, 0\big\rangle = \\
&= \left(\mp\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2{}')\,\delta(\vec{r}_1{}' - \vec{r}_2) + \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_1{}')\,\delta(\vec{r}_2{}' - \vec{r}_2)\right) \,\big|\, 0\big\rangle .
\end{aligned}$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist dann gleich

$$\begin{aligned}
&\left| \left\langle 0 \,\middle|\, 0\right\rangle \frac{1}{2}\int f(\vec{r}_1{}', \vec{r}_2{}', t)\left(\mp\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2{}')\,\delta(\vec{r}_1{}' - \vec{r}_2) + \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_1{}')\,\delta(\vec{r}_2{}' - \vec{r}_2)\right) d^3r_1' d^3r_2' \right|^2 = \\
&\qquad = \left| \frac{1}{2}\left(\mp f(\vec{r}_2, \vec{r}_1, t) + f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)\right) \right|^2 = |f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2 ,
\end{aligned}$$

was die Annahme, f sei die klassische Wellenfunktion, untermauert. Schließlich kann man noch zeigen, daß f auch die zeitabhängige Zweiteilchen-Schrödinger-Gleichung löst. Dazu beachtet man, daß der Zweiteilchen-Basiszustand vollkommen zeitunabhängig ist. Außerdem löst nach Voraussetzung auch $\big|\, \phi(t)\big\rangle$ diese Gleichung, also gilt einerseits

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,\big|\, \phi(t)\big\rangle = i\hbar\int d^3r_1 d^3r_2 \left(\frac{\partial}{\partial t}f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)\right)\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1^\dagger\psi_2^\dagger \,\big|\, 0\big\rangle \tag{5.78}$$

und andererseits

$$\begin{aligned}
i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\,\big|\, \phi(t)\big\rangle &= H\,\big|\, \phi(t)\big\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\int d^3r\,\psi^\dagger h(\vec{r})\psi\int d^3r_1 d^3r_2 f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)\psi_1^\dagger\psi_2^\dagger \,\big|\, 0\big\rangle = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\int d^3r_1 d^3r_2 \left(\psi_1^\dagger h(\vec{r}_1)\psi_2^\dagger \mp \psi_2^\dagger h(\vec{r}_2)\psi_1^\dagger\right) f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \,\big|\, 0\big\rangle = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\int d^3r_1 d^3r_2\,\psi_1^\dagger\psi_2^\dagger\left(h(\vec{r}_1) + h(\vec{r}_2)\right) f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \,\big|\, 0\big\rangle .
\end{aligned} \tag{5.79}$$

Im zweiten Schritt wurde hier folgendermaßen umgeformt:

$$\begin{aligned}
\psi\psi_1^\dagger\psi_2^\dagger \,\big|\, 0\big\rangle &= \left(\delta(\vec{r} - \vec{r}_1)\psi_2^\dagger \mp \psi_1^\dagger\psi\psi_2^\dagger\right) \,\big|\, 0\big\rangle = \\
&= \left(\delta(\vec{r} - \vec{r}_1)\psi_2^\dagger \mp \psi_1^\dagger\left(\delta(\vec{r} - \vec{r}_2) \mp \psi_2^\dagger\psi\right)\right) \,\big|\, 0\big\rangle = \\
&= \left(\delta(\vec{r} - \vec{r}_1)\psi_2^\dagger \mp \psi_1^\dagger\delta(\vec{r} - \vec{r}_2)\right) \,\big|\, 0\big\rangle
\end{aligned}$$

Wenn (5.78) und (5.79) für alle möglichen Fock-Basiszustände (d. h. für alle $\vec{r}_1$ und $\vec{r}_2$) gelten sollen, dann muß f der Gleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \left(h(\vec{r}_1) + h(\vec{r}_2)\right) f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \tag{5.80}$$

genügen, und das ist genau die Zweiteilchen-Schrödinger-Gleichung. Das Argument läßt sich leicht auf beliebig viele Teilchen übertragen [12], die analoge Gleichung lautet dann

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}f(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n, t) = \left[\sum_{i=1}^{n} h(\vec{r}_i)\right] f(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_n, t) . \tag{5.81}$$

Man beachte, daß wir zwar bisher in $h(\vec{r}_i)$ ein beliebiges Potential $V(\vec{r}_i)$ zulassen, aber noch keine Zweiteilchen-Wechselwirkung der Form $U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ auftritt. Die bisher betrachteten Teilchen bewegen sich also in einem äußeren Potential, wechselwirken aber noch nicht. Dem kann man abhelfen.

5.2.2 Wechselwirkende Teilchen

In Anlehnung an die klassische Elektrodynamik schreiben wir den Operator der Zweiteilchen-Wechselwirkung als

$$H_{ww} = \frac{1}{2}\int d^3r' d^3r \psi^\dagger(\vec{r})\psi^\dagger(\vec{r}')\,U(\vec{r},\vec{r}')\,\psi(\vec{r}')\psi(\vec{r}) \tag{5.82}$$

mit $U(\vec{r},\vec{r}') = U(\vec{r}',\vec{r})$. Wie wirkt H_{ww} auf einen Zweiteilchen-Zustand $\left|\,\phi(t)\right\rangle$? Zu berechnen ist

$$\frac{1}{2}\int d^3r' d^3r \psi^\dagger\psi^{\dagger\prime} U(\vec{r},\vec{r}')\,\psi(\vec{r}')\psi(\vec{r}) \int d^3r_1 d^3r_2 f(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t)\,\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1^\dagger\psi_2^\dagger\left|\,0\right\rangle \ .$$

Man bringt wieder alle Vernichter nach hinten:

$$\begin{aligned}
\psi'\psi\psi_1^\dagger\psi_2^\dagger\left|\,0\right\rangle &= \left(\psi'\left(\mp\psi_1^\dagger\psi + \delta(\vec{r}_1-\vec{r})\right)\psi_2^\dagger\right)\left|\,0\right\rangle = \\
&= \left(\delta(\vec{r}_1-\vec{r})\,\delta(\vec{r}_2-\vec{r}') \mp \psi'\psi_1^\dagger\,\delta(\vec{r}_2-\vec{r})\right)\left|\,0\right\rangle = \\
&= \left(\delta(\vec{r}_1-\vec{r})\,\delta(\vec{r}_2-\vec{r}') \mp \delta(\vec{r}'-\vec{r}_1)\,\delta(\vec{r}_2-\vec{r})\right)\left|\,0\right\rangle
\end{aligned}$$

Damit wird

$$H_{ww}\left|\,\phi(t)\right\rangle = \frac{1}{2}\int d^3r_1 d^3r_2\, f(\vec{r}_1,\vec{r}_2,t)\,(U(\vec{r}_1,\vec{r}_2)+U(\vec{r}_2,\vec{r}_1))\,\frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1^\dagger\psi_2^\dagger\left|\,0\right\rangle \ . \tag{5.83}$$

Auch dieses Argument kann auf n Teilchen verallgemeinert werden. Setzt man also den Mehrteilchen-Hamiltonian mit Wechselwirkung zu

$$H = \int d^3r\psi^\dagger h(\vec{r})\psi + \frac{1}{2}\int d^3r' d^3r \psi^\dagger\psi^{\dagger\prime} U(\vec{r},\vec{r}')\,\psi'\psi \tag{5.84}$$

ein, so gilt für f wieder die Mehrteilchen-SG, jetzt aber mit Wechselwirkung der Teilchen untereinander:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}f(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_n,t) = \sum_{i=1}^n h(\vec{r}_i)f(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_n,t) + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^n\sum_{j=1}^n U(\vec{r}_i,\vec{r}_j)f(\vec{r}_1,\ldots,\vec{r}_n,t) \tag{5.85}$$

5.3 Anwendungen der zweiten Quantisierung

Die hier erörterten Probleme ließen sich auch ohne die zweite Quantisierung lösen. Allerdings wird sich herausstellen, daß sie einen sehr leistungsfähigen Formalismus bildet, der vor allem auch die "visuelle Darstellung" von Streuvorgängen mittels der sogenannten *Feynman-Diagramme* ermöglicht.

Zunächst soll der Hamiltonian in zweiter Quantisierung vollständig mit Hilfe von Kletter-Operatoren ausgedrückt werden. Es gilt

$$\begin{aligned}
\int d^3r\psi^\dagger h(\vec{r})\psi &= \int d^3r \sum_i \phi_i^*(\vec{r})\,c_i^\dagger h(\vec{r}) \sum_j \phi_j(\vec{r})\,c_j = \sum_i\sum_j c_i^\dagger c_j \int \phi_i^*(\vec{r})h(\vec{r})\phi_j(\vec{r}) = \\
&= \sum_{i,j} h_{ij}c_i^\dagger c_j = \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i \ ,
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2}\int d^3r' d^3r \psi^\dagger\psi^{\dagger\prime} U(\vec{r},\vec{r}')\,\psi'\psi &= \sum_{i,j,k,l} c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l \overbrace{\frac{1}{2}\int U(\vec{r},\vec{r}')\,\phi_i^*(\vec{r})\phi_j^*(\vec{r}')\phi_k(\vec{r}')\phi_l(\vec{r})\,d^3r' d^3r}^{=:U_{ijkl}} = \\
&= \sum_{i,j,k,l} U_{ijkl}c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l \ .
\end{aligned}$$

Der Hamiltonian lautet also

$$H = \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i + \sum_{i,j,k,l} U_{ijkl}c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l \ . \tag{5.86}$$

Nun kann man leicht durch Anwendung von (5.66) zeigen, daß der Teilchenzahl-Operator (5.73) mit H vertauscht. Die Theorie erhält also die Teilchenzahl.

5.3.1 Hartree-Fock-Verfahren

Die Hartree-Fock-Gleichungen (2.143) wurden bereits in Kapitel 2 vorgestellt. Hier sollen sie nochmals etwas genauer und mit Hilfe der zweiten Quantisierung abgeleitet werden. Im Hartree-Fock-Verfahren sucht man einen Satz von Funktionen $\phi_i(\vec{r})$ so, daß

$$\langle n_1, \ldots | H | n_1, \ldots \rangle$$

minimal wird, und zwar unter der Nebenbedingung, daß die ϕ_i paarweise orthonormal sind:

$$\int \phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r})\, d^3r = \delta_{ij}$$

Die Funktionen ϕ_i bilden dabei die Einträge in der Slater-Determinante (2.133), die als Ansatz für die fermionische Gesamt-Wellenfunktion dient. Die Energieniveaus ε_i sind also noch nicht bekannt, sondern werden durch Variationsrechnung bestimmt.

Es sind zunächst die Erwartungswerte der beiden Terme in (5.86) zu berechnen:

$$\langle n_1, \ldots | \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i | n_1, \ldots \rangle = \sum_i \varepsilon_i n_i \tag{5.87}$$

$$\langle n_1, \ldots | \sum_{i,j,k,l} U_{ijkl} c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l | n_1, \ldots \rangle = \sum_{i,j,k,l} U_{ijkl} \langle n_1, \ldots | c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l | n_1, \ldots \rangle$$

Die Vierfachsumme läßt sich auf eine Doppelsumme reduzieren. Das Matrixelement verschwindet nämlich nur dann nicht, wenn ein durch einen Vernichter verschwundenes Teilchen durch den passenden Erzeuger wieder erschaffen wird, also entweder im Fall $i = k,\ j = l$ oder im Fall $i = l,\ j = k$:

$$\sum_{i,j,k,l} U_{ijkl} \langle \{n_m\} | c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l | \{n_m\} \rangle =$$

$$= \sum_{i,j} \left(U_{ijji} \langle \{n_m\} | c_i^\dagger c_j^\dagger c_j c_i | \{n_m\} \rangle + U_{ijij} \langle \{n_m\} | c_i^\dagger c_j^\dagger c_i c_j | \{n_m\} \rangle \right) \tag{5.88}$$

Um das in eine anschauliche Form zu bringen, formt man um:

$$c_i^\dagger c_j^\dagger c_j c_i = -c_i^\dagger c_j^\dagger c_i c_j = -c_i^\dagger c_j \delta_{ij} + c_i^\dagger c_i c_j^\dagger c_j = -c_i^\dagger c_j \delta_{ij} + N_i N_j$$

Der Ausdruck (5.88) wird so zu

$$\sum_{i,j} \left(U_{ijij} \langle \{n_m\} | \left(c_i^\dagger c_j \delta_{ij} - N_i N_j \right) | \{n_m\} \rangle - U_{ijji} \langle \{n_m\} | \left(c_i^\dagger c_j \delta_{ij} - N_i N_j \right) | \{n_m\} \rangle \right) \quad .$$

Die Glieder mit $i = j$ fallen offensichtlich wegen $N_i^2 = N_i$ weg, und bei jenen mit $i \neq j$ ist $\delta_{ij} = 0$, so daß

$$\sum_{i,j} \left(U_{ijji} - U_{ijij} \right) n_i n_j$$

übrig bleibt. Die beiden Terme werden wir gleich als Coulomb- und Austauschwechselwirkung identifizieren. Der zu minimierende Erwartungswert ist also

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \sum_{i=1}^n \varepsilon_i n_i + \sum_{i,j=1}^n \left(U_{ijji} - U_{ijij} \right) n_i n_j = \\ &= \sum_{i=1}^n \int \phi_i^*(\vec{r}) h(\vec{r}) \phi_i(\vec{r})\, d^3r + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}')\, U(\vec{r},\vec{r}')\, \phi_j(\vec{r}') \phi_i(\vec{r})\, d^3r' d^3r - \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}')\, U(\vec{r},\vec{r}')\, \phi_i(\vec{r}') \phi_j(\vec{r})\, d^3r' d^3r \quad . \end{aligned} \tag{5.89}$$

Die Summen gehen nur bis n, der gesamten Teilchenzahl, da wir einen Erwartungswert für den fermionischen Grundzustand suchen, und folglich alle Niveaus von 1 bis n mit genau einem Teilchen besetzt und alle darüber

liegenden leer sind (deswegen kann man auch n_i und das Produkt $n_i n_j$ einfach durch 1 ersetzen). Das Variationsproblem läßt sich unter Verwendung von Lagrange-Multiplikatoren formulieren:

$$\delta\left(\langle H\rangle - \sum_{i,j}\lambda_{ij}\left(\int \phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r})\,d^3r - \delta_{ij}\right)\right) \stackrel{!}{=} 0 \tag{5.90}$$

Wir variieren nach $\phi_i^*(\vec{r})$. Da in (5.89) und (5.90) diese Funktion jeweils ohne Verzierungen in den Integranden steht, kann man so tun, als "leite man nach $\phi_i^*(\vec{r})$ ab". Die i-Summen fallen auf ein Element zusammen und das Ergebnis ist einfach

$$\begin{aligned} h(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) + \sum_{j=1}^{n}\int \phi_j^*(\vec{r}')\,U(\vec{r},\vec{r}')\,\phi_j(\vec{r}')\phi_i(\vec{r})\,d^3r' - \\ - \sum_{j=1}^{n}\int \phi_j^*(\vec{r}')\,U(\vec{r},\vec{r}')\,\phi_i(\vec{r}')\phi_j(\vec{r})\,d^3r' = \sum_{j=1}^{n}\lambda_{ij}\phi_j(\vec{r}) \quad . \end{aligned} \tag{5.91}$$

Durch eine unitäre Transformation (so etwas läßt die Slater-Determinante unbeeinflußt) kann man noch λ_{ij} diagonalisieren, so daß auf der rechten Seite schließlich

$$\varepsilon_i\phi_i$$

steht, mit neuen Funktionen ϕ_i, die Linearkombinationen aus den alten ϕ_j sind. Die Gleichungen (5.91) sind die bekannten *Hartree-Fock-Gleichungen,* die wir schon in Kapitel 2 auf leicht andere Weise abgeleitet haben.

5.3.2 Wechselwirkung von Strahlung und Materie

Wir beschreiben die Wechselwirkung von Photonen und Elektronen komplett in zweiter Quantisierung. Der Hamiltonian lautet

$$H = H_{mat} + H_I + H_{em}\,,$$

wobei die Anteile jeweils die Elektronen alleine, die Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld (5.51) und das elektromagnetische Feld alleine beschreiben, und das Ganze vollständig in zweiter Quantisierung:

$$H_{mat} = \int d^3r\,\psi^\dagger\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})\right)\psi \tag{5.92}$$

$$H_I = \int d^3r\,\psi^\dagger\left(-\frac{e}{mc}\vec{A}_{op}\vec{p} + \frac{e^2}{2mc^2}\left(\vec{A}_{op}\right)^2\right)\psi \tag{5.93}$$

$$H_{em} = \sum_{\vec{q}}\hbar\omega_{\vec{q}}\left(a_{\vec{q}}^\dagger a_{\vec{q}} + \frac{1}{2}\right) \tag{5.94}$$

Dabei ist

$$\vec{A}_{op} = \sum_{\vec{q}}\sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{q}}}}\left(a_{\vec{q}}\,e^{i\vec{q}\vec{r}} + a_{\vec{q}}^\dagger\,e^{-i\vec{q}\vec{r}}\right)\vec{u}_{\vec{q}} \quad .$$

Die Summation über den Polarisationsindex ist hier wieder in die $\vec{q}$-Summation gesteckt worden, und die Kletter-Operatoren sind *im Heisenberg-Bild,* also zeitabhängig, zu verstehen. Der gesamte Hamiltonian wirkt in einem Produkt-Raum aus den beiden Fock-Räumen für Elektronen und Photonen:

$$\mathcal{H}_{Materie}\otimes\mathcal{H}_{Photonen} \quad .$$

Wir wollen zunächst freie Elektronen untersuchen, es ist also $V(\vec{r}) = 0$. Als VONS für die Feldoperatoren bieten sich dann ebene Wellen an:

$$\psi = \sum_{\vec{k}}\frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\sqrt{V}}c_{\vec{k}}$$

$$\psi^\dagger = \sum_{\vec{k}}\frac{e^{-i\vec{k}\vec{r}}}{\sqrt{V}}c_{\vec{k}}^\dagger$$

Dann kann man H in Kletter-Operatoren ausdrücken:

$$H_{mat} = \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \underbrace{\frac{1}{V}\int d^3r e^{-i\vec{k}\vec{r}}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\right)e^{i\vec{k}'\vec{r}}}_{=\delta_{\vec{k},\vec{k}'}\hbar^2\vec{k}^2/2m} c^\dagger_{\vec{k}} c_{\vec{k}'} = \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} c^\dagger_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \ . \tag{5.95}$$

Mit dem Anteil H_I werden wir später Störungsrechnung betreiben. Ihn spaltet man am besten in seine beiden Summanden auf: $H_I = H_I' + H_I''$. Dann wird

$$\begin{aligned} H_I' &= \int d^3r \frac{1}{V}\sum_{\vec{k}_1} e^{-i\vec{k}_1\vec{r}} c^\dagger_{\vec{k}_1}\left(-\frac{e\hbar}{imc}\sum_{\vec{q}}\sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{q}}}}\left(a_{\vec{q}}\, e^{i\vec{q}\vec{r}} + a^\dagger_{\vec{q}} e^{-i\vec{q}\vec{r}}\right)\vec{u}_{\vec{q}}\cdot\vec{\nabla}\right)\sum_{\vec{k}_2} e^{i\vec{k}_2\vec{r}} c_{\vec{k}_2} = \\ &= \sum_{\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q}}\left(M_1(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q})\, c^\dagger_{\vec{k}_1} c_{\vec{k}_2} a_{\vec{q}} + M_1(\vec{k}_1,\vec{k}_2,-\vec{q})\, c^\dagger_{\vec{k}_1} c_{\vec{k}_2} a^\dagger_{\vec{q}}\right) , \end{aligned} \tag{5.96}$$

wobei $\vec{q}$ wieder den Polarisationsindex beinhaltet. Es ist

$$\begin{aligned} M_1(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q}) &= \frac{1}{V}\int e^{-i\vec{k}_1\vec{r}}\left(-\frac{e\hbar}{imc}\sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{q}}}}\, e^{i\vec{q}\vec{r}}\vec{u}_{\vec{q}}\left(i\vec{k}_2\right)e^{i\vec{k}_2\vec{r}}\right)d^3r = \\ &= -\frac{e\hbar}{Vmc}\sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{q}}}}\left(\vec{u}_{\vec{q}}\vec{k}_2\right)\int e^{i(\vec{q}+\vec{k}_2-\vec{k}_1)\vec{r}}d^3r = \\ &= -\frac{e\hbar}{mc}\sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{q}}}}\left(\vec{u}_{\vec{q}}\vec{k}_2\right)\delta_{\vec{k}_1,\vec{q}+\vec{k}_2} \ . \end{aligned} \tag{5.97}$$

Der letzte Ausdruck ist nichts weiter als die Impulserhaltung. Der Anteil H_I' beschreibt durch seine zwei Terme in (5.96) zwei Arten von Prozessen: der erste Term vernichtet ein Photon $\vec{q}$ und ein Elektron $\vec{k}_2$ und erzeugt ein Elektron $\vec{k}_1$. Der zweite Term erzeugt ein Photon $\vec{q}$ und ein Elektron $\vec{k}_1$ und vernichtet ein Elektron $\vec{k}_2$. Wegen (5.97) ist bei diesen Prozessen jeweils der Gesamtimpuls erhalten. Beim ersten Prozeß gilt $\vec{k}_1 = \vec{q}+\vec{k}_2$, und beim zweiten ist $\vec{k}_2 = \vec{q}+\vec{k}_1$.

