

# Quantenmechanik II

ETH Zürich - Sommersemester 2003

Manfred Sigrist, HPZ G13  
(Tel: 3-2584, Email: sigrist@itp.phys.ethz.ch)

Literatur:

- \*G. Baym: *Lectures on Quantum Mechanics*, Benjamin Cummings
- \*F. Schwabl: *Quantummechanik*, Springer
- \*F. Schwabl: *Quantummechanik für Fortgeschrittene*, Springer
- F. Scheck: *Theoretische Physik 2: Nichtrelativistische Quantenmechanik*, Springer
- W. Nolting: *Grundkurs: Theoretische Physik, 5.1 & 5.2 Quantenmechanik*
- A. Messiah: *Quantenmechanik I & II*, de Gruyter
- E. Merzbacher: *Quantum Mechanics*, Wiley
- P.P. Feynman: *The Feynman Lecture Notes*, Leighton & Sands
- G. Gravert: *Quantenmechanik*, Akademische Verlagsgesellschaft
- \*L.D. Landau u. E.M. Lifschitz: *Quantenmechanik III*, Harri Deutsch
- L.I. Schiff: *Quantummechanics*, McGraw-Hill
- U. Scherz: *Quantenmechanik*, Teubner Studienbücher
- J\*.D. Bjorken und S.D. Drell: *Relativistische Quantenmechanik*, B.I. Hochschultaschenbücher
- J.J. Sakurai: *Advanced Quantum Mechanics*, Addison Wesley

# Inhaltsverzeichnis

<b>11 Zeitabhängige Störungstheorie</b>	<b>117</b>
11.1 Wechselwirkungsdarstellung . . . . .	117
11.2 Störungsrechnung erster Ordnung . . . . .	118
11.3 Adiabatisch eingeschaltetes Potential . . . . .	120
11.4 Harmonisch oszillierende Störung . . . . .	123
11.5 “Verbotene Übergänge” als Zweitordnungsprozesse . . . . .	124
<b>12 Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung</b>	<b>125</b>
12.1 Maxwell-Gleichungen und elektromagnetische Strahlung . . . . .	125
12.2 Die Wechselwirkung mit der Materie . . . . .	127
12.3 Matrix-Element in der Dipol- und Quadrupolnäherung . . . . .	129
12.4 Quantisierung des Strahlungsfeldes . . . . .	131
12.5 Absorption und Emission von Photonen nach Einstein . . . . .	134
12.6 Lichtstreuung . . . . .	136
<b>13 Identische Teilchen - Fermionen und Bosonen</b>	<b>140</b>
13.1 Statistik und Paulis Ausschliessungsprinzip . . . . .	140
13.2 Unabhängige identische Teilchen und ihre Wellenfunktion . . . . .	143
13.3 Streuung identischer Teilchen . . . . .	144
<b>14 Formalismus der zweiten Quantisierung</b>	<b>147</b>
14.1 Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren . . . . .	147
14.2 Feldoperatoren . . . . .	149
14.3 Observablen in der zweiten Quantisierungsdarstellung . . . . .	152
14.4 Korrelationen für Fermionen . . . . .	154
14.5 Grundzustandsenergie des Elektronengases . . . . .	157
14.6 Korrelationsfunktionen für Bosonen . . . . .	160
14.7 Bewegungsgleichungen für die Feldoperatoren . . . . .	162
<b>15 Die Atome und das Periodensystem</b>	<b>164</b>
15.1 Thomas-Fermi-Näherung . . . . .	164
15.2 Hartree-Näherung . . . . .	167
15.3 Hartree-Fock-Näherung . . . . .	167
15.4 Das Periodensystem . . . . .	169
15.5 Hund’sche Regeln . . . . .	171
15.6 Zeeman-Effekt und magnetisches Moment . . . . .	175
<b>16 Moleküle und chemische Bindungen</b>	<b>177</b>
16.1 Separation der Energieskalen . . . . .	177
16.2 Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	178
16.3 Das $\text{H}_2^+$ -Ion . . . . .	179
16.4 Das Wasserstoff-Molekül $\text{H}_2$ . . . . .	181