Man kann leicht zeigen, daß der zweite Term in (5.96) das hermitesch Konjugierte des ersten ist. Im ersten Term steht nämlich

$$\vec{u}_{\vec{q}}\vec{k}_2 = \vec{u}_{\vec{q}}\left(\vec{k}_1 - \vec{q}\right) = \vec{u}_{\vec{q}}\vec{k}_1 \ ,$$

also kann man beim Übergang zum zweiten Term statt $\vec{q} \to -\vec{q}$ auch den Austausch $\vec{k}_1 \leftrightarrow \vec{k}_2$ vornehmen. Dann ist das hermitesch Konjugierte des zweiten Terms gleich

$$\left(\sum_{\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q}} M_1(\vec{k}_2,\vec{k}_1,\vec{q})\, c^\dagger_{\vec{k}_1} c_{\vec{k}_2} a^\dagger_{\vec{q}}\right)^\dagger = \sum_{\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q}} M_1(\vec{k}_2,\vec{k}_1,\vec{q})\, c^\dagger_{\vec{k}_2} c_{\vec{k}_1} a_{\vec{q}} = \sum_{\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q}} M_1(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q})\, c^\dagger_{\vec{k}_1} c_{\vec{k}_2} a_{\vec{q}} \ ,$$

und das ist gleich dem ersten Term. Der Anteil H_I' schreibt sich also einfach

$$H_I' = \sum_{\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q}}\left(M_1(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q})\, c^\dagger_{\vec{k}_1} c_{\vec{k}_2} a_{\vec{q}} + \text{h.c.}\right) \ . \tag{5.98}$$

Die beiden Prozesse, die H_I' beschreibt, können durch einfache Diagramme visualisiert werden. Abb. 5.1 links zeigt den ersten Prozeß, die Vernichtung eines Photons $\vec{q}$ unter Streuung eines Elektrons $\vec{k}_2$ nach $\vec{k}_1$. Das rechte Diagramm stellt den dazu hermitesch konjugierten Prozeß dar, die Erzeugung eines Photons unter Streuung eines Elektrons. Diese Art der Veranschaulichung von Erzeugungs- und Vernichtungsprozessen nennt man *Feynman-Diagramm.*[5] Ein Punkt, an dem sich verschiedene Teilchenlinien treffen, heißt *Vertex.* Aus der Gestalt von H_I' wird klar, daß selbst in beliebig hoher Ordnung Störungsrechnung (mit H_I' als Störung) dieser Term immer nur

[5] Die genaue theoretische Begründung der Feynman-Diagramme ergibt sich aus der relativistischen Quantenfeldtheorie. Dort spielt auch die Richtung eines Teilchens in der Zeichenebene eine Rolle. Für uns sollen die Graphen jedoch nur ein Mittel zur Veranschaulichung sein.

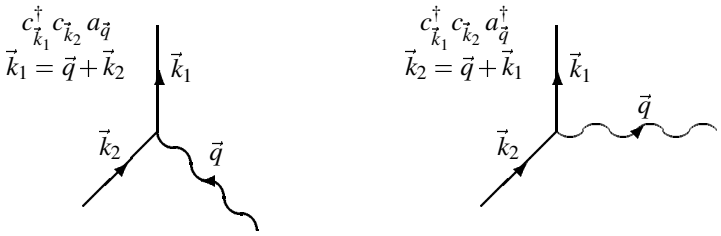


Abbildung 5.1: *Prozesse erster Ordnung Störungsrechnung in H_I'. Der rechte Prozeß ist der hermitesch Konjugierte des linken.*

Vertices beschreibt, an denen *genau ein Photon* beteiligt ist. Allerdings hat man in der Ordnung n dann auch n Vertices zu zeichnen, denn es gibt $n-1$ Zwischenzustände. Das Kronecker-Delta in M_1 verlangt, daß an einem Vertex der Gesamtimpuls der vernichteten gleich dem Gesamtimpuls der erzeugten Teilchen ist.

Der Anteil H_I'' im Hamiltonian enthält vier Terme, die aus dem Produkt $\vec{A}^2$ kommen:

$$\begin{aligned} H_I'' &= \sum_{\vec{k}_1,\vec{k}_2} \sum_{\vec{q}_1,\vec{q}_2} \Big(M_2(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q}_1,\vec{q}_2)\, c^\dagger_{\vec{k}_1} c_{\vec{k}_2} a_{\vec{q}_1} a_{\vec{q}_2} + \\ &\quad + M_2(\vec{k}_1,\vec{k}_2,-\vec{q}_1,\vec{q}_2)\, c^\dagger_{\vec{k}_1} c_{\vec{k}_2} a^\dagger_{\vec{q}_1} a_{\vec{q}_2} + \\ &\quad + M_2(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q}_1,-\vec{q}_2)\, c^\dagger_{\vec{k}_1} c_{\vec{k}_2} a_{\vec{q}_1} a^\dagger_{\vec{q}_2} + \\ &\quad + M_2(\vec{k}_1,\vec{k}_2,-\vec{q}_1,-\vec{q}_2)\, c^\dagger_{\vec{k}_1} c_{\vec{k}_2} a^\dagger_{\vec{q}_1} a^\dagger_{\vec{q}_2} \Big) = \\ &= \sum_{\vec{k}_1,\vec{k}_2} \sum_{\vec{q}_1,\vec{q}_2} \Big(M_2(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q}_1,\vec{q}_2)\, c^\dagger_{\vec{k}_1} c_{\vec{k}_2} a_{\vec{q}_1} a_{\vec{q}_2} + M_2(\vec{k}_1,\vec{k}_2,-\vec{q}_1,\vec{q}_2)\, c^\dagger_{\vec{k}_1} c_{\vec{k}_2} a^\dagger_{\vec{q}_1} a_{\vec{q}_2} + \text{h.c.} \Big) \end{aligned} \tag{5.99}$$

Dabei ist

$$\begin{aligned} M_2(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q}_1,\vec{q}_2) &= \frac{2\pi\hbar c^2}{V} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\vec{q}_1}\omega_{\vec{q}_2}}} \frac{1}{V} \frac{e^2}{2mc^2} \int e^{-i\vec{k}_1\vec{r}} e^{i(\vec{q}_1+\vec{q}_2)\vec{r}} e^{i\vec{k}_2\vec{r}} \left(\vec{u}_{\vec{q}_1}\vec{u}_{\vec{q}_2}\right) d^3r = \\ &= \frac{2\pi\hbar c^2}{V} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\vec{q}_1}\omega_{\vec{q}_2}}} \frac{e^2}{2mc^2} \left(\vec{u}_{\vec{q}_1}\vec{u}_{\vec{q}_2}\right) \delta_{\vec{k}_1,\vec{k}_2+\vec{q}_1+\vec{q}_2} \ . \end{aligned} \tag{5.100}$$

Die vier Terme in (5.99) beschreiben Vertices, an denen jeweils zwei Elektronen und zwei Photonen beteiligt sind. Abb. 5.2 zeigt die zugehörigen Feynman-Graphen. Die Größen M_1 und M_2 legen jeweils fest, mit welcher

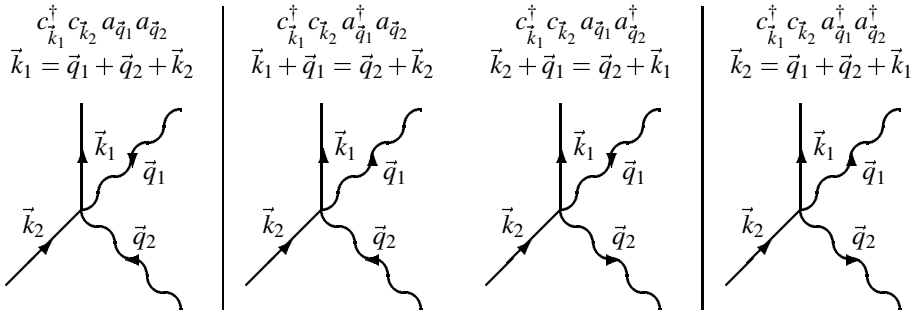


Abbildung 5.2: *Prozesse erster Ordnung Störungsrechnung in H_I''. Die mittleren beiden Graphen beschreiben Beiträge zur Compton-Streuung. Die rechten beiden Diagramme sind die hermitesch Konjugierten der linken.*

Wahrscheinlichkeit die zugehörigen Prozesse auftreten können.

Die mittleren beiden Graphen in der Abbildung zeigen die Streuung eines Photons an einem (freien) Elektron, also die *Compton-Streuung* ("ein Photon" ist es ja eigentlich nicht — es wird ein Photon vernichtet und ein

anderes erzeugt, zumindest kann man es sich so veranschaulichen). Die anderen beiden Diagramme beschreiben Emissions- und Absorptionsprozesse mit zwei Photonen. An einem Vertex, der durch H_I'' erzeugt wird, sind immer zwei Photonenlinien beteiligt.

Nichtrelativistische Bremsstrahlung

Bisher betrachteten wir nur den Fall $V(\vec{r}) = 0$, d. h. es gab kein äußeres Potential für das Elektron. Im folgenden untersuchen wir die Streuung eines Elektrons an einem Potential, z. B. einem feststehenden (weil im Vergleich zum Elektron schweren) Kern. Das geladene Teilchen wird dabei beschleunigt und strahlt Energie in Form von Photonen ab. Dieser Effekt ist als *Bremsstrahlung* bekannt. Es soll $v/c \ll 1$ gelten. Wir interessieren uns nur für die Emission eines einzigen Photons, also ist H_I' der Wechselwirkungsterm. Außerdem soll auch das Kernpotential $V_K(\vec{r})$ als Störung behandelt werden. Der gesamte Störoperator lautet somit

$$V_0 = H_I' + V_K(\vec{r}) \quad .$$

(Würde man H_I' vernachlässigen, so hätte man es einfach mit Rutherford-Streuung zu tun). Es ist in zweiter Quantisierung

$$H_I' = \sum_{\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q}} \left(M_1(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q})\, c^\dagger_{\vec{k}_1} c_{\vec{k}_2}\, a_{\vec{q}} + \text{h.c.} \right) \tag{5.101}$$

und

$$V_K = \int d^3r \psi^\dagger V_K(\vec{r})\, \psi \quad \text{mit} \quad \psi = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} c_{\vec{k}} \quad .$$

Damit folgt

$$\begin{aligned} V_K &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}_1,\vec{k}_2} \int d^3r e^{-i(\vec{k}_1-\vec{k}_2)\vec{r}} V_K c^\dagger_{\vec{k}_1} c_{\vec{k}_2} = \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}_1,\vec{k}_2} \tilde{V}_K(\vec{k}_1-\vec{k}_2)\, c^\dagger_{\vec{k}_1} c_{\vec{k}_2} \quad \text{mit} \quad \tilde{V}_K(\vec{k}) := \int V_K(\vec{r})\, e^{-i\vec{k}\vec{r}}\, d^3r \quad . \end{aligned}$$

Das Potential V_K ist reell, also ist die Fourier-Transformierte $\tilde{V}_K$ hermite-symmetrisch, d. h. $\tilde{V}_K(-\vec{k}) = \tilde{V}_K^*(\vec{k})$. Mit dem Störoperator V_0 sollen nun Übergänge induziert werden. Die Goldene Regel lautet

$$\Gamma_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar}\, \delta(E_i - E_f)\, |M_{if}|^2$$

mit

$$M_{if} = M_{if}^{(1)} + M_{if}^{(2)}$$

wie in (3.32). Die Energien E_i und E_f bedeuten die Gesamtenergien von Elektronen und Strahlungsfeld vor und nach dem Übergang. Anfangs- und Endzustand lauten:

$$|i\rangle = c^\dagger_{\vec{k}} |0\rangle \quad : \quad \text{Kein Photon, ein Elektron } \hbar\vec{k}. \text{ Energie } E_i = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} \tag{5.102}$$

$$|f\rangle = c^\dagger_{\vec{k}'} a^\dagger_{\vec{q}} |0\rangle \quad : \quad \text{Ein Photon } \hbar\vec{q}, \text{ ein Elektron } \hbar\vec{k}'. \text{ Energie } E_f = \frac{\hbar^2\vec{k}'^2}{2m} + \hbar c q \tag{5.103}$$

Dabei ist $q = |\vec{q}|$.

Etwas über Streuquerschnitte. Mit Hilfe der Goldenen Regel wollen wir einen *differentiellen Streuquerschnitt* berechnen. Obwohl in Abschnitt 3.4.4 diese Größe bereits eingeführt wurde, benötigen wir hier eine etwas allgemeinere Behandlung, auch im Hinblick auf die zweite Quantisierung.

Angenommen, ein Teilchenstrom der Dichte j_i (Teilchenzahl pro Fläche und Zeit) trifft auf ein Streupotential. Dann wird ein Detektor, der im Raumwinkel-Element $d\Omega$ und im Bereich der Impulsbeträge zwischen k' und $k' + dk'$ die gestreuten Teilchen zählt, eine gewisse Zählrate (Ereignisse pro s) messen. Diese Rate ist gleich

$$\frac{V}{(2\pi)^3} k'^2 dk'\, d\Omega\, \Gamma_{i\to f} = j_i d\sigma \,,$$

wobei $d\sigma$ ein Proportionalitätsfaktor und $\Gamma_{i\to f}$ die Übergangsrate in den Endzustand $\vec{k}'$ ist. Dieser Ausdruck beinhaltet eine Integration der Übergangsrate über ein kleines Element $d^3k' = k'^2 dk\, d\Omega$ des Impulsraumes, nämlich genau das Element, in dem der Detektor empfindlich ist. Jetzt kommt es darauf an, wie man den Meßvorgang genau gestaltet. Angenommen, der Detektor ist nicht nur für den Impulsbereich dk' um k herum empfindlich, sondern zählt einfach alle in $d\Omega$ gestreuten Teilchen ohne Rücksicht auf ihre Energie. Man integriert dann die linke Seite über dk' und nennt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\Omega) := \frac{1}{j_i}\frac{V}{(2\pi)^3}\int k'^2 \Gamma_{i\to f} dk'$$

den *differentiellen Streuquerschnitt* für die Streuung nach Ω. Diese Größe nannten wir in Abschnitt 3.4.4 einfach $\sigma(\Omega)$. Der Grund für die neue Schreibweise ist, daß wir im folgenden genauer spezifizieren werden, was der Detektor eigentlich mißt. Falls der Detektor *wellenlängendispersiv* arbeitet, ist die interessierende Größe nämlich

$$\frac{d^2\sigma}{dk' d\Omega}(k', \Omega) = \frac{1}{j_i}\frac{V}{(2\pi)^3} k'^2 \Gamma_{i\to f} \quad .$$

Der Streuquerschnitt ist ein Maß dafür, wie stark das Streuzentrum in den Raumwinkel $d\Omega$ (und eventuell in den Impulsbereich zwischen k' und $k' + dk'$) streut. Im Fall der Bremsstrahlung gibt es allerdings noch eine Komplikation. Man hat es ja nach der Streuung mit zwei Teilchen zu tun, dem Elektron $\hbar\vec{k}'$ und dem Photon $\hbar\vec{q}$. Die Energie des Photons ist nicht festgelegt, sondern gehorcht einer gewissen Verteilung. Der Detektor für die Photonen soll wellenlängendispersiv arbeiten, der für die gestreuten Elektronen dagegen nicht. Wir fragen also jetzt nach dem differentiellen Streuquerschnitt für die Streuung eines Elektrons in den Raumwinkel $d\Omega_{\vec{k}'}$ unter Aussendung eines Photons mit einem Impuls zwischen $\hbar q$ und $\hbar(q + \Delta q)$ in den Raumwinkel $d\Omega_{\vec{q}}$. Man schreibt diese Größe als

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_{\vec{k}'} d\Omega_{\vec{q}} dq}(\Omega_{\vec{k}}, q, \Omega_{\vec{q}}) \quad .$$

Es erweist sich als günstig, die Geschwindigkeiten

$$\vec{v} := \frac{\hbar\vec{k}}{m} \quad \text{und} \quad \vec{v}' := \frac{\hbar\vec{k}'}{m}$$

einzuführen. Die eintreffende Teilchenstromdichte ist einfach gleich

$$j_i = \frac{v}{V} \, ,$$

und der gesuchte Streuquerschnitt ergibt sich zu

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_{\vec{k}'} d\Omega_{\vec{q}} dq} = \frac{V}{v}\left(\frac{V}{(2\pi)^3}\right)^2 q^2 \int \Gamma_{i\to f} k'^2 \, dk' \quad . \tag{5.104}$$

Das Periodiserungsvolumen fällt heraus, denn wie gleich klar wird, enthält $\Gamma_{i\to f}$ einen Faktor V^{-3}. Unser Ziel ist die Berechnung von (5.104). Dazu benötigt man zunächst die Matrixelemente M_{if}.

Störungsrechnung erster Ordnung. Der Anteil V_K enthält keine Erzeuger für Photonen, also kann er in erster Ordnung keine Übergänge zwischen (5.102) und (5.103) verursachen. Den einzigen Beitrag wird der h.c.-Term in H_I' liefern. Seine Terme sind proportional zu $c^\dagger_{\vec{k}_1} c_{\vec{k}_2} a^\dagger_{\vec{q}}$, und das zugehörige Feynman-Diagramm zeigt Abb. 5.1 rechts. Allerdings gilt Impuls- und Energie-Erhaltung, und diese beiden Forderungen lassen sich nicht gleichzeitig erfüllen. Das sieht man so ein: Sei p^μ der Vierimpuls des eintreffenden und p'^μ der des austretenden Elektrons, ferner q^μ der des Photons (wir setzen temporär $\hbar = 1$). Dann gilt

$$m^2c^2 = p^\mu p_\mu = \left(p'^\mu + q^\mu\right)\left(p'_\mu + q_\mu\right) \quad .$$

Die rechte Seite ergibt mit $q^\mu q_\mu = 0$:

$$m^2c^2 + 0 + p'^\mu q_\mu + q^\mu p'_\mu = m^2c^2 + 2p'^\mu q_\mu$$

Daraus folgt $p'^\mu q_\mu = 0$. Im Ruhesystem des austretenden Elektrons ist

$$p'^\mu = \left(mc^2, 0\right) \quad \text{und} \quad q^\mu = \left(\frac{\omega_{\vec{q}}}{c}, \vec{q}\right) \, ,$$

also gilt

$$p'^{\mu} q_{\mu} = mc\,\omega_{\vec{q}} = 0 \ .$$

Die Energie des Photons verschwindet, den betrachteten Prozeß gibt es also nicht. Die Bremsstrahlung ist ein Effekt zweiter Ordnung Störungsrechnung mit V_0.

Störungsrechnung zweiter Ordnung. Das Matrixelement $M_{if}^{(2)}$ lautet

$$M_{if}^{(2)} = \sum_m \frac{\langle f \,|\, V_0 \,|\, m\rangle\langle m \,|\, V_0 \,|\, i\rangle}{E_i - E_m + i\eta\hbar} \ , \quad \text{mit} \quad V_0 = H_I' + V_K \ . \tag{5.105}$$

Um in der folgenden Rechnung nicht den Überblick zu verlieren, bedarf es etwas Buchhaltung. Für den Zwischenzustand $|\, m\rangle$ gibt es zwei Möglichkeiten, damit der Zähler unter der Summe nicht verschwindet:

(a) $|\, m_a\rangle = c_{\vec{k}_z}^{\dagger} \,|\, 0\rangle$: Kein Photon, ein "intermediäres" Elektron $\hbar\vec{k}_z$. Energie

$$E_m^a = \frac{\hbar^2 \vec{k}_z^{\,2}}{2m} \ .$$

Der Zähler lautet

$$\langle f \,|\, H_I' + V_K \,|\, m_a\rangle\langle m_a \,|\, H_I' + V_K \,|\, i\rangle = \langle f \,|\, H_I' \,|\, m_a\rangle\langle m_a \,|\, V_K \,|\, i\rangle \ , \tag{5.106}$$

denn H_I' erzeugt mit seinem h.c.-Anteil genau das im Endzustand benötigte Photon, V_K hingegen gar keines. Den Feynman-Graphen zeigt Abb. 5.3 links.

(b) $|\, m_b\rangle = c_{\vec{k}_z}^{\dagger}\, a_{\vec{q}}^{\dagger} \,|\, 0\rangle$: Ein Photon $\hbar\vec{q}$, ein Elektron $\hbar\vec{k}_z$. Energie

$$E_m^b = \frac{\hbar^2 \vec{k}_z^{\,2}}{2m} + \hbar c q \ .$$

Der Zähler lautet

$$\langle f \,|\, V_K \,|\, m_b\rangle\langle m_b \,|\, H_I' \,|\, i\rangle \ , \tag{5.107}$$

und der Feynman-Graph ist in Abb. 5.3 rechts zu sehen.

Von H_I' in den Matrixelementen schlägt immer nur der h.c.-Teil zu, der andere liefert keinen Beitrag. Die Summe in $M_{if}^{(2)}$ geht dann über alle $\vec{k}_z$ und über die Fälle (a) und (b).

Abbildung 5.3: *Beiträge zweiter Ordnung Störungsrechnung zur Bremsstrahlung. Der Zwischenzustand enthält entweder kein (links) oder ein Photon. Impulserhaltung gilt nur am Vertex mit dem Photon. Die gepunktete Linie bedeutet die Wechselwirkung mit dem Kernpotential.*

Die Emission der Bremsstrahlung läuft also in zwei Stufen ab: der Streuung am Kern und der Emission eines Photons (oder umgekehrt). Es folgt die Berechnung der Matrixelemente. Wir teilen wieder in (a) und (b).

(a) Zu berechnen ist (5.106). Es ist

$$\begin{aligned}
\langle m_a \,|\, V_K \,|\, i\rangle &= \langle 0 \,|\, c_{\vec{k}_z} \sum_{\vec{k}_1,\vec{k}_2} c^\dagger_{\vec{k}_1} \tilde{V}_K(\vec{k}_1-\vec{k}_2)\, c_{\vec{k}_2} c^\dagger_{\vec{k}} \,|\, 0\rangle = \\
&= \sum_{\vec{k}_1,\vec{k}_2} \langle 0 \,|\, \left(c_{\vec{k}_z} c^\dagger_{\vec{k}_1}\right) \tilde{V}_K(\vec{k}_1-\vec{k}_2) \left(c_{\vec{k}_2} c^\dagger_{\vec{k}}\right) \,|\, 0\rangle = \\
&= \sum_{\vec{k}_1,\vec{k}_2} \delta_{\vec{k}_z,\vec{k}_1} \tilde{V}_K(\vec{k}_1-\vec{k}_2)\, \delta_{\vec{k}_2,\vec{k}} = \\
&= \tilde{V}_K(\vec{k}_z-\vec{k})
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
\langle f \,|\, H_I' \,|\, m_a\rangle &= \langle 0 \,|\, c_{\vec{k}'} a_{\vec{q}} \sum_{\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q}_1} M_1(\vec{k}_1,\vec{k}_2,-\vec{q}_1)\, c^\dagger_{\vec{k}_1} c_{\vec{k}_2} a^\dagger_{\vec{q}_1} c^\dagger_{\vec{k}_z} \,|\, 0\rangle = \\
&= \sum_{\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q}_1} \langle 0 \,|\, \left(c_{\vec{k}'} c^\dagger_{\vec{k}_1}\right) \left(a_{\vec{q}} a^\dagger_{\vec{q}_1}\right) \left(c_{\vec{k}_2} c^\dagger_{\vec{k}_z}\right) \,|\, 0\rangle M_1(\vec{k}_1,\vec{k}_2,-\vec{q}_1) = \\
&= \sum_{\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q}_1} \delta_{\vec{k}',\vec{k}_1} \delta_{\vec{q},\vec{q}_1} \delta_{\vec{k}_2,\vec{k}_z} M_1(\vec{k}_1,\vec{k}_2,-\vec{q}_1) = \\
&= -\frac{e\hbar}{mc}\sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{q}}}}\, \delta_{\vec{k}_z,\vec{q}+\vec{k}'} \vec{u}_{\vec{q}} \vec{k}_z \quad .
\end{aligned}$$

Der erste Beitrag zu $M^{(2)}_{if}$ ist also unter Beachtung von $\vec{u}_{\vec{q}}\vec{q} = 0$

$$M^{(2)}_{if}(a) = \sum_{\vec{k}_z} \frac{\langle f \,|\, H_I' \,|\, m_a\rangle\langle m_a \,|\, V_K \,|\, i\rangle}{E_i - E^a_m + i\eta\hbar} \overset{\eta\to 0}{=} -\frac{e\hbar}{mc}\sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{q}}}}\, \frac{\tilde{V}_K(\vec{q}+\vec{k}'-\vec{k})\, \vec{u}_{\vec{q}}\vec{k}'}{\hbar^2\left(\vec{k}^2-(\vec{q}+\vec{k}')^2\right)/2m} \quad . \tag{5.108}$$

Der Nenner des letzten Bruches verdient eine genauere Betrachtung. Er lautet

$$N_a = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{2m}\left(\vec{k}'^2 + \vec{q}^2 + 2\vec{q}\vec{k}'\right) \quad .$$

Wegen der Erhaltung der Energie,

$$E_f = \frac{\hbar^2\vec{k}'^2}{2m} + \hbar cq = E_i = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} \, ,$$

läßt er sich auch als

$$N_a = \hbar cq - \frac{\hbar^2\vec{q}^2}{2m} - \frac{\hbar^2}{m}\vec{q}\vec{k}' = \hbar cq\left(1 - \frac{\hbar\vec{q}\vec{k}'}{mcq} - \frac{\hbar\vec{q}^2}{2mcq}\right)$$

schreiben. Der zweite Term in der Klammer ist aber

$$\frac{\hbar\vec{k}'}{m}\frac{\vec{q}}{cq} \approx \frac{v'}{c} \, ,$$

und der dritte ist von der Größenordnung v/c oder kleiner, da q wesentlich kleiner als die Elektronen-Impulse sein soll. Deswegen nähert man für den nichtrelativistischen Fall $N_a \approx \hbar cq = \hbar\omega_{\vec{q}}$.

(b) Die Rechnung geht analog zum Fall (a) und das Ergebnis für den zweiten Beitrag in $M^{(2)}_{if}$ ist

$$M^{(2)}_{if}(b) = \sum_{\vec{k}_z} \frac{\langle f \,|\, V_K \,|\, m_b\rangle\langle m_b \,|\, H_I' \,|\, i\rangle}{E_i - E^b_m + i\eta\hbar} \overset{\eta\to 0}{=} -\frac{e\hbar}{mc}\sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{q}}}}\, \frac{\tilde{V}(\vec{q}+\vec{k}'-\vec{k})\, \vec{u}_{\vec{q}}\vec{k}}{\hbar^2\left(\vec{k}^2-(\vec{q}-\vec{k})^2\right)/2m - \hbar cq} \quad . \tag{5.109}$$

Für den Nenner gilt wieder

$$\begin{aligned} N_b &= \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} - \left(\frac{\hbar^2\vec{q}^2}{2m} - \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} + \frac{\hbar^2\vec{q}\vec{k}}{m}\right) - \hbar cq = \\ &= -\hbar cq\left(1 + \frac{\hbar\vec{q}^2}{2mcq} + \frac{\hbar\vec{q}\vec{k}}{mcq}\right) \approx -\hbar\omega_{\vec{q}} \ . \end{aligned}$$

Geschafft. Es ist nun

$$M_{if}^{(2)} = M_{if}^{(2)}(a) + M_{if}^{(2)}(b) = -\frac{e\hbar}{mc}\sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{q}}}}\,\frac{\left(\vec{k}' - \vec{k}\right)\vec{u}_{\vec{q}}}{\hbar\omega_{\vec{q}}}\,\tilde{V}_K(\vec{q} + \vec{k}' - \vec{k}) \ . \tag{5.110}$$

Bisher haben wir über das Kernpotential keine genauere Aussage gemacht. Ab jetzt soll jedoch

$$V_K(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{r}$$

sein. Für die Fourier-Transformierte $\tilde{V}_K(\vec{k})$ gilt dann

$$\tilde{V}_K(\vec{k}) = -\frac{Ze^2}{V}\int_V \frac{e^{-i\vec{k}\vec{r}}}{r}\,d^3r = -\frac{Ze^2}{V}\int_V \left(-\frac{1}{k^2}\right)\frac{\Delta e^{-i\vec{k}\vec{r}}}{r}\,d^3r \ .$$

Zweimalige partielle Integration und die Ersetzung

$$\Delta\frac{1}{r} = -4\pi\delta(\vec{r})$$

ergibt

$$\tilde{V}_K(\vec{k}) = \frac{Ze^2}{Vk^2}\int_V \left(\Delta\frac{1}{r}\right) e^{-i\vec{k}\vec{r}}\,d^3r = -\frac{4\pi Ze^2}{Vk^2} \ . \tag{5.111}$$

Damit wird

$$M_{if}^{(2)} = \frac{4\pi Ze^3\hbar}{mc}\sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{q}}}}\,\frac{\left(\vec{k}' - \vec{k}\right)\vec{u}_{\vec{q}}}{V\hbar\omega_{\vec{q}}\left(\vec{q} + \vec{k}' - \vec{k}\right)^2} \ .$$

Ab jetzt soll $\omega := \omega_{\vec{q}}$ sein. Wir nehmen an, daß die Energie des Photons viel kleiner ist als die der Elektronen, und setzen

$$\left(\vec{q} + \vec{k}' - \vec{k}\right)^2 \approx \left(\vec{k}' - \vec{k}\right)^2 := \left(\Delta\vec{k}\right)^2 = \frac{m^2}{\hbar^2}\left(\Delta\vec{v}\right)^2 \ .$$

Daraus folgt gleichzeitig $|\vec{v}| = |\vec{v}'|$, denn wenn das Photon vernachlässigt wird, ist die Streuung des Elektrons elastisch. Für die Übergangsrate ergibt sich so

$$\Gamma_{i\to f} = \frac{2\pi}{\hbar}\,\delta(E_f - E_i)\left|M_{if}^{(2)}\right|^2 = \ldots = \frac{64\pi^4Z^2e^6\hbar^2\left(\vec{u}\Delta\vec{v}\right)^2}{V^3\omega^3m^4c^2\left(\Delta\vec{v}\right)^4}\,\delta(E_i - E_f) \ .$$

Ist ϑ der Winkel zwischen $\vec{v}$ und $\vec{v}'$, dann gilt noch

$$|\Delta\vec{v}| = 2v\sin\frac{\vartheta}{2} \ .$$

Der differentielle Streuquerschnitt (5.104) kann jetzt berechnet werden:

$$\begin{aligned} \frac{d^3\sigma}{d\Omega_{\vec{k}'}d\Omega_{\vec{q}}dq} &= \frac{V}{v}\left(\frac{V}{(2\pi)^3}\right)^2 q^2\int\Gamma_{i\to f}k'^2\,dk' = \\ &= \frac{64\pi^4Z^2e^6q^2}{(2\pi)^6\omega^3c^2m^4}\int\frac{\left(\vec{u}\Delta\vec{v}\right)^2k'^2}{16v^5\sin^4\frac{\vartheta}{2}}\,\delta(E_i - E_f)\,dk' \end{aligned}$$

Hier bahnt sich schon ein Rutherford-Streuquerschnitt an. Im Integranden hängt nur k'^2 und die δ-Funktion von k' ab, außerdem ist

$$\delta(E_i - E_f) = \delta\left(\frac{\hbar^2\vec{k}'^2}{2m} - \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}\right) = \frac{2m}{\hbar^2}\,\delta(\vec{k}'^2 - \vec{k}^2) \ .$$

Das Integral läßt sich jetzt leicht ausführen:

$$\int k'^2\delta(\vec{k}'^2 - \vec{k}^2)\,dk' = \int \frac{\zeta}{2\sqrt{\zeta}}\,\delta(\zeta - \vec{k}^2)\,d\zeta = \frac{k}{2}$$

Zusammen mit $q = \omega/c$ wird dann

$$\frac{d^3\sigma}{d\Omega_{\vec{k}'}d\Omega_{\vec{q}}d\omega} = \frac{Z^2e^4}{m^2v^4\sin^4\frac{\vartheta}{2}}\frac{(\vec{u}\Delta\vec{v})^2e^2}{16\pi^2c^3\hbar\omega} \ . \tag{5.112}$$

Im ersten Faktor erkennt man den Rutherford-Streuquerschnitt wieder, und der zweite Faktor gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür an, zusätzlich noch die Emission eines Photons der Energie $\hbar\omega_{\vec{q}}$ im Raumwinkel $d\Omega$ zu beobachten.

5.4 Wechselwirkung mit dem Vakuum und Lamb-Shift

5.4.1 Renormierung der Elektronenmasse

Wir wollen die Korrekturbeiträge untersuchen, die die zeitunabhängige Störungsrechnung (Rayleigh-Schrödinger) zur Energie freier Elektronen im Vakuum liefert. Der Hamiltonian lautet

$$H = \sum_{\vec{k}}\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}c^\dagger_{\vec{k}}c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{q}}\hbar\omega_{\vec{q}}\left(a^\dagger_{\vec{q}}a_{\vec{q}} + \frac{1}{2}\right) + H_I \ , \tag{5.113}$$

mit $H_I = H_I' + H_I''$ wie in (5.96) und (5.99) berechnet. Der ungestörte Zustand sei

$$\left|\,\vec{k}\,\right\rangle := c^\dagger_{\vec{k}}\left|\,0\right\rangle \ ,$$

also ein einzelnes freies Elektron. Die Korrektur erster Ordnung Störungsrechnung in H_I zu seiner Energie

$$\varepsilon^0_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}$$

erwächst allein aus dem dritten Term von H_I'' in (5.99) und ist gleich

$$\begin{aligned}
\Delta\varepsilon^{(1)} &= \left\langle 0\left|\,c_{\vec{k}}\left(\sum_{\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q}_1} M_2(\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q}_1,-\vec{q}_2)\,c^\dagger_{\vec{k}_1}c_{\vec{k}_2}\,a_{\vec{q}_1}a^\dagger_{\vec{q}_2}\right)c^\dagger_{\vec{k}}\,\right|0\right\rangle = \\
&= \sum_{\vec{q}} M_2(\vec{k},\vec{k},\vec{q},-\vec{q}) = \frac{1}{V}\sum_{\vec{q}}\frac{\pi\hbar e^2}{mcq} = \\
&\overset{V\to\infty}{=} 2\cdot\frac{\pi\hbar e^2}{(2\pi)^3mc}4\pi\int_0^\infty\frac{q^2dq}{q} = \frac{he^2}{\pi mc}\int_0^\infty q\,dq \ .
\end{aligned} \tag{5.114}$$

Der Faktor 2 beim Übergang zum Integral kommt von der Summation über die Polarisationsindizes. Das Ergebnis für die Korrektur ist also divergent. Da allerdings der Ausdruck (5.114) nicht von $\vec{k}$ abhängt, ist er für alle Elektronen unabhängig von ihrem Impuls "gleich divergent". Deshalb vergißt man ihn einfach, denn er fällt bei der Differenzbildung von Energien stets weg. Diese Vorgehensweise bezeichnet man als *Renormierung der Energie um* ∞. Das entsprechende Feynman-Diagramm zeigt Abb. 5.4 links. Es enthält nur einen Vertex, denn wir arbeiteten nur in erster Ordnung. Hier handelt es sich um einen Spezialfall der mittleren beiden Diagramme in Abb. 5.2.

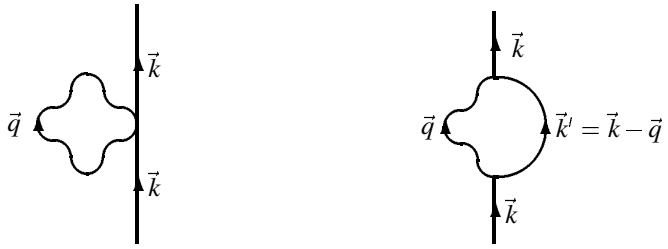


Abbildung 5.4: *Divergente Beiträge zur Wechselwirkung des Elektrons mit dem Vakuum. Links erste Ordnung H_I'', rechts zweite Ordnung H_I'. Im ersten Fall ist die divergente Korrektur-Energie unabhängig vom Impuls $\hbar\vec{k}$. Im zweiten Fall (Selbstenergie) kann die Divergenz durch eine Renormierung der Elektronenmasse zum Verschwinden gebracht werden.*

In zweiter Ordnung Störungstheorie wollen wir nur Vertices mit je einem Photon betrachten, und diese werden von H_I' erzeugt. Deswegen berechnen wir

$$\Delta\varepsilon^{(2)} = \sum_j \frac{\langle \vec{k} \,|\, H_I' \,|\, j\rangle\langle j \,|\, H_I' \,|\, \vec{k}\rangle}{\varepsilon_{\vec{k}} - E_j} \quad . \tag{5.115}$$

Die Störung H_I' erzeugt genau ein Photon, also enthält der Zwischenzustand $|\, j\rangle$ ein Photon $\hbar\vec{q}$ und ein Elektron $\hbar\vec{k}'$. Die j-Summation bedeutet dann

$$\sum_j = \sum_{\vec{k}',\vec{q}} \,,$$

und die Energie des Zwischenzustandes ist

$$E_j = \frac{\hbar^2\vec{k}'^2}{2m} + \hbar\omega_{\vec{q}} \quad .$$

Abb. 5.4 rechts zeigt das Feynman-Diagramm. Der untere Vertex wird vom zweiten Faktor im Zähler von (5.115) beschrieben, der obere vom ersten Faktor. Da H_I' hermitesch ist, gilt

$$\langle \vec{k} \,|\, H_I' \,|\, j\rangle\langle j \,|\, H_I' \,|\, \vec{k}\,\rangle = \left|\langle j \,|\, H_I' \,|\, \vec{k}\,\rangle\right|^2 \quad .$$

Zur Berechnung dieses Matrixelementes:

$$\begin{aligned}
\langle j \,|\, H_I' \,|\, \vec{k}\,\rangle &= \langle 0 \,|\, c_{\vec{k}'}\, a_{\vec{q}} \left(\sum_{\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q}_1} M_1(\vec{k}_1,\vec{k}_2,-\vec{q}_1)\, c^\dagger_{\vec{k}_1}\, c_{\vec{k}_2}\, a^\dagger_{\vec{q}_1} \right) c^\dagger_{\vec{k}} \,|\, 0\rangle = \\
&= -\frac{e\hbar}{mc} \sum_{\vec{k}_1,\vec{k}_2,\vec{q}_1} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{q}_1}}} \left(\vec{u}_{\vec{q}_1}\vec{k}_1\right) \delta_{\vec{k}_2,\vec{k}_1+\vec{q}_1}\, \delta_{\vec{k}_2,\vec{k}} \delta_{\vec{k}_1,\vec{k}'} \delta_{\vec{q},\vec{q}_1} = \\
&= -\frac{e\hbar}{mc} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{q}}}} \overbrace{\left(\vec{u}_{\vec{q}}\vec{k}'\right)}^{=\vec{u}_{\vec{q}}\vec{k}} \delta_{\vec{k},\vec{q}+\vec{k}'}
\end{aligned}$$

Da gleich die Summe über den Polarisationsindex eine Rolle spielen wird, taucht sie in der Energie-Korrektur wieder auf:

$$\Delta\varepsilon^{(2)} = \sum_{\vec{q},\lambda} \frac{2\pi e^2\hbar^3 \left(\vec{u}_\lambda(\vec{q})\,\vec{k}\right)^2}{m^2 V\omega_{\vec{q}} \left(\frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m} - \left(\frac{\hbar^2}{2m}\left(\vec{k}-\vec{q}\right)^2 + \hbar\omega_{\vec{q}} \right) \right)}$$

Hier wurde die $\vec{k}'$-Summation gleich ausgeführt, da sie wegen des Kronecker-δ im Matrixelement auf ein Element zusammenfällt. Wie früher schon mehrfach passiert, nähern wir die große Klammer im Nenner durch $-\hbar\omega_{\vec{q}}$.[6]

[6] Eigentlich ist das geschummelt. Es wird ja über den gesamten $\vec{q}$-Raum summiert, aber die Näherung beinhaltet daß $q \ll k$. Allerdings ändert eine exakte Behandlung nichts am wesentichen Ergebnis. Siehe auch [12, Kap. 5].

Außerdem wird jetzt zu einem unendlichen Periodisierungsvolumen übergegangen und die $\vec{q}$-Summe durch ein Integral

$$\frac{V}{(2\pi)^3}\int q^2\,dq\,\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\phi$$

ersetzt. Die λ-Summe löst man analog zu (5.59) mittels

$$\sum_\lambda \left(\vec{u}_\lambda(\vec{q})\,\vec{k}\right)^2 = \left(\vec{u}_1(\vec{q})\,\vec{k}\right)^2 = k^2\cos^2\xi = k^2\sin^2\vartheta\;,$$

wobei ξ der Winkel zwischen $\vec{k}$ und $\vec{u}_2(\vec{q})$ und ϑ der Winkel zwischen $\vec{k}$ und $\vec{q}$ ist (Abb. 5.5). Legt man noch o. E.

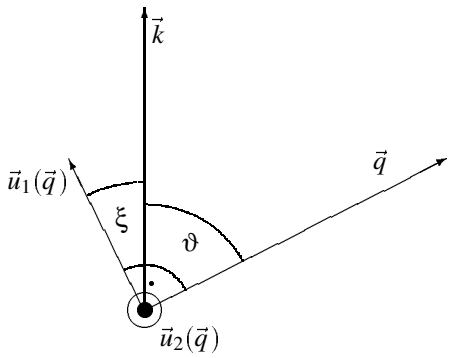


Abbildung 5.5: *Winkelkonventionen zwischen $\vec{k}$ und dem orthogonalen Dreibein aus $\vec{q}$ und den $\vec{u}_\lambda(\vec{q})$. Es ist $\vec{u}_2(\vec{q})\perp\vec{k}$. Der Vektor $\vec{u}_2(\vec{q})$ zeigt aus der Zeichenebene heraus.*

den Vektor $\vec{k}$ in die q_z-Richtung, so ergibt sich

$$\begin{aligned}
\Delta\varepsilon^{(2)} &= -\frac{1}{(2\pi)^2}\frac{e^2\hbar^2\vec{k}^2}{m^2}\int\frac{q^2}{\omega_{\vec{q}}}\sin^3\vartheta\,d\vartheta\,d\phi\,dq = \\
&= -\frac{1}{4\pi^2}\frac{e^2\hbar^2\vec{k}^2}{m^2c^2i}\underbrace{\int\sin^3\vartheta\,d\vartheta\,d\phi}_{=8\pi/3}\int_0^\infty\frac{q^2\,dq}{q^2} = \\
&= -\frac{2}{3\pi}\frac{e^2\hbar^2\vec{k}^2}{m^2c^2}\int_0^\infty dq\;. \qquad (5.116)
\end{aligned}$$

Auch dieser Ausdruck ist also divergent, aber er hängt im Gegensatz zu (5.114) noch vom Impuls $\hbar\vec{k}$ des Elektrons ab. Man nennt ihn die *Selbstenergie* des Elektrons.

Diese unendliche Energieverschiebung ist wirklich da, man kann sie nicht wegdiskutieren. Andererseits mißt man ja an freien Elektronen keineswegs eine unendliche Energie. Was ist hier also versteckt? Die Antwort findet sich in einer umgedrehten Betrachtungsweise. Zunächst wollen wir annehmen, daß alle bisher gemachten Rechnungen völlig korrekt waren, wir haben also nichts vergessen oder falsch gemacht. Gehen wir von der (realen und meßbaren) endlichen kinetischen Energie

$$\varepsilon = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

aus, so müssen wir wohl annehmen, daß der divergente Anteil (5.116) darin bereits in irgend einer Form enthalten ist, denn man kann die Wechselwirkung mit dem Vakuum nicht abschalten, sie ist immer da. Die Masse m ist die real im Experiment gemessene Elektronenmasse. Nehmen wir für kurze Zeit an, wir *könnten* die Selbstenergie unabhängig von allen anderen Energieformen betrachten. Dann besteht die Gesamtenergie des Elektrons aus der kinetischen Energie einer fiktiven, sogenannten *nackten Masse* m_0 ohne Wechselwirkung mit dem Vakuum und seiner Selbstenergie $\Delta\varepsilon^{(2)}$:

$$\varepsilon = \left(\frac{1}{m_0} - \frac{4}{3\pi}\frac{e^2}{m^2c^2}\int_0^\infty dq\right)\frac{\vec{p}^2}{2} =: \left(\frac{1}{m_0} - \frac{\mathcal{D}}{m^2}\right)\frac{\vec{p}^2}{2}$$

Die divergente Konstante $\mathcal{D}$ ist dabei gleich

$$\mathcal{D} = \frac{4}{3\pi}\frac{e^2}{c^2}\int_0^\infty dq \ .$$

Die Masse m läßt sich also durch die Gleichung

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_0} - \frac{\mathcal{D}}{m^2} \tag{5.117}$$

auf die nackte Masse beziehen. Der Grund dafür, daß die Störungsrechnung einen unendlichen Beitrag liefert, liegt nun darin, daß man durch das Einsetzen der experimentellen Masse m in alle Formeln *die Selbstenergie bereits mitgenommen hat.* In dieser Störungsrechnung hat man also nichts weiter getan, als den Beitrag der Wechselwirkung der nackten Masse mit dem Vakuum nochmals auszurechnen (nur sie allein liefert diesen Beitrag!).

Wie kann man jetzt die Physik so "umformulieren", daß die Divergenz verschwindet? Am einfachsten schreibt man in den Hamiltonian (der die gesamte Wechselwirkung H_I mit dem Strahlungsfeld enthält, was auch so bleiben soll) nicht die experimentelle, sondern die nackte Masse:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m_0} + H_I$$

Dann muß sich ja nach dem oben Gesagten eine vernünftige (endliche) Energie ergeben, denn jetzt haben wir die Selbstenergie von der kinetischen Energie der nackten Masse getrennt. Dieses neue H erzeugt tatsächlich in zweiter Ordnung Störungsrechnung mit H_I keine Divergenz mehr. Man sieht das so ein: Durch Verwendung von (5.117) wird

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \left(H_I + \frac{\mathcal{D}\vec{p}^2}{2m^2}\right) \ . \tag{5.118}$$

Der durch H_I erzeugte divergente Term steht also mit umgekehrtem Vorzeichen im Hamiltonian und die Gesamtenergie ist endlich. Man kann sagen, daß wir in allen vorangegangenen Rechnungen implizit voraussetzten, daß der Zusatzterm in (5.118) vorhanden war, davon aber nichts wußten. Den Bezug (5.117) der beobachteten Masse m auf die fiktive, nackte Masse m_0 bezeichnet man als *Renormierung der Masse,* und m heißt demzufolge *renormierte Elektronenmasse.* Das Vakuum liefert also zu einer Masse, die niemand beobachten kann, einen divergenten Beitrag, so daß die am Elektron gemessene Masse endlich und konstant ist.

Einer der großen Vorteile der Quantenelektrodynamik liegt in ihrer vollständigen Renormierbarkeit (auch die Ladung des Elektrons läßt sich renormieren, so daß selbst in beliebig hoher Ordnung Störungsrechnung keine Divergenzen mehr auftreten). Alle Unendlichkeiten sind also in den Meßgrößen Masse und Ladung versteckt und unbeobachtbar. Außerdem liefert sie ausgezeichnete theoretische Voraussagen für Meßgrößen wie das anomale magnetische Moment des Elektrons (siehe [12] u. a.) und den Lamb-Shift, der nun berechnet werden soll.

5.4.2 Berechnung des Lamb-Shift

Der Lamb-Shift, also die Abspaltung des Niveaus $2^2\mathrm{p}_{1/2}$ vom Niveau $2^2\mathrm{s}_{1/2}$ im Wasserstoff, wurde bereits im Abschnitt über das reale H-Atom erwähnt (s. S. 84). Wir zeigen, daß diese Aufspaltung aus der Wechselwirkung des Elektrons mit dem Vakuum kommt. Dazu verwenden wird den Hamiltonian

$$H = \underbrace{\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})}_{=:H_0} + H_I' + \frac{2e^2\vec{p}^2}{3\pi m^2 c^2}\int_0^\infty dq \tag{5.119}$$

mit

$$V(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{r}$$

und beachten, daß $\vec{p}$ als Operator aufzufassen ist. Um die durch H_I' verursachte Korrektur-Energie zu berechnen, muß man wieder Störungsrechnung betreiben, diesmal aber unter Verwendung von Wasserstoff-Eigenfunktionen und nicht mit ebenen Wellen. Das bedeutet auch, daß die zweite Quantisierung diesmal keine Rolle spielt, lediglich das Lichtfeld soll quantisiert sein. Wir berechnen zunächst nur die zweite Ordnung in H_I' (der divergente Renormierungsterm wird später behandelt).

Die atomaren Niveaus seien mit $\left| n \right\rangle$ bezeichnet. Enthält ein Zustand außerdem noch ein Photon $\hbar\vec{q}$, so schreibt man $\left| n, \vec{q} \right\rangle$. Es ist

$$H_I' = -\frac{e}{mc}\vec{A}_{op}\vec{p} \ .$$

Aus Gleichung (5.54) folgt für das Matrixelement für den Übergang vom Niveau n nach n' unter Emission eines Photons $\hbar\vec{q}$:

$$\left\langle n', \vec{q} \left| H_I' \right| n \right\rangle = -\frac{e}{mc}\sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{q}}}} \left\langle n' \left| \vec{u}_{\vec{q}}\vec{p}\, e^{-i\vec{q}\vec{r}} \right| n \right\rangle$$

In Dipol-Näherung ersetzt man die e-Funktion durch 1. Zu beachten ist jetzt, daß $\vec{q}$ immer noch den Polarisationsindex enthält, der jetzt wieder einmal auftauchen muß. Die Korrektur zweiter Ordnung zur Energie ε_n lautet dann

$$\Delta\varepsilon_n^{(2)} = \sum_{n'}\sum_{\vec{q},\lambda}\left(\frac{e^2}{m^2c^2}\right)\left(\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{q}}}\right)\frac{\left|\left\langle n' \left| \vec{u}_\lambda(\vec{q})\,\vec{p} \right| n \right\rangle\right|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_{n'} - \hbar\omega_{\vec{q}}} \ .$$

Die Zwischenzustände umfassen also alle atomaren Eigenfunktionen und alle Zustände mit einem Photon. Die λ-Summation läßt sich auf die bewährte Weise verarzten. Es ist

$$\sum_\lambda \left|\left\langle n' \left| \vec{u}_\lambda(\vec{q})\,\vec{p} \right| n \right\rangle\right|^2 = \left|\left\langle n' \left| \vec{p} \right| n \right\rangle\right|^2 \sin^2\vartheta \ ,$$

wobei ϑ der Winkel zwischen $\vec{q}$ und $\vec{p}$ ist. Die $\vec{q}$-Summation wird durch ein Integral mit dem passenden Vorfaktor ersetzt:

$$\sum_{\vec{q}} \longrightarrow \frac{V}{(2\pi)^3}\int q^2\, dq \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\phi$$

Damit ist mit $\omega_{\vec{q}} = cq$

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon_n^{(2)} &= \frac{2\pi\hbar c^2}{V}\frac{e^2}{m^2c^2}\sum_{n'}\frac{V}{(2\pi)^3}\int\frac{q^2}{cq}\frac{\left|\left\langle n' \left| \vec{p} \right| n \right\rangle\right|^2\sin^3\vartheta}{\varepsilon_n - \varepsilon_{n'} - \hbar cq}\, dq\, d\vartheta\, d\phi = \\ &= \frac{2}{3\pi}\frac{\hbar e^2}{m^2c}\sum_{n'}\int\frac{q\left|\left\langle n' \left| \vec{p} \right| n \right\rangle\right|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_{n'} - \hbar cq}\, dq \ .\end{aligned}$$

Das Winkelintegral ergab wieder $8\pi/3$, wie gewohnt. Der letzte Ausdruck ist linear divergent, genau wie der Zusatzterm im Hamiltonian! Das läßt hoffen, daß sich da zwei Divergenzen zu etwas endlichem verrechnen lassen. Addiert man zu $\Delta\varepsilon_n^{(2)}$ die Störung erster Ordnung, die sich aus dem Renormierungsterm ergibt, so wird die gesamte Korrektur zu

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon_n &= \frac{2}{3\pi}\frac{\hbar e^2}{m^2c}\sum_{n'}\int\frac{q\left|\left\langle n' \left| \vec{p} \right| n \right\rangle\right|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_{n'} - \hbar cq}\, dq + \frac{2}{3\pi}\frac{e^2}{m^2c^2}\int\left\langle n \left| \vec{p}^{\,2} \right| n \right\rangle dq = \\ &= \frac{2}{3\pi}\frac{\hbar e^2}{m^2c}\sum_{n'}\int\left(\frac{\left|\left\langle n' \left| \vec{p} \right| n \right\rangle\right|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_{n'} - \hbar cq} + \frac{1}{\hbar cq}\left|\left\langle n' \left| \vec{p} \right| n \right\rangle\right|^2\right) q\, dq \ .\end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde die Vollständigkeitsrelation der $\left| n \right\rangle$ ausgenutzt, es gilt nämlich

$$\left\langle n \left| \vec{p}^{\,2} \right| n \right\rangle = \sum_{n'}\left\langle n \left| \vec{p} \right| n' \right\rangle\left\langle n' \left| \vec{p} \right| n \right\rangle = \sum_{n'}\left|\left\langle n' \left| \vec{p} \right| n \right\rangle\right|^2 \ .$$

Mit anderen Worten, man hat eine **1** eingeschoben. Die Korrektur ist jetzt gleich

$$\Delta\varepsilon_n = \frac{2}{3\pi}\frac{\hbar e^2}{m^2c}\sum_{n'}\int\left|\left\langle n' \left| \vec{p} \right| n \right\rangle\right|^2\left(\frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_{n'} - \hbar cq} + \frac{1}{\hbar cq}\right) q\, dq \ .$$

Die Klammer kann man auf den Hauptnenner bringen:

$$\frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_{n'} - \hbar cq} + \frac{1}{\hbar cq} = \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_{n'}}{\hbar cq\,(\varepsilon_n - \varepsilon_{n'} - \hbar cq)}$$

Da im Integranden noch ein q steht, divergiert das Integral logarithmisch (der Integrand geht für große q mit q^{-1}), unser Trick hätte also *fast* funktioniert. In einer korrekten, relativistischen Behandlung ist diese Divergenz verschwunden, man hat dann im Integranden eine schneller abfallende Funktion. Allerdings kann man sich auch hier noch behelfen: Im Abschnitt (4.5) über die Zitterbewegung wurde bereits darauf hingewiesen, daß man das Elektron nur im Bereich seiner Compton-Wellenlänge $\Delta x = \hbar/mc$ lokalisieren kann, es erscheint "verschmiert". Unter Verwendung der Unschärferelation wird

$$\Delta p \approx \frac{\hbar mc}{2\hbar} \approx mc \ .$$

Wenn man annimmt, daß der Impuls des Photons im Zwischenzustand zumindest in der Größenordnung des Elektronen-Impulses liegt, kann man also davon ausgehen, daß keine Photonen emittiert werden, deren Energie mc^2 übersteigt. Deswegen schneidet man das Integral bei $q_{max} = mc/\hbar$ einfach ab.

Dann wird

$$\begin{aligned}
\Delta\varepsilon_n &= \frac{2}{3\pi}\frac{\hbar e^2}{m^2 c}\sum_{n'}\left|\left\langle n'\,\middle|\,\vec{p}\,\middle|\,n\right\rangle\right|^2 \int_0^{\frac{mc}{\hbar}} \frac{\varepsilon_n-\varepsilon_{n'}}{\hbar c\,(\varepsilon_n-\varepsilon_{n'}-\hbar c q)}\,dq = \\
&= \frac{2}{3\pi}\frac{e^2}{m^2c^2}\sum_{n'}\left|\left\langle n'\,\middle|\,\vec{p}\,\middle|\,n\right\rangle\right|^2 (\varepsilon_n-\varepsilon_{n'})\left(-\frac{1}{\hbar c}\right)\ln\left|\frac{\varepsilon_n-\varepsilon_{n'}-\hbar c\, mc/\hbar}{\varepsilon_n-\varepsilon_{n'}}\right| = \\
&= \frac{2}{3\pi}\frac{e^2}{\hbar m^2 c^3}\sum_{n'}\left|\left\langle n'\,\middle|\,\vec{p}\,\middle|\,n\right\rangle\right|^2 (\varepsilon_{n'}-\varepsilon_n)\ln\left|\frac{\varepsilon_n-\varepsilon_{n'}-mc^2}{\varepsilon_n-\varepsilon_{n'}}\right| \ .
\end{aligned}$$

Da der Logarithmus eine so langsam veränderliche Funktion ist, kann man sich in seinem Argument mit Näherungen austoben. Der Zähler im Argument des ln wird durch mc^2 angenähert, und der Nenner durch seinen Mittelwert über alle betrachteten Zwischenzustände ersetzt (immerhin ist der Zähler von der Größenordnung 500 keV, d. h. der ln ändert sich nur schwach, wenn der Nenner variiert). Der Mittelwert sei mit $\langle\varepsilon_n-\varepsilon_{n'}\rangle$ bezeichnet (man kann ihn numerisch berechnen). Der Logarithmus hängt dann nicht mehr von n' ab und kann vor die Summe gezogen werden. Dann ergibt sich für die Energiekorrektur schließlich

$$\Delta\varepsilon_n = \frac{2}{3\pi}\frac{e^2}{\hbar m^2 c^3}\ln\left|\frac{mc^2}{\langle\varepsilon_{n'}-\varepsilon_n\rangle}\right|\sum_{n'}(\varepsilon_{n'}-\varepsilon_n)\left|\left\langle n'\,\middle|\,\vec{p}\,\middle|\,n\right\rangle\right|^2 \ . \tag{5.120}$$

Die Summe formen wir weiter um:

$$\begin{aligned}
\sum_{n'}(\varepsilon_{n'}-\varepsilon_n)\left|\left\langle n'\,\middle|\,\vec{p}\,\middle|\,n\right\rangle\right|^2 &= \sum_{n'}(\varepsilon_{n'}-\varepsilon_n)\left\langle n\,\middle|\,\vec{p}\,\middle|\,n\right\rangle\left\langle n'\,\middle|\,\vec{p}\,\middle|\,n\right\rangle = \\
&= \sum_{n'}\left(\left\langle n\,\middle|\,\vec{p}\,\middle|\,n'\right\rangle\left\langle n'\,\middle|\,H_0\vec{p}\,\middle|\,n\right\rangle - \left\langle n\,\middle|\,\vec{p}\,\middle|\,n'\right\rangle\left\langle n'\,\middle|\,\vec{p}H_0\,\middle|\,n\right\rangle\right) = \\
&= \left\langle n\,\middle|\,\vec{p}\,[H_0,\vec{p}\,]\,\middle|\,n\right\rangle
\end{aligned}$$

Der Kommutator ist

$$[H_0,\vec{p}\,] = V\vec{p}-\vec{p}V = i\hbar\left(\vec{\nabla}V\right) \ ,$$

und somit wird, wenn $\{\psi_n(\vec{r})\}$ das Wasserstoff-VONS darstellt,

$$\begin{aligned}
\left\langle n\,\middle|\,\vec{p}\,[H_0,\vec{p}\,]\,\middle|\,n\right\rangle &= i\hbar\left\langle n\,\middle|\,\vec{p}\cdot\left(\vec{\nabla}V\right)\,\middle|\,n\right\rangle = i\hbar\frac{\hbar}{i}\int\psi_n^*\vec{\nabla}\left(\left(\vec{\nabla}V\right)\psi_n\right)d^3r = \\
&= \hbar^2\int\psi_n^*\,(\Delta V)\,\psi_n\,d^3r + \hbar^2\int\psi_n^*\left(\vec{\nabla}V\right)\left(\vec{\nabla}\psi_n\right)d^3r \ .
\end{aligned} \tag{5.121}$$

Andererseits ist aber durch partielle Integration

$$\hbar^2\int\psi_n^*\vec{\nabla}\left(\left(\vec{\nabla}V\right)\psi_n\right)d^3r = -\hbar^2\int\left(\vec{\nabla}\psi_n^*\right)\left(\vec{\nabla}V\right)\psi_n\,d^3r \ . \tag{5.122}$$

Das ist betragsmäßig gleich dem konjugiert Komplexen des letzten Termes in (5.121). Da aber $\Delta\varepsilon_n$ reell ist, ist es auch (5.122), d. h. die beiden Terme sind nicht nur konjugiert komplex, sondern gleich! Damit folgt

$$\left\langle n\,\middle|\,\vec{p}\,[H_0,\vec{p}\,]\,\middle|\,n\right\rangle = \frac{\hbar^2}{2}\left\langle n\,\middle|\,(\Delta V)\,\middle|\,n\right\rangle \ .$$

Da

$$\Delta V = \Delta\left(-\frac{Ze^2}{r}\right) = -\left(-4\pi Ze^2\delta(\vec{r})\right) = 4\pi Ze^2\delta(\vec{r})\,,$$

ist

$$\left\langle n \,\middle|\, \vec{p}\,\left[H_0,\vec{p}\right] \,\middle|\, n\right\rangle = 2\pi Ze^2\hbar^2\,|\psi_n(0)|^2$$

und schließlich

$$\Delta\varepsilon_n = \frac{4}{3}\frac{Ze^4\hbar}{m^2c^3}\ln\left|\frac{mc^2}{\langle\varepsilon_{n'}-\varepsilon_n\rangle}\right|\,|\psi_n(0)|^2 \quad . \tag{5.123}$$

Das ist die Lamb-Verschiebung. Der Index n beinhaltet hier alle guten Quantenzahlen des H-Atoms. Wie man sieht, geht in die Energiekorrektur die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte am Ursprung ein. Diese ist aber nur bei s-Zuständen, also im Fall $l = 0$, von Null verschieden. Das bedeutet, daß z. B. auf der L-Schale des H-Atoms das $2^2s_{1/2}$-Niveau gegenüber dem $2^2p_{1/2}$-Niveau nach oben verschoben ist, so wie in Abb. 4.2 rechts dargestellt. Die Verschiebung wurde experimentell zu

$$\Delta\varepsilon^{exp} \approx 2\pi\hbar\cdot 1058\,\mathrm{MHz}$$

bestimmt. Die Formel (5.123) liefert mit dem numerisch ermittelten Wert von $\langle\varepsilon_{n'}-\varepsilon_n\rangle \approx 17.8\,\mathrm{Ry}$:

$$\Delta\varepsilon^{theo} \approx 2\pi\hbar\cdot 1040\,\mathrm{MHz}\ .$$

Im Rahmen der gemachten Näherungen (von denen einige recht zweifelhaft bleiben) ist diese Übereinstimmung geradezu unglaublich. Eine korrekte relativistische Rechnung, die ohne Abschneideparameter auskommt, liefert eine noch bessere Voraussage.

5.5 Relativistische Quantenfeldtheorie

In diesem Abschnitt soll eine Lorentz-kovariante, kanonische Quantisierungsprozedur vorgestellt werden. Mit ihrer Hilfe kann z. B. das Lichtfeld in kovarianter Weise quantisiert werden (die bei der bisher gezeigten Methode angewandte Coulomb-Eichung ist nicht kovariant). Ihr Anwendungsgebiet ist aber viel größer. Als Beispiel werden wir das Mesonenfeld quantisieren, d. h. eine zweite Quantisierung für die Klein-Gordon-Gleichung entwickeln. Ausführliche Informationen zu diesem Themenbereich finden sich in [18] und [13].

5.5.1 Grundlagen. Allgemeine kovariante Feldtheorie

In der Elektrodynamik und der klassischen Mechanik konnte man die Feld- bzw. Bewegungsgleichungen durch ein Variationsprinzip aus Lagrange-Dichten bzw. Lagrange-Funktionen ableiten. Das Problem war dort jeweils, die passende Lagrange-Funktion (oder -Dichte) zu einer bestimmten Bewegungs- bzw. Feldgleichung zu finden. Wir werden diese Methode jetzt auf die relativistische Quantentheorie verallgemeinern. Das bedeutet, es gilt Lagrange-Dichten für die Maxwell-Gleichungen, die Klein-Gordon- und die Dirac-Gleichung zu finden, so daß sich aus dem Hamiltonschen Variationsprinzip wieder genau diese Gleichungen ergeben. Mit Hilfe der kanonischen Ort-Impuls-Vertauschungsrelation ist es dann einfach, die entsprechende Feldtheorie zu quantisieren. Das kanonische Verfahren lautet also:

1. Man überlege/erzaubere/rate eine Lagrange-Dichte $\mathcal{L}$ in Abhängigkeit von einem Feld $\phi_k(x^\mu)$ und seinen Ableitungen $\partial_\mu\phi_k$,

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\phi_k\,,\partial_\mu\phi_k)\,, \tag{5.124}$$

so daß die Euler-Lagrange-Gleichungen,

$$\partial_\mu\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial[\partial_\mu\phi_k]} - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi_k} = 0\,, \tag{5.125}$$

wieder die Feldgleichungen für ϕ_k ergeben (beispielsweise die Klein-Gordon-Gleichung). Mit Hilfe der Symmetrie-Eigenschaften von $\mathcal{L}$ kann man sehr einfach Erhaltungssätze ableiten (Noether-Theorem).

2. Für Bosonen berechne man aus $\mathcal{L}$ die kanonisch konjugierten Orts- und Impulsvariablen ϕ und π und unterwerfe diese den kanonischen Ort-Impuls-Vertauschungsrelationen. An dieser Stelle wird die Feldtheorie quantisiert. Das klassiche Feld ϕ wird zum Operator (wie bei der zweiten Quantisierung der SG auf andere Weise gezeigt). Entwickelt man die allgemeine Lösung der Feldgleichung nach ebenen Wellen, so folgen aus den kanonischen Vertauschungsrelationen die Kommutator-Relationen für die Entwicklungskoeffizienten. Man bekommt also Kletter-Operatoren und ist vom Wellenbild ins Teilchenbild gewechselt.

3. Für Fermionen gibt es keine kanonische Ort-Impuls-Vertauschungsrelation. Hier postuliert man direkt für die Entwicklungskoeffizienten der ebenen Wellenlösungen die fermionischen *Antikommutator-Relationen.*

Zunächst soll die Quantisierungsprozedur nicht interessieren, wir untersuchen nur klassische Feldtheorien. Die Gleichungen (5.125) bekommt man aus dem Hamiltonschen Wirkungsprinzip: Die Variation der Wirkung,

$$\begin{aligned}
\delta S &= \delta \int_{t_0}^{t} L(\phi_k, \partial_\mu \phi_k)\, dt = \delta \int_{t_0}^{t}\int \mathcal{L}(\phi_k, \partial_\mu \phi_k)\, d^3r dt = \\
&= \int_{t_0}^{t}\int \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_k} \delta\phi_k + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial[\partial_\mu \phi_k]} \delta[\partial_\mu \phi_k] \right) d^3r dt = \\
&\overset{p.I.}{=} \int_{t_0}^{t}\int \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_k} - \partial_\mu \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial[\partial_\mu \phi_k]} \right) \delta\phi_k\, d^3r dt \overset{!}{=} 0 \,,
\end{aligned}$$

muß $\forall\, \delta\phi_k$ verschwinden. In dieser Rechnung und ab jetzt immer wird über einen doppelt vorkommenden Index (hier k) summiert, wenn er Feldkomponenten kennzeichnet.

Das fundamentale *Noether-Theorem* besagt, daß zu jeder kontinuierlichen Symmetrietransformation, die die Lagrange-Dichte invariant läßt (d. h. forminvariant bzgl. ihrer Abhängigkeit vom Feld und seinen Ableitungen), eine Kontinuitätsgleichung für eine gewisse Stromdichte j^μ existiert. So eine Symmetrietransformation kann beispielsweise eine Transformation der Raumzeit-Koordinaten sein:

$$x'^\mu = x^\mu + \delta x^\mu \tag{5.126}$$

Es genügt, sich auf inifinitesimale Transformationen zu beschränken, da man jede endliche Trafo sukzessive aus diesen aufbauen kann. Aus der Änderung der Koordinaten nach (5.126) muß sich zwingend auch eine Änderung für das Feld ergeben:

$$\phi'_k(x') = \phi_k(x) + \delta\phi_k(x) \tag{5.127}$$

Das Argument x bezeichnet dabei das 4-Tupel aus den Raumzeit-Koordinaten. Die Feldänderung beinhaltet sowohl die reine Änderung aufgrund der Koordinatentrafo als auch jede *Formänderung,* die sich durch den Übergang in ein neues Koordiatensystem ergeben mag (vgl. die Transformation der Felder in der E-Dynamik beim Übergang in ein anderes Inertialsystem).[7] Bleibt $\mathcal{L}$ unter dieser Trafo forminvariant, so kann man zeigen (siehe [13, Kap. 2]), daß die Kontinuitätsgleichung

$$\partial_\mu j^\mu = 0 \tag{5.128}$$

mit

$$j^\mu = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial[\partial_\mu \phi_k]} \delta\phi_k - \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial[\partial_\mu \phi_k]} \partial^\nu \phi_k - g^{\mu\nu} \mathcal{L} \right) \delta x_\nu$$

erfüllt ist. Aus der Kontinuitätsgleichung (5.128) folgt ein universeller Erhaltungssatz. Bildet man nämlich das Volumenintegral von $\partial_\mu j^\mu = \partial_0 j^0 + \vec{\nabla}\vec{j}$ über ein großes Volumen V, so ergibt sich

$$0 = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\int_V j^0\, d^3r + \int_V \vec{\nabla}\vec{j}\, d^3r = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\int_V j^0\, d^3r + \underbrace{\oint_{\partial V} \vec{j}\, d\vec{F}}_{=0} = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\int_V j^0\, d^3r \ .$$

[7] Es gibt auch Transformationen des Feldes *allein,* die nicht mit einer Koordinaten-Trafo verbunden sind. Siehe dazu den Abschnitt weiter unten über innere Symmetrien.

$$V \to \infty \quad \Rightarrow \quad \int j^0 \, d^3r = \text{const.} \tag{5.129}$$

Das Oberflächenintegral kann zu 0 gemacht werden, da $\vec{j}$ im Unendlichen genügend schnell abfallen soll. Das Volumenintegral über j^0 ist also eine Erhaltungsgröße.

Räumliche und zeitliche Verschiebungen

Als Beispiel betrachten wir die Koordinaten-Transformation

$$x'^\mu = x^\mu + \varepsilon^\mu \quad \Rightarrow \quad \delta x^\mu = \varepsilon^\mu \ .$$

Bei einer reinen Verschiebung ändert sich die Form eines Feldes nicht, also ist

$$\phi'_k(x') = \phi_k(x) \quad \Rightarrow \quad \delta\phi_k = 0 \ .$$

Dann ist also

$$j^\mu = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial[\partial_\mu \phi_k]} \partial^\nu \phi_k \varepsilon_\nu + \mathcal{L} g^{\mu\nu} \varepsilon_\nu = \varepsilon_\nu \left[g^{\mu\nu} \mathcal{L} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial[\partial_\mu \phi_k]} \partial^\nu \phi_k \varepsilon_\nu \right] \ .$$

Die Kontinuitätsgleichung (5.128) lautet damit

$$\partial_\mu \tilde{\Theta}^{\mu\nu} = 0 \, ,$$

mit

$$\tilde{\Theta}^{\mu\nu} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial[\partial_\mu \phi_k]} \partial^\nu \phi_k - g^{\mu\nu} \mathcal{L} \ . \tag{5.130}$$

Das ist der schon aus der Elektrodynamik bekannte *kanonische Energie-Impuls-Tensor.* Er kann durch eine Eichung

$$\Theta^{\mu\nu} = \tilde{\Theta}^{\mu\nu} + \partial_\lambda \Lambda^{\lambda\mu\nu}$$

unter der Bedingung

$$\Lambda^{\lambda\mu\nu} = -\Lambda^{\mu\lambda\nu}$$

zu einem symmetrischen Tensor gemacht werden (falls er es nicht schon ist). Im Fall der elektromagnetischen Feldtheorie im Vakuum ist das Feld gleich A_μ, und es wird mit

$$\mathcal{L} = -\frac{1}{16\pi} F_{\mu\nu} F^{\mu\nu}$$

der symmetrisierte kanonische Energie-Impuls-Tensor zu

$$\Theta^{\mu\nu} = \frac{1}{4\pi} g_{\lambda\rho} F^{\mu\rho} F^{\lambda\nu} + \frac{1}{16\pi} g^{\mu\nu} F_{\lambda\rho} F^{\lambda\rho} \ .$$

Wie ebenfalls schon in der E-Dynamik gezeigt, stellt sich dieser Tensor in Matrixform so dar:

$$(\Theta^{\mu\nu}) = \left(\begin{array}{c|c} \text{Energie-dichte} & \text{Impulsdichte} \\ \hline \vdots & \begin{array}{c}\text{Maxwellscher} \\ \text{Spannungstensor}\end{array} \end{array} \right)$$

Diese Form gilt aber nicht nur für die Elektrodynamik — wir sind ja von einer *allgemeinen* Lagrange-Dichte ausgegangen. Da der Energie-Impuls-Tensor von zweiter Stufe ist, gibt es insgesamt vier Erhaltungsgrößen, nämlich die Komponenten von $\Theta^{0\nu}$. Das bedeutet, daß die Volumenintegrale über die Energiedichte Θ^{00} und die einzelnen Komponenten der Impulsdichte Θ^{0j} Erhaltungsgrößen sind:

$$p^\nu = \left(\frac{E}{c}, \vec{p} \right) = \frac{1}{c} \int \Theta^{0\nu} \, d^3r = \text{const.} \tag{5.131}$$

Ist also die Lagrange-Dichte invariant gegen infinitesimale, konstante Verschiebungen der Raumzeit-Koordinaten, so folgt der *Energie- und Impulssatz.* Setzt man $\Theta^{0\nu}$ in (5.131) ein, so ergibt sich

$$p^\nu = \frac{1}{c} \int \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial[\partial_0 \phi_k]} \partial^\nu \phi_k - g^{0\nu} \mathcal{L} \right) d^3r \ . \tag{5.132}$$

Das bedeutet für

$$p^0 = \frac{1}{c}\int (\pi_k \dot{\phi}_k - \mathcal{L})\, d^3r = \frac{E}{c} \tag{5.133}$$

mit dem *kanonisch konjugierten Feld*

$$\pi_k := \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\phi}_k} \ .$$

Außerdem gilt

$$p^j = \int \pi_k \partial^j \phi_k \, d^3r = \int \pi_k \phi_{k,}{}^{j} \, d^3r \ . \tag{5.134}$$

In der letzten Gleichung wurde die Kurzschreibweise

$$\partial^j \phi_k =: \phi_{k,}{}^{j}$$

eingeführt. Der Integrand von (5.133) heißt *Hamilton-Dichte.* Hamilton-Dichte und kanonisch konjugiertes Feld werden später im Rahmen der Quantisierungsprozedur noch einmal aufgegriffen.

Translationen in Raum und Zeit sind natürlich nicht die einzigen möglichen Koordinatentransformationen, unter denen die Lagrange-Dichte invariant sein kann. Durch die Betrachtung von Lorentz-Boosts und Drehungen (die zusammen mit den behandelten Verschiebungen die *Poincaré-Gruppe* bilden), findet man zu Erhaltungssätzen für den Drehimpuls (siehe [13] und [18]).

Innere Symmetrien. Eichtransformationen erster und zweiter Art

Bisher wurden nur Symmetrien unter raumzeitlichen Transformationen betrachtet. Hat das Feld ϕ_k aber mehrere Komponenten (ist also der Index k wirklich vorhanden, beispielsweise bei einem komplexen Feld, das durch zwei reelle Felder dargestellt werden kann), so gibt es Symmetrien der Lagrange-Dichte unter *reinen Feldtransformationen,* für die $\delta x^\mu = 0$ ist. Es ist dann ganz allgemein

$$\phi'_k(x) = \phi_k(x) + i\varepsilon \sum_k \lambda_{jk} \phi_k(x) \ . \tag{5.135}$$

Der diagonale Anteil der Matrix λ dreht unter Umständen die Phase der Feldkomponenten, die außerdiagonalen Anteile bewerkstelligen eine Vermischung derselben untereinander. Wir behandeln als Beispiel zunächst eine *globale Phasentransformation* für ein komplexes Skalarfeld:

$$\phi' = e^{-iq\vartheta}\phi \tag{5.136}$$

Eine solche Phasentransformation, die die Phase des Feldes an jedem Raumzeit-Punkt um den gleichen Winkel dreht, heißt *globale Eichtransformation* oder *Eichtransformation erster Art.* Da $\mathcal{L}$ reell ist, können dort nur Ausdrücke vorkommen, die zu $\phi^*\phi$ oder $(\partial_\mu \phi^*)(\partial^\mu \phi)$ proportional sind, also haben Feldtheorien für komplexe Felder immer die Invarianzeigenschaft unter globalen Eichtransformationen. Das gilt zum Beispiel für die Klein-Gordon-Feldtheorie, siehe später.

Die infinitesimale Form von (5.136) lautet, wenn man den endlichen Winkel ϑ durch die kleine Größe ε ersetzt, in Übereinstimmung mit (5.135)

$$\begin{aligned} \phi' &= \phi + iq\varepsilon\phi \\ \phi'^* &= \phi^* - iq\varepsilon\phi^* \end{aligned} \ ,$$

so daß

$$\delta\phi = iq\varepsilon\phi \quad \text{und} \quad \delta\phi^* = -iq\varepsilon\phi^*$$

wird. Man betrachtet ϕ und ϕ^* als unabhängig, also ist wegen $\delta x = 0$ die Stromdichte gleich

$$j^\mu = iq\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial[\partial_\mu \phi]}\phi - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial[\partial_\mu \phi^*]}\phi^*\right) \ . \tag{5.137}$$

Die Erhaltungsgröße (5.129) lautet in diesem speziellen Fall

$$\int j^0 \, d^3r = iq \int \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial[\partial_0 \phi]}\phi - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial[\partial_0 \phi^*]}\phi^*\right) d^3r =: Q \tag{5.138}$$

und wird *Gesamtladung* genannt. Je nach der Feldtheorie, die man zugrunde legt, kann dann q elektrische Ladung, Hypercharge, Baryonenzahl, Strangeness oder Charm sein (in zweiter Quantisierung kann man zeigen, daß jeder Feldoperator $\psi^\dagger$ den Eigenwert des Operators Q bezüglich des Fock-Raum-Zustandes um q erhöht [18, Kap. 2]). Jetzt wird auch klar, was der Erhaltungssatz (4.7) für die Klein-Gordon-Gleichung genau bedeutete: Die Gesamtladung ist erhalten!

Für die Schrödinger-Gleichung (die natürlich keine kovariante Feldtheorie beschreibt, was aber hier ohne Belang ist) lautet die Lagrange-Dichte

$$\mathcal{L}_S(\phi, \partial_\mu\phi) = i\hbar\frac{\partial\phi}{\partial t}\phi^* - \frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}\phi^*\vec{\nabla}\phi - V\phi^*\phi \ . \tag{5.139}$$

Mit diesem $\mathcal{L}$ ist die Ladungsdichte laut (5.137) gleich

$$j^0 = -qc\hbar\,\phi^*\phi \,,$$

was zu der Annahme

$$q = \frac{e}{\hbar c}$$

verleitet.

Im Gegensatz zur globalen Phasentransformation kann man die Feldphase auch *lokal* drehen, d. h.

$$\phi' = e^{-iq\vartheta(x)}\,\phi \ . \tag{5.140}$$

Dies bezeichnet man als *lokale Eichtransformation* oder *Eichtransformation zweiter Art.* Fordert man die Symmetrie der Feldtheorie unter dieser Trafo, dann hat man das Problem, daß zwar $\phi^*\phi$, nicht aber $\partial_\mu\phi^*\partial^\mu\phi$ invariant ist. Grund:

$$\partial_\mu\phi' = e^{-iq\vartheta(x)}\partial_\mu\phi - iqe^{-iq\vartheta(x)}\phi\,\partial_\mu\vartheta$$

Der letzte Term stört also. Um die Symmetrie zu retten, führt man ein sogenanntes *Eichfeld* A_μ ein, und zwar durch eine Umdefinition des Vierergradienten:

$$\partial_\mu\phi \quad\longrightarrow\quad \left(\partial_\mu + iq\tilde{A}_\mu\right)\phi =: \tilde{\mathcal{D}}_\mu\phi =: \phi_{;\mu} \tag{5.141}$$

Warum man hier $\tilde{A}_\mu$ statt A_μ schreibt, wird gleich klar werden. Den Operator $\mathcal{D}_\mu$ nennt man *kovariante* oder *eichinvariante Ableitung*. Die Forderung an diesen neuen Operator kann so formuliert werden:

$$\tilde{\mathcal{D}}_\mu\phi' \stackrel{!}{=} e^{-iq\vartheta(x)}\mathcal{D}_\mu\phi$$

Oder ausgeschrieben:

$$\left(\partial_\mu + iq\tilde{A}_\mu\right)\left(e^{-iq\vartheta(x)}\phi\right) \stackrel{!}{=} e^{-iq\vartheta(x)}\left(\partial_\mu + iqA_\mu\right)\phi \tag{5.142}$$

Welche Beziehung muß zwischen den Feldern $\tilde{A}_\mu$ und A_μ gelten? Dazu berechnet man

$$\begin{aligned}\left(\partial_\mu + iq\tilde{A}_\mu\right)\phi' &= e^{-iq\vartheta(x)}\partial_\mu\phi - iq\left(\partial_\mu\vartheta(x)\right)e^{-iq\vartheta(x)}\phi + iq\tilde{A}_\mu e^{-iq\vartheta(x)}\phi = \\ &= e^{-iq\vartheta(x)}\Big[\partial_\mu \underbrace{- iq\partial_\mu\vartheta(x) + iq\tilde{A}_\mu}_{=iqA_\mu}\Big]\phi \ .\end{aligned}$$

Nun ist klar, daß

$$A_\mu = \tilde{A}_\mu - \partial_\mu\vartheta(x) \tag{5.143}$$

sein muß. Eine Eichtransformation zweiter Art ist also mit einer Umeichung des Eichfeldes A_μ verbunden: Es wird ein Gradientenfeld addiert. Die Forderung nach der Invarianz einer Feldtheorie unter der lokalen Phasentransformation führt also automatisch auf eine Kopplung an ein Eichfeld A_μ. Im Fall der Theorien für geladene Spin-0-Bosonen (Klein-Gordon, komplex) und Spin-$\frac{1}{2}$-Fermionen (Dirac) identifiziert man A_μ als das elektromagnetische Feld.

Als Beispiel betrachten wir wieder die Schrödinger-Gleichung. Das Eichfeld wird durch

$$p_j = i\hbar\partial_j \quad\longrightarrow\quad i\hbar\left(\partial_j + iqA_j\right) = p_j - \hbar qA_j$$

und

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t} = i\hbar c\partial_0 \quad \longrightarrow \quad i\hbar c\,(\partial_0 + iqA_0) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - \hbar c q A_0$$

eingeführt (hier erkennt man am deutlichsten die Minimalsubstitution (4.68) wieder). Die SG lautet damit

$$\left[\frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \hbar q\vec{A}\right)^2 + (V + \hbar c q A_0)\right]\phi = i\hbar\frac{\partial\phi}{\partial t} \ .$$

Nennt man $A_0 = \varphi$ und beachtet

$$q = \frac{e}{\hbar c} \ ,$$

dann erhält man wieder das vertraute Ergebnis:

$$\left[\frac{1}{2m}\left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 + (V + e\varphi)\right]\phi = i\hbar\frac{\partial\phi}{\partial t} \tag{5.144}$$

5.5.2 Quantisierung von Bosonenfeldern

Im folgenden wird eine Methode zur Quantisierung einer klassischen Feldtheorie für Bosonen vorgestellt (wie bereits in der Einleitung zu Abschnitt 5.5 erwähnt, verlangt die Quantisierung von Fermionenfeldern eine andere Vorgehensweise). Der üblichen Konvention in der QFT folgend, verwenden wir ab jetzt *natürliche Einheiten,* d. h.

$$\hbar = c = 1 \ .$$

Wenn man dann wirklich numerische Berechnungen durchführen will, muß man nur im Endergebnis die Einheiten richtigstellen, d. h. mit einem geeigneten Produkt aus $\hbar$ und c bzw. deren Kehrwerten multiplizieren, um die geforderte Einheit des Ergebnisses zu erreichen. Um in der Maxwell-Theorie den allgegenwärtigen Faktoren 4π zu entgehen, sollen dort ab jetzt *rationalisierte Lorentz-Heaviside-Einheiten* gelten, in denen die Maxwell-Gleichungen

$$\partial_\mu F^{\mu\nu} = j^\nu \qquad\qquad \partial_\mu \mathcal{F}^{\mu\nu} = 0 \tag{5.145}$$

lauten. Dabei sind

$$F^{\mu\nu} = \partial^\mu A^\nu - \partial^\nu A^\mu \quad \text{und} \quad \mathcal{F}^{\mu\nu} = \frac{1}{2}\varepsilon^{\mu\nu\lambda\rho}F_{\lambda\rho}$$

der *antisymmetrische* und der *duale Feldstärketensor.*

Die Lagrange-Dichten und die Feldgleichungen für die verschiedenen uns bisher bekannten Feldtheorien lauten in den neuen Einheiten folgendermaßen:

Theorie	Lagrange-Dichte	Feldgleichung(en)
Schrödinger (nicht kov.)	$\mathcal{L}_S = i\dot{\phi}\phi^* - \frac{1}{2m}(\vec{\nabla}\phi^*)(\vec{\nabla}\phi) - V\phi^*\phi$	$\left(-\frac{1}{2m}\Delta + V\right)\phi = i\dot{\phi}$
Klein-Gordon	$\mathcal{L}_K = (\partial^\mu\phi^*)(\partial_\mu\phi) - m^2\phi^*\phi$	$\left(\Box + m^2\right)\phi = 0$
Dirac (Fermionen!)	$\mathcal{L}_D = \bar{\phi}\left(i\gamma^\mu\partial_\mu - m\right)\phi$	$\left(\not{p} - m\right)\phi = 0$
Maxwell, Lorentz-Eichung	$\mathcal{L}_M = -\frac{1}{4}F_{\mu\nu}F^{\mu\nu} - j_\mu A^\mu$	$\partial_\mu F^{\mu\nu} = j^\nu$

(5.146)

Die Dirac-Theorie gilt zwar für Fermionen, die Lagrange-Dichte ist aber der Vollständigkeit halber angegeben. Die Quantisierung einer bosonischen Feldtheorie geschieht nun über die schon am Anfang des Kapitels beschriebene Analogie zwischen Poisson-Klammer und Kommutator. In Anlehnung an die klassische Mechanik führt man zunächst das zu ϕ_k *kanonisch konjugierte Feld* π_k ein:

$$\pi_k := \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{\phi}_k} \tag{5.147}$$

Die *Quantisierung* besteht nun darin, ϕ und π als Operatoren aufzufassen und Kommutator-Relationen zu postulieren:[8]

$$\left[\phi_k(\vec{r},t), \pi_l(\vec{r}\,',t)\right] = i\,\delta_{kl}\delta(\vec{r} - \vec{r}\,') \qquad\qquad \left[\phi_k(\vec{r},t), \phi_l(\vec{r}\,',t)\right] = \left[\pi_k(\vec{r},t), \pi_l(\vec{r}\,',t)\right] = 0 \tag{5.148}$$

[8] Bei der Maxwell-Theorie gibt es hier Probleme, da wegen der Eichfreiheiten nicht gleich klar ist, was die unabhängigen Variablen des Feldes sind. Siehe auch [13] und [18].

Das sind die *gleichzeitigen Vertauschungsrelationen für Felder.* Entwickelt man die Lösungen der Feldgleichung nach ebenen Wellen, so folgen aus (5.148) automatisch die bosonischen Vertauschungsregeln für die Kletter-Operatoren. Im nächsten Abschnitt wird dies anhand des Klein-Gordon-Feldes gezeigt.

Die *Hamilton-Dichte* geht ebenfalls wie in der Mechanik aus $\mathcal{L}$ durch eine *Legendre-Transformation* hervor: Hierbei wird $\mathcal{L}$ von den Variablen ϕ_k und $\partial_\mu\phi_k$ auf die neuen Variablen ϕ_k und π_k umgeschrieben, und zwar *ohne Informationsverlust.* Die Hamilton-Dichte $\mathcal{H}$ macht also die gleichen Aussagen über das System wie $\mathcal{L}$ und ist definiert zu

$$\mathcal{H} := \pi_k\dot{\phi}_k - \mathcal{L} \qquad \text{(Summation über } k\text{)} \ . \tag{5.149}$$

Die Lagrange- und Hamilton-Funktionen (die jetzt ja Operatoren sind) erhält man wieder durch Integration der entsprechenden Dichten über den gesamten Raum:

$$L = \int d^3r\,\mathcal{L}(\phi_k,\partial_\mu\phi_k) \tag{5.150}$$

$$\begin{aligned} H &= \int d^3r\,\mathcal{H}(\phi_k,\pi_k) = \\ &= \int d^3r\,\left(\pi_k\dot{\phi}_k - \mathcal{L}\right) \end{aligned} \tag{5.151}$$

Der letzte Ausdruck ist schon aus (5.133) bekannt. Um zu zeigen, daß die Definition der Hamilton-Dichte sinnvoll ist, nehmen wir die Lagrange-Dichte für das Schrödinger-Feld aus (5.146) und berechnen den Hamiltonian in Abhängigkeit von den Feldoperatoren:

$$\begin{aligned} H &= \int d^3r\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{\phi}}\dot{\phi} - \mathcal{L}\right) = \\ &= \int d^3r\left(i\hbar\phi^*\dot{\phi} - i\hbar\phi^*\dot{\phi} + \frac{1}{2m}\left(\vec{\nabla}\phi^*\right)\left(\vec{\nabla}\phi\right) + V\phi^*\phi\right) = \\ &\overset{p.I.}{=} \int d^3r\phi^*\left(-\frac{1}{2m}\Delta + V\right)\phi \end{aligned}$$

Das ist genau der schon in Abschnitt 5.2 in Gleichung (5.77) eingeführte Hamilton-Operator in zweiter Quantisierung.

Wenn die Felder zu Operatoren werden, muß auch der Ausdruck für den Impuls (5.134) in einem neuen Licht gesehen werden. Zunächst ist im Spezialfall der Schrödinger-Lagrange-Dichte

$$p^j = \int d^3r\phi^*(i\partial^j)\phi \ ,$$

was im Rahmen der zweiten Quantisierung der SG ebenfalls plausibel ist. Die Frage ist nun, wie sich der Operator p^j im allgemeinen Fall bei Vertauschung mit den Feldoperatoren verhält. Es gilt

$$i\left[p^j,\phi_k\right] = \phi_k{}^{,j} \qquad \text{und} \qquad i\left[p^j,\pi_k\right] = \pi_k{}^{,j} \ . \tag{5.152}$$

Zum Beweis verwendet man (5.148). Es ist

$$\begin{aligned} \left[p^j,\phi_k\right] &= \int d^3r'\left(\pi_l(\vec{r}',t)\,\phi_l{}^{,j}(\vec{r}',t)\,\phi_k(\vec{r},t) - \phi_k(\vec{r},t)\,\pi_l(\vec{r}',t)\,\phi_l{}^{,j}(\vec{r}',t)\right) = \\ &\overset{(5.148)}{=} \int d^3r'\left(\pi_l(\vec{r}',t)\,\phi_k(\vec{r},t)\,\phi_l{}^{,j}(\vec{r}',t) - \phi_k(\vec{r},t)\,\pi_l(\vec{r}',t)\,\phi_l{}^{,j}(\vec{r}',t)\right) = \\ &= \int d^3r'\left(-i\delta_{kl}\delta(\vec{r}-\vec{r}')\right)\phi_l{}^{,j}(\vec{r}',t) = \\ &= -i\phi_k{}^{,j} \ . \end{aligned}$$

Der andere Kommutator in (5.152) folgt auf ähnliche Weise.

5.5.3 Quantisierung des Klein-Gordon-Feldes

Nun soll das reelle, also nicht ladungsbehaftete Klein-Gordon-Feld quantisiert werden. Es gehorcht der Bewegungsgleichung

$$\left(\Box + m^2\right)\phi = 0 \ , \tag{5.153}$$

und die Lagrange-Dichte lautet für den Spezialfall des reellen Feldes

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}\left((\partial^\mu\phi)(\partial_\mu\phi) - m^2\phi^2\right) \quad . \tag{5.154}$$

Damit ist das kanonisch konjugierte Feld gleich

$$\pi = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{\phi}} = \dot{\phi}\,, \tag{5.155}$$

und die Hamilton-Dichte wird zu

$$\mathcal{H} = \pi\dot{\phi} - \mathcal{L} = \frac{1}{2}\left(\pi^2 + (\vec{\nabla}\phi)^2 + m^2\phi^2\right) \quad . \tag{5.156}$$

Der Energie- und Impulssatz gilt dann für

$$p^\nu = \int \Theta^{0\nu} d^3r = \int d^3r \left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{\phi}}\partial^\nu\phi - g^{0\nu}\mathcal{L}\right) d^3r\,, \tag{5.157}$$

womit für Impuls und Energie die Ausdrücke

$$p^j = \int d^3r\,\pi\phi_{,}{}^j \tag{5.158}$$

$$p^0 = \int d^3r\left(\pi^2 - \mathcal{L}\right) = \int d^3r\,\mathcal{H} = H \tag{5.159}$$

resultieren. Die gleichzeitigen Kommutator-Relationen für die Felder lauten

$$\left[\phi(\vec{r},t),\pi(\vec{r}\,',t)\right] = i\delta(\vec{r}-\vec{r}\,') \qquad \left[\phi(\vec{r},t),\phi(\vec{r}\,',t)\right] = \left[\pi(\vec{r},t),\pi(\vec{r}\,',t)\right] = 0 \quad . \tag{5.160}$$

Nun wird die allgemeine Lösung der Feldgleichung nach Normalmoden entwickelt (wir arbeiten wieder in einem Periodisierungsvolumen V):

$$\phi(\vec{r},t) = \phi^+ + \phi^- \,, \tag{5.161}$$

mit

$$\phi^+ = \sum_{\vec{k}} \frac{a_{\vec{k}} e^{-ikx}}{\sqrt{2V\omega_{\vec{k}}}} \tag{5.162}$$

$$\phi^- = \sum_{\vec{k}} \frac{a^\dagger_{\vec{k}} e^{ikx}}{\sqrt{2V\omega_{\vec{k}}}} \quad . \tag{5.163}$$

Es ist

$$\left(\phi^+\right)^\dagger = \phi^- \,,$$

und damit ist der Feldoperator ϕ *hermitesch.* Die Schreibweise "kx" in den Exponenten bedeutet ein invariantes Skalarprodukt:

$$kx := k^\mu x_\mu = -\vec{k}\vec{r} + \omega_{\vec{k}} t$$

Das impliziert die Dispersionsrelation für die Modenenergie

$$k^0 = \omega_{\vec{k}} = E_{\vec{k}} = \sqrt{m^2 + \vec{k}^2}\,, \tag{5.164}$$

die direkt durch Einsetzen der allgemeinen Lösung in die Wellengleichung folgt. In (5.164) erkennt man die relativistische Energie-Impuls-Beziehung wieder (es ist $\vec{k}^2 = \vec{p}^2$). Schreibt man die Entwicklung (5.161) mit zeitabhängigen Heisenberg-Operatoren $a_{\vec{k}}(t)$, dann kann man wie schon bei der Lichtfeldquantisierung die Analogie der Feldmoden zu harmonischen Oszillatoren herausarbeiten, wenn man den Ansatz in die Klein-Gordon-Gleichung einsetzt. Es ergibt sich

$$\ddot{a}_{\vec{k}}(t) + \underbrace{\left(m^2 + \vec{k}^2\right)}_{=\omega_{\vec{k}}^2} a_{\vec{k}}(t) = 0\,, \tag{5.165}$$

analog für $a^\dagger_{\vec{k}}$.

Aus (5.161) und (5.160) folgen dann die Kommutatorbeziehungen zwischen den Kletter-Operatoren:

$$\left[a_{\vec{k}}, a^\dagger_{\vec{k}'}\right] = \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \qquad \left[a_{\vec{k}}, a_{\vec{k}'}\right] = \left[a^\dagger_{\vec{k}}, a^\dagger_{\vec{k}'}\right] = 0 \tag{5.166}$$

Um das zu beweisen, muß man die Entwicklung (5.161) nach den Kletter-Operatoren auflösen. Wir zeigen zunächst, daß

$$a_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{2V\omega_{\vec{k}}}} \int d^3r e^{ikx} \left(i\dot{\phi} + \omega_{\vec{k}}\phi\right) \ . \tag{5.167}$$

Dazu multipliziert man

$$\phi = \sum_{\vec{k}'} \frac{1}{\sqrt{2V\omega_{\vec{k}'}}} \left(a_{\vec{k}'} e^{-ik'x} + a^\dagger_{\vec{k}'} e^{ik'x}\right)$$

mit e^{ikx} und integriert die resultierende Gleichung über dem Volumen V. Dann ergibt sich unter Verwendung von (5.14)

$$\int d^3r \phi\, e^{ikx} d^3x = \frac{V}{\sqrt{2V\omega_{\vec{k}}}} \left(a_{\vec{k}} + a^\dagger_{-\vec{k}}\right) \ .$$

Der Erzeuger in der Klammer stört, denn man will ja $a_{\vec{k}}$ nur durch das Feld ausdrücken. Deswegen greift man zu einem Trick: Man berechnet

$$\begin{aligned} \frac{i}{\omega_{\vec{k}}}\dot{\phi} &= \frac{i}{\omega_{\vec{k}}} \sum_{\vec{k}'} \frac{1}{\sqrt{2V\omega_{\vec{k}'}}} \left(-i\omega_{\vec{k}'} a_{\vec{k}'} e^{-ik'x} + i\omega_{\vec{k}'} a^\dagger_{\vec{k}'} e^{ik'x}\right) = \\ &= \frac{1}{\omega_{\vec{k}}} \sum_{\vec{k}'} \frac{1}{\sqrt{2V\omega_{\vec{k}'}}} \left(\omega_{\vec{k}'} a_{\vec{k}'} e^{-ik'x} - \omega_{\vec{k}'} a^\dagger_{\vec{k}'} e^{ik'x}\right) , \end{aligned}$$

und sieht, daß

$$\psi := \phi + \frac{i}{\omega_{\vec{k}}}\dot{\phi}$$

das Feld ist, aus dem man $a_{\vec{k}}$ gewinnen kann:

$$\int d^3r \psi e^{ikx} = \frac{2V a_{\vec{k}}}{\sqrt{2V\omega_{\vec{k}}}}$$

Somit folgt

$$a_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{2V\omega_{\vec{k}}}} \int d^3r e^{ikx} \left(\omega_{\vec{k}}\phi + i\dot{\phi}\right) \tag{5.168}$$

$$a^\dagger_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{2V\omega_{\vec{k}}}} \int d^3r e^{-ikx} \left(\omega_{\vec{k}}\phi - i\dot{\phi}\right) \ , \tag{5.169}$$

was zu zeigen war. Nun kann man den Kommutator hinschreiben:

$$\left[a_{\vec{k}}, a^\dagger_{\vec{k}'}\right] = \frac{1}{2V\sqrt{\omega_{\vec{k}}\omega_{\vec{k}'}}} \int d^3r \int d^3r' e^{-i\vec{k}\vec{r}} e^{i\vec{k}'\vec{r}'} \underbrace{\left[\omega_{\vec{k}}\phi(\vec{r},t) + i\dot{\phi}(\vec{r},t), \omega_{\vec{k}'}\phi(\vec{r}',t) - i\dot{\phi}(\vec{r}',t)\right]}_{=:A}$$

Der Kommutator A ist mit (5.160) berechenbar:

$$\begin{aligned} A &= \omega_{\vec{k}}\omega_{\vec{k}'} \underbrace{\left[\phi(\vec{r},t), \phi(\vec{r}',t)\right]}_{=0} - i\omega_{\vec{k}} \left[\phi(\vec{r},t), \dot{\phi}(\vec{r}',t)\right] + i\omega_{\vec{k}'} \left[\dot{\phi}(\vec{r},t), \phi(\vec{r}',t)\right] + \underbrace{\left[\dot{\phi}(\vec{r},t), \dot{\phi}(\vec{r}',t)\right]}_{=0} = \\ &= \omega_{\vec{k}}\delta(\vec{r}-\vec{r}') + \omega_{\vec{k}'}\delta(\vec{r}-\vec{r}') = \\ &= \left(\omega_{\vec{k}} + \omega_{\vec{k}'}\right)\delta(\vec{r}-\vec{r}') \ . \end{aligned}$$

Schließlich ist also

$$\begin{aligned} \left[a_{\vec{k}}, a^\dagger_{\vec{k}'}\right] &= \frac{1}{2V\sqrt{\omega_{\vec{k}}\omega_{\vec{k}'}}} \int d^3r e^{i\vec{r}(\vec{k}-\vec{k}')} \left(\omega_{\vec{k}} + \omega_{\vec{k}'}\right) = \\ &\overset{(5.14)}{=} \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \ , \end{aligned}$$

was wir ursprünglich zeigen wollten.

Die nächste Aufgabe besteht in der Berechnung des Hamiltonian in Abhängigkeit von den Kletter-Operatoren. Es gilt

$$H = \frac{1}{2}\int d^3r \left(\pi^2 + (\vec{\nabla}\phi)^2 + m^2\phi^2\right) \quad .$$

Mit dem Ansatz (5.161) ist

$$\pi = -i\sum_{\vec{k}} \sqrt{\frac{\omega_{\vec{k}}}{2V}} \left(a_{\vec{k}}(t)\, e^{i\vec{k}\vec{r}} - a^\dagger_{\vec{k}}(t)\, e^{-i\vec{k}\vec{r}}\right) \quad .$$

Im weiteren wird die Zeitabhängigkeit der Kletter-Operatoren weggelassen, sie fällt im Ergebnis sowieso weg. Weiterhin ist

$$\vec{\nabla}\phi = i\sum_{\vec{k}} \frac{\vec{k}}{\sqrt{2V\omega_{\vec{k}}}} \left(a_{\vec{k}}(t)\, e^{i\vec{k}\vec{r}} - a^\dagger_{\vec{k}}(t)\, e^{-i\vec{k}\vec{r}}\right) \quad .$$

Dann ist der Hamiltonian gleich

$$\begin{aligned}
H \quad &= \quad \frac{1}{2}\int d^3r \Bigg[-\sum_{\vec{k},\vec{k}'} \frac{\sqrt{\omega_{\vec{k}}\omega_{\vec{k}'}}}{2V} \left(a_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} - a^\dagger_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\vec{r}}\right)\left(a_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}'\vec{r}} - a^\dagger_{\vec{k}'} e^{-i\vec{k}'\vec{r}}\right) - \\
&\qquad - \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \frac{\vec{k}\vec{k}'}{2V\sqrt{\omega_{\vec{k}}\omega_{\vec{k}'}}} \left(a_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} - a^\dagger_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\vec{r}}\right)\left(a_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}'\vec{r}} - a^\dagger_{\vec{k}'} e^{-i\vec{k}'\vec{r}}\right) + \\
&\qquad + \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \frac{m^2}{2V\sqrt{\omega_{\vec{k}}\omega_{\vec{k}'}}} \left(a_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} + a^\dagger_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\vec{r}}\right)\left(a_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}'\vec{r}} + a^\dagger_{\vec{k}'} e^{-i\vec{k}'\vec{r}}\right)\Bigg] = \\
&\overset{(5.14)}{=} \quad \frac{1}{2}\sum_{\vec{k}} \Bigg[-\frac{\omega^2_{\vec{k}}}{2\omega_{\vec{k}}} \left(a_{\vec{k}}a_{-\vec{k}} - a_{\vec{k}}a^\dagger_{\vec{k}} - a^\dagger_{\vec{k}}a_{\vec{k}} + a^\dagger_{\vec{k}}a^\dagger_{-\vec{k}}\right) - \\
&\qquad - \frac{\vec{k}^2}{2\omega_{\vec{k}}} \left(-a_{\vec{k}}a_{-\vec{k}} - a_{\vec{k}}a^\dagger_{\vec{k}} - a^\dagger_{\vec{k}}a_{\vec{k}} - a^\dagger_{\vec{k}}a^\dagger_{-\vec{k}}\right) + \\
&\qquad + \frac{m^2}{2\omega_{\vec{k}}} \left(a_{\vec{k}}a_{-\vec{k}} + a_{\vec{k}}a^\dagger_{\vec{k}} + a^\dagger_{\vec{k}}a_{\vec{k}} + a^\dagger_{\vec{k}}a^\dagger_{-\vec{k}}\right)\Bigg] = \\
&\overset{(5.164)}{=} \quad \frac{1}{2}\sum_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}} \left(a_{\vec{k}}a^\dagger_{\vec{k}} + a^\dagger_{\vec{k}}a_{\vec{k}}\right) \quad .
\end{aligned}$$

Das ist schon eine sehr vertraute Form. Zusammen mit (5.166) ergibt sich schließlich

$$H = \sum_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}} \left(a^\dagger_{\vec{k}}a_{\vec{k}} + \frac{1}{2}\right) \quad . \tag{5.170}$$

Damit kann man den gleichen Formalismus zur Besetzungszahldarstellung verwenden wie bei der Quantisierung der SG mit Bose-Teilchen. Das Feld wird behandelt als Menge von harmonischen Oszillatoren, je einer pro Mode $\vec{k}$. Der *Besetzungszahloperator*

$$N_{\vec{k}} := a^\dagger_{\vec{k}}a_{\vec{k}}$$

liefert die Besetzungszahl einer Mode.

Mit Hilfe von (5.158) kann man auch den Impulsoperator in Kletter-Operatoren darstellen:

$$\begin{aligned}
\vec{p} \quad &= \quad -\int d^3r\, \pi\vec{\nabla}\phi = \\
&= \quad i^2 \int d^3r \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \sqrt{\frac{\omega_{\vec{k}}}{2V}} \frac{\vec{k}'}{\sqrt{2V\omega_{\vec{k}'}}} \left(a_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} - a^\dagger_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\vec{r}}\right)\left(a_{\vec{k}'} e^{i\vec{k}'\vec{r}} - a^\dagger_{\vec{k}'} e^{-i\vec{k}'\vec{r}}\right) = \\
&\overset{(5.14)}{=} \quad -\frac{1}{2}\sum_{\vec{k}} \vec{k} \left(a_{\vec{k}}a_{-\vec{k}} - a_{\vec{k}}a^\dagger_{\vec{k}} - a^\dagger_{\vec{k}}a_{\vec{k}} + a^\dagger_{\vec{k}}a^\dagger_{-\vec{k}}\right) = \\
&= \quad \frac{1}{2}\sum_{\vec{k}} \vec{k} \left(a_{\vec{k}}a^\dagger_{\vec{k}} + a^\dagger_{\vec{k}}a_{\vec{k}}\right)
\end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde verwendet, daß die Klammer über alle $\vec{k}$ summiert wird und die Terme mit $a_{\vec{k}}a_{-\vec{k}}$ und $a^\dagger_{\vec{k}}a^\dagger_{-\vec{k}}$ wegfallen, da Erzeuger (und Vernichter) untereinander vertauschen. Unter Verwendung von (5.166) wird dann wieder

$$\vec{p} = \sum_{\vec{k}} \vec{k} \left(a^\dagger_{\vec{k}} a_{\vec{k}} + \frac{1}{2} \right) = \sum_{\vec{k}} \vec{k} N_{\vec{k}} \ . \tag{5.171}$$

Leider hat man es auch hier wieder mit einer unendlich großen Nullpunktsenergie des Vakuums zu tun:

$$E_0 = \left\langle 0 \,\middle|\, H \,\middle|\, 0 \right\rangle = \sum_{\vec{k}} \frac{\omega_{\vec{k}}}{2} = \infty$$

Da allerdings E_0 eine *Konstante* ist, braucht sie — wie bei der Lichtfeldquantisierung — nicht zu interessieren, und man renormiert den Hamiltonian einfach durch die Transformation

$$H' := H - E_0 \ .$$

Einen "Nullpunktsimpuls" gibt es nicht,

$$\left\langle 0 \,\middle|\, \vec{p} \,\middle|\, 0 \right\rangle = 0 \ ,$$

also definiert man als neuen Operator für den Vierimpuls einfach

$$p'^\nu := p^\nu - \left\langle 0 \,\middle|\, p^\nu \,\middle|\, 0 \right\rangle = \sum_{k^\mu} k^\mu N_{\vec{k}} \qquad \text{mit} \qquad k^\mu = \left(\omega_{\vec{k}}, \vec{k} \right) \ , \tag{5.172}$$

dann ist man die Divergenz los. Dieses Verfahren erscheint jedoch etwas unbefriedigend. Es gibt eine bessere Methode, deren Vorteil in der universelleren Anwendbarkeit liegt:

Normalordnung

Eine "kanonische" Möglichkeit, Divergenzen zu vermeiden, ergibt sich aus der Überlegung, daß die klassischen Entsprechungen aller Operatoren, die man in irgendwelchen Gleichungen hinschreibt, Zahlen sind und kommutieren müssen. *Normalordnung* bedeutet jetzt, daß man in allen Operatoren, die klassichen Observablen entsprechen, die Kletter-Operatoren so lange vertauscht, bis alle Vernichter rechts von allen Erzeugern stehen, also zuerst wirken (beziehungsweise, was dasselbe ist, bis alle Feldanteile mit positiver Frequenz ganz rechts stehen). *Dabei tut man aber so, als ob die Kletter-Operatoren stets vertauschen (Bosonen) oder antivertauschen (Fermionen)!* Um die Operation der Normalordnung zu bezeichnen, führt man eine neue Schreibweise ein. Es ist

$$:\! aa^\dagger \!: \ := \mp a^\dagger a \ . \tag{5.173}$$

Das obere Vorzeichen gilt wieder für Fermionen, das untere für Bosonen. Der "normalgeordnete" Hamiltonian des Klein-Gordon-Feldes lautet also

$$:\! H \!: \ = \sum_{\vec{k}} \frac{\omega_{\vec{k}}}{2} :\! \left(a_{\vec{k}} a^\dagger_{\vec{k}} + a^\dagger_{\vec{k}} a_{\vec{k}} \right) \!: \ = \sum_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}} N_{\vec{k}} \ . \tag{5.174}$$

Hier sind keine Divergenzen mehr enthalten. Man könnte meinen, daß durch diesen Trick geklärt wäre, daß die unendliche Nullpunktsenergie des Vakuums lediglich eine mathematische Unsauberkeit ohne physikalische Bedeutung sei. Das ist nicht so, wie Versuche zeigen (Casimir-Effekt, siehe [12, Kap. 5]). Das Problem ist, daß man Experimente bauen kann, die das Vakuum bestimmten Randbedingungen unterwerfen, die in unserer Theorie nicht berücksichtigt sind.

5.5.4 Kovariante Kommutator-Relationen: Mikrokausalität

Bisher wurden in den Kommutator-Relationen (5.160) immer die Felder zur gleichen Zeit t betrachtet. Man möchte aber gerne auch wissen, unter welchen Umständen speziell das Feld ϕ mit sich selbst zu verschiedenen Zeiten vertauscht. Dazu berechnet man einfach den Kommutator. Wir beschränken uns auf das reelle Klein-Gordon-Feld. Sei

$$x := (t, \vec{r}) \qquad \text{und} \qquad y := (t', \vec{r}') \ .$$

Dann gilt

$$\begin{aligned}
\left[\phi(x),\phi(y)\right] &= \frac{1}{V}\sum_{\vec{k},\vec{k}'}\frac{1}{\sqrt{4\,\omega_{\vec{k}}\omega_{\vec{k}'}}}\left(\left[a_{\vec{k}},a^{\dagger}_{\vec{k}'}\right]e^{-i(kx-k'y)}+\left[a^{\dagger}_{\vec{k}},a_{\vec{k}'}\right]e^{i(kx-k'y)}\right)= \\
&\overset{(5.148)}{=} \frac{1}{V}\sum_{\vec{k}}\frac{1}{2\omega_{\vec{k}}}\left(e^{-ik(x-y)}-e^{ik(x-y)}\right)= \\
&\overset{V\to\infty}{=} \frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3k\,\frac{1}{2}\left(e^{-ik(x-y)}-e^{ik(x-y)}\right)= \\
&=: i\Delta^{+}(x-y)+i\Delta^{-}(x-y)= \\
&=: i\Delta(x-y)\ .
\end{aligned}$$

Die *Schwinger-Funktion* $\Delta(x-y)$ kann als Verallgemeinerung der δ-Funktion betrachtet werden. Für $t=t'$ folgt $\Delta(x-y)=0$, was man erkennt, wenn man die Funktion etwas umschreibt:

$$\Delta(x-y)=-\frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3k\,\frac{\sin k(x-y)}{\omega_{\vec{k}}}$$

Falls $t=t'$, ist der Integrand ungerade und der Ausdruck verschwindet. Das ist das zentrale Ergebnis: Im Falle $t=t'$ ist der Abstand zwischen den Raumzeit-Punkten (Ereignissen) x und y *raumartig,* und keine Lorentz-Transformation kann daran etwas ändern, d. h. es ist egal, in welchem Inertialsystem man sich befindet. Es gilt also[9]

$$(x-y)^2<0\ .$$

Man kann zeigen, daß die Schwinger-Funktion ist eine Lorentz-Invariante ist, also folgt automatisch

$$\Delta(x-y)=0 \quad \text{falls} \quad (x-y)^2<0\,,$$

und das bedeutet, daß $\Delta(x)$ außerhalb des Lichtkegels verschwindet (als Lichtkegel bezeichnet man den Bereich mit $x^{\mu}x_{\mu}\geq 0$ im Minkowski-Diagramm), daß also Messungen am Feld an Raumzeit-Punkten mit raumartigem Abstand verträglich sind! Diese Tatsache bezeichnet man als *Mikrokausalität.* Hätte man das Klein-Gordon-Feld mittels fermionischer Kommutator-Relationen quantisiert, dann wäre die Mikrokausalität verletzt, und Felder an Raumzeit-Punkten mit raumartigem Abstand würden nicht mehr kommutieren. Das ist ein Spezialfall des *Spin-Statistik-Theorems* [4, Kap. 16.12].

[9] Man kann das auch so sehen: Wenn x und y ein raumartiger Abstand trennt, dann kann man immer eine Lorentz-Transformation angeben, die auf ein Bezugssystem führt, in dem die beiden Ereignisse gleichzeitig stattfinden.

Literaturverzeichnis

[1] G. Baym. *Lectures on Quantum Mechanics*. Benjamin/Cummings, London, 1978.

[2] H. A. Bethe und R. Jackiw. *Intermediate Quantum Mechanics*. W. A. Benjamin, Reading, Mass., 1968.

[3] J. D. Bjorken und S. D. Drell. *Relativistische Quantenmechanik*. BI-Hochschultaschenbücher, Mannheim, 1966.

[4] J. D. Bjorken und S. D. Drell. *Relativistische Quantenfeldtheorie*. BI-Hochschultaschenbücher, Mannheim, 1967.

[5] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Laloë. *Quantum Mechanics. Volume One*. John Wiley & Sons, N. Y…, 1977.

[6] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Laloë. *Quantum Mechanics. Volume Two*. John Wiley & Sons, N. Y…, 1977.

[7] J. F. Cornwell. *Group Theory in Physics. Volume One*. Academic Press, London, 1984.

[8] J. F. Cornwell. *Group Theory in Physics. Volume Two*. Academic Press, London, 1984.

[9] A. S. Dawydow. *Quantenmechanik*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1978.

[10] E. Fick. *Einführung in die Grundlagen der Quantentheorie*. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M., zweite Ausgabe, 1972.

[11] B. Geyer. *Einführung in die Quantenfeldtheorie der Elementarteilchen*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1990.

[12] W. Greiner. *Theoretische Physik. Band 4A: Quantentheorie, spezielle Kapitel*. Harri Deutsch, Frankfurt a. M., vierte Ausgabe, 1993.

[13] W. Greiner und J. Reinhardt. *Theoretische Physik. Band 7A: Feldquantisierung*. Harri Deutsch, Frankfurt a. M., 1993.

[14] H. Haken und H. Wolf. *Atom- und Quantenphysik*. Springer, Berlin…, vierte Ausgabe, 1990.

[15] H. Haken und H. Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer, Berlin…, zweite Ausgabe, 1994.

[16] A. Hollemann und E. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. de Gruyter, Berlin, 91.–100. Ausgabe, 1985.

[17] R. Loudon. *The Quantum Theory of Light*. Clarendon Press, Oxford, zweite Ausgabe, 1983.

[18] F. Mandl und G. Shaw. *Quantum Field Theory*. John Wiley & Sons, Chichester…, durchgesehene Ausgabe, 1993.

[19] U. Mosel. *Fields, Symmetries and Quarks*. McGraw-Hill, Hamburg, 1989.

[20] H. Ruder und M. Ruder. *Die Spezielle Relativitätstheorie*. Vieweg, Braunschweig, 1993.

[21] J. J. Sakurai. *Advanced Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, Reading, Mass., 1973.

[22] L. I. Schiff. *Quantum Mechanics*. McGraw-Hill, N. Y…, dritte Ausgabe, 1968.

[23] M. Schubert und G. Weber. *Quantentheorie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1993.

[24] F. Schwabl. *Quantenmechanik*. Springer, Berlin…, dritte Ausgabe, 1992.

[25] R. F. Streater und A. S. Wightman. *PCT, Spin and Statistics, and all that*. Benjamin/Cummings, Reading, Mass., 1964.

G. Hager, 26. September 1995. Erste korrigierte Version.

Index

adiabatische Näherung, 43
adiabatisches Einschalten, 58
Ammoniak, 42
Antibonding-Zustände, 34, 38
Antikommutator, 74
Antiteilchen, 78
AO, *siehe* Atomic Orbitals
Atomic Orbitals, 33
Austauschentartung, 26
Austauschterm, 31, 37, 48, 113
Auswahlregeln, 106
Autoionisation, 32
avancierte Greensfunktion, *siehe* Greensche Funktion

Basiswechsel, 3
    Operator, 3
Benzol, 38, 43
Beryllium, 40
Besetzungszahldarstellung, 101
Besetzungszahloperator, 98, 137
bilineare Kovarianten, 90
Bindungswinkel, 41
Bohrscher Radius, 27, 83
Bonding-Zustände, 34, 37, 38
Born-Oppenheimer
    -Gleichung, 44
    -Näherung, 32, 35, 36, 43
Bornsche
    Näherung, 67
    Reihe, 67
Bosonen, 25, 26, 101
bra-Vektor, 2
Bremsstrahlung, 117

C_2H_2, *siehe* Ethin
C_2H_4, *siehe* Ethen
C_2H_6, *siehe* Ethan
C_6H_6, *siehe* Benzol
Clebsch-Gordan-Koeffizienten, 20–22, 83
Compton
    -Streuung, 116
    -Wellenlänge, 72, 86, 127
Coulomb-Eichung, 96
Coulomb-Wechselwirkung, 31, 48
    Streuamplitude, 68

d'Alembert-Operator, 72
Darwin-Term, 82
Delokalisierung, 43
δ-Bindung, 39
Dipol-Übergänge, 106

Dirac-Bild, *siehe* Wechselwirkungsbild
Dirac-Gleichung, 73–94
    Lösung für freie Teilchen, 76
    in Hamiltonian-Schreibweise, 73
    Lagrange-Dichte, 133
    Lorentz-Kovarianz, 88
    in relativistischer Schreibweise, 87
    im Zentralfeld, 78
    zweiter Ordnung, 93
Dirac-See, 78
Diradikal, 40
direkter Term, 31, 48
direktes Produkt, *siehe* Tensorprodukt
Doppelbindung, 40
Drehimpuls
    Algebra, 13
    halbzahlige Eigenwerte, 14
    Kopplung, 17
    Operator, 13
    Ortsdarstellung, 14
Dreiecksregel, 20
dyadisches Produkt, 3
Dyson-Operator, *siehe* Zeitordnungsoperator

effektive Kernladung, 29
Eichfeld, 132
eichinvariante Ableitung, 132
Eichtransformation
    erster Art, 131
    zweiter Art, 132
Einfachbindung, 40
Einheitsoperator, 2
elliptische Koordinaten, 33
Energie- und Impulssatz, 130
Energie-Impuls-Tensor, 130
Entwicklungskoeffizienten, 2, 3
Erhaltungsgröße, 53
Erzeuger, *siehe* Kletter-Operator
Ethan, 38, 42
Ethen, 38, 42
Ethin, 38, 42
Euler-Lagrange-Gleichungen, 128

Feinstruktur-Konstante, 79, 83
Feld, 95
    kanonisch konjugiertes, 131, 133
    -operator, 109
Feldstärketensor, 133
Fermi-Regel, *siehe* Goldene Regel
Fermionen, 25, 26, 99
Feynman

-Diagramm, 115
Feynman-Dagger, 87
Fock-Raum, 101
VONS, 110
Foldy-Wouthuysen-Transformation, 87
Forminvarianz
gegen unitäre Trafos, 9
Fourier-Transformation, 8

γ-Matrizen, 87
gerichtete Valenzen, 40
Glauber-Zustände, *siehe* kohärente Zustände
Goldene Regel
für harmonische Störung, 60
für zeitunabhängige Störung, 58
Greensche
Funktion, 63
Operatoren, 62, 63
Impulsdarstellung, 64
Ortsdarstellung, 65

H_2O, *siehe* Wassermolekül
Hamilton-Dichte, 131, 134
Hamiltonian, 7, 134
Hamiltonsches Prinzip, *siehe* Variationsprinzip
harmonischer Oszillator, 9, 97
im Heisenberg-Bild, 54
Hartree-Fock
Gleichungen, 48, 49, 114
Verfahren, 47
in zweiter Quantisierung, 113
Hartree-Gleichungen, 49
Heisenberg-Bild, 52
Heisenbergsche Bewegungsgleichung, 52
Heitler-London-Ansatz, 36
Helium-Atom, 27–32
angeregter Zustand, 30
Grundzustand, 27
Helizitätsoperator, 77
Helizitat, 77
Hermite-Form, 1
Hilbert-Raum, 1, 15
Beispiele, 2
Hybridisierung, 40

identische Teilchen, 23
Impulsdarstellung, 5
Isometrie, 3

ket-Vektor, 2
Klein-Gordon-Gleichung, 72, 134
Hamilton-Dichte, 135
Lagrange-Dichte, 133
Kletter-Operatoren, 9, 98
für Bosonen, 98
für Drehimpuls, 13
für Fermionen, 99
kohärente Zustände, 103
Kontinuitätsgleichung
für Dirac-Gleichung, 76
für Klein-Gordon-Gleichung, 72
Korrespondenzprinzip, 7, 72
kovalente Bindung, 34
kovariante Ableitung, *siehe* eichinvariante Ableitung
Kovarianz, 71

Ladungsdichte, 73
Ladungskonjugation, 92
Lagrange-Dichte, 128
für Feldtheorien, 133
Lagrange-Funktion, 134
Lamb-Shift, 125–128
Landau-Niveaus, 10
Landé-Faktor, 14, 22, 85
Larmor-Frequenz, 15
LCAO, 33
Lebensdauer, 107
Legendre-Transformation, 134
Li_2, *siehe* Lithiummolekül
Lichtkegel, 139
Lippmann-Schwinger-Gleichung, 63
Impulsdarstellung, 64
Ortsdarstellung, 65
Lithiummolekül, 40
Lorentz-Drehwinkel, 90
Lorentz-Heaviside-Einheiten, 133
Lorentz-Kovarianz
der Dirac-Gleichung, 88
der Klein-Gordon-Gleichung, 72
Lorentz-Spinor, 89
Lorentz-Transformation, 71
LS-Kopplung, *siehe* Spin-Bahn-Kopplung

magnetisches Moment des Elektrons
Bahnanteil, 14
Spinanteil, 81
Matrixdarstellung, 4, 8
Maxwell-Gleichungen, 133
Lagrange-Dichte, 133
Methan, 38
Mikrokausalität, 139
minimale Kopplung, *siehe* Minimalsubstitution
Minimalsubstitution, 81, 87, 132
Minkowski-Metrik, 88
MO, 33
Molecular Orbitals, 33

NH_3, *siehe* Ammoniak
nackte Masse, 124
natürliche Einheiten, 133
Neumannsche Reihe, 55
Neutrinos, 94
Noether-Theorem, 128, 129
Norm, 2
Normalkoordinaten, 16, 108
Normalordnung, 138
Nullpunktsenergie, *siehe* Vakuum

O_2, *siehe* Sauerstoffmolekül
Observable, 6
Operator, 2
adjungierter, 2, 4

im Heisenberg-Bild, 52
hermitescher, 2, 4
inverser, 2
kontinuierliches Spektrum, 5
selbstadjungierter, 2
und Tensorprodukt, 15
unitärer, 2, 4
im Wechselwirkungsbild, 54
Orthogonalitat, 2
Orthohelium, 31
Ortsdarstellung, 5–6

Parahelium, 31
Paramagnetismus des O_2, 40
Parawasserstoff, 37
Parität
einer Permutation, 25
Paritätstransformation, 90
Paschen-Back-Effekt, 85
Pauli-Gleichung, 80, 81
Pauli-Prinzip, 26, 31, 99, 110
Permutationsoperator, 23, 47
Phasen-Operator, 102
π-Bindung, 39
Poisson-Klammer, 52, 95
Positron, 78
Postulate, 6
Präparation, 11
Projektionsoperator, 3
für Energie, 86
Promotionsenergie, 37

QED, 104, 114
Quantisierung, 52
der Schrödinger-Gleichung, 108–112
einer Feldtheorie, 133
des Klein-Gordon-Feldes, 134
des Lichtfeldes, 95
zweite, 108

Rapiditat, 90
raumartig, 139
Renormierung
der Energie, 122, 138
der Masse, 125
retardierte Greensfunktion, *siehe* Greensche Funktion
Ritz-Verfahren, 27, 29, 47
Russell-Saunders-Kopplung, 32

Sauerstoffmolekül, 40
Schrödinger-Bild, 51, 52
Schrödinger-Gleichung
Impulsdarstellung, 8
Lagrange-Dichte, 133
Ortsdarstellung, 7
im Produktraum, 16
für Spinfreiheitsgrade, 14
Schwarzsche Ungleichung, 11
Schwinger-Funktion, 139
Selbstenergie, 124
σ-Bindung, 39
σπ-Bindung, 42
σππ-Bindung, 43
Singulett, 20
Skalarprodukt, 2, 15
und Tensorprodukt, 15
Slater-Determinante, 25, 47
sp^2-Hybridorbitale, 42
sp^3-Hybridorbitale, 40
sp-Hybridorbital, 43
Spin-Bahn-Kopplung, 22, 79, 82
Spin-Statistik-Theorem, 26, 139
Spinbasis, 14
Spin-*g*-Faktor, 14, 80, 93
Spinmatrizen, 14
Spinor, 14
Spinorwellenfunktion, 15
spontane Emission, 106
stimulierte Emission, 60, 106
Störungsrechnung
zeitabhängig, 56
Streuamplitude, 66, 69
Beispiele, 68
Bornsche Näherung, 67
Streuquerschnitt, 68, 69, 117
für Bremsstrahlung, 122
totaler, 68
Streutheorie, 60–70
Greensche Funktionen, 63
Greensche Operatoren, 62
identischer Teilchen, 69
Streuamplitude, 66, 69
Streuquerschnitt, 69
Streuwinkel, 68
Stromdichte
der Dirac-Theorie, 76
der Klein-Gordon-Theorie, 73
und Noether-Theorem, 129

Teilchenzahl
-dichte-Operator, 109
-Operator, 109
Tensorprodukt, 15, 23
Thomas-Korrektur, 82
Translationsoperator, 5
Transposition, 23
transversale Eichung, *siehe* Coulomb-Eichung
Triplett, 20

Übergangsrate, 57
Übergangswahrscheinlichkeit, 57
Unschärferelation, 11
Ununterscheidbarkeit, 23

Vakuum
Energie, 138
-Fluktuation, 106
-Zustand, 101
Energie, 101
Valence-Bond-Ansatz, 36
Variationsprinzip, 128
VB, *siehe* Valence-Bond-Ansatz

Vektorpotential
    -Operator, 100
Vernichter, *siehe* Kletter-Operator
Vertauschungsregeln
    für Drehimpuls, 13
    für Felder
        gleichzeitig, 134
    kanonische, 10
Vertex, 115
Verträglichkeit von Messungen, 11
Viererstromdichte, 76, 88, 90
Vollständigkeit, 1, 3
VONS, 2
    und Tensorprodukt, 16
Vorzeichenoperator, 77

Waerden-Gleichung, 93
Wahrscheinlichkeitsdichte, 75
Wahrscheinlichkeitsstromdichte, 76
Wassermolekül, 41
Wasserstoff-Atom, 16, 17
    Radialgleichung, 83
    real, 82–85
Wasserstoffbrücken, 41
Wasserstoffmolekül, 36–37
Wasserstoffmolekül-Ion, 32–36
Wechselwirkungsbild, 54
Wellenfunktion, 7
Weyl-Gleichung, 94
Wirkungsquerschnitt, *siehe* Streuquerschnitt

Yukawa-Potential
    Streuamplitude, 68

Zeeman-Effekt
    anomaler, 85
    normaler, 85
Zeitentwicklungsoperator, 53
    allgemeine Bestimmungsgleichung, 53
    allgemeine Lösung, 56
Zeitordnungsoperator, 56
Zitterbewegung, 86, 127
Zustandsreduktion, 7, 11