16.5	Strukturen kovalenter Molekülbindungen . . . . .	184
16.6	Anregungsspektrum des diatomischen Moleküls . . . . .	189
<b>17</b>	<b>Relativistische Quantenmechanik - Klein-Gordon Gleichung</b>	<b>191</b>
17.1	Korrespondenzprinzip und die Klein-Gordon-Gleichung . . . . .	191
17.2	Kleinsches Paradox . . . . .	194
17.3	Klein-Gordon-Gleichung erster Ordnung . . . . .	197
17.4	Nicht-relativistischer Grenzfall . . . . .	199
17.5	Potentialstreuung . . . . .	200
<b>18</b>	<b>Relativistische Quantenmechanik - Dirac-Gleichung</b>	<b>204</b>
18.1	Dirac-Gleichung . . . . .	204
18.2	Freie Teilchen . . . . .	208
18.3	Der Dirac-See . . . . .	211
18.4	Symmetrien und Erhaltungssätze . . . . .	213
18.5	Nicht-relativistischer Grenzfall . . . . .	215
18.6	Wasserstoff-Atom . . . . .	217
18.7	Masselose Fermionen - Neutrinos . . . . .	221

# Kapitel 11

## Zeitabhängige Störungstheorie

Wir nehmen an, dass ein quantenmechanisches System sich in einem stationären Eigenzustand  $|\varphi_m\rangle$  des Hamilton-Operators  $\hat{H}_0$  befindet. Wir können uns nun fragen, wie sich dieses System verhält, wenn eine zeitabhängige Störung darauf wirkt. Konkreter formuliert gilt es die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, mit der das System in einen anderen Zustand übergeht. In diesem Kapitel werden wir dieses Problem angehen, indem wir annehmen, dass die Störung schwach ist.

### 11.1 Wechselwirkungsdarstellung

Im ungestörten System gehorchen die Zustände der Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\varphi(t)\rangle = \hat{H}_0 |\varphi(t)\rangle, \quad (11.1)$$

wobei  $\hat{H}_0$  unabhängig von der Zeit ist und die stationären Zustände  $|\varphi_n(t)\rangle$  mit Energie  $\varepsilon_n$  besitzt. Zum Zeitpunkt  $t = t_0$  wird das zeitabhängige Störpotential  $\hat{V}(t)$  eingeschaltet, so dass die Evolution der Zustände nun durch die Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V}(t)) |\psi(t)\rangle \quad (11.2)$$

bestimmt wird, mit der Anfangsbedingung  $|\psi(t_0)\rangle = |\varphi_m(t_0)\rangle$  zur Zeit  $t_0$ . Wir führen nun neue zeitabhängige Zustände  $|\tilde{\psi}(t)\rangle$  durch

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} |\tilde{\psi}(t)\rangle. \quad (11.3)$$

ein. Mit Hilfe der unitären Transformation

$$\hat{V}_I(t) = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{V}(t) e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} \quad (11.4)$$

lässt sich die Gleichung (11.2) schreiben als

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\psi}(t)\rangle = \hat{V}_I(t) |\tilde{\psi}(t)\rangle, \quad (11.5)$$

wo  $\hat{H}_0$  nicht mehr explizit vorkommt. Diese Darstellung entspricht weder die Schrödinger'schen noch die Heisenberg'schen Darstellung und wird Wechselwirkungsdarstellung genannt.

Wir können nun die Gleichung (11.5) formal integrieren und erhalten

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = |\tilde{\psi}(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \hat{V}_I(t') |\tilde{\psi}(t')\rangle. \quad (11.6)$$

Iteratives Einsetzen führt auf die Reihe

$$\begin{aligned}
|\tilde{\psi}(t)\rangle &= |\tilde{\psi}(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \widehat{V}_I(t') |\tilde{\psi}(t_0)\rangle + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \widehat{V}_I(t') \widehat{V}_I(t'') |\tilde{\psi}(t'')\rangle \\
&= \left[ 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \widehat{V}_I(t') + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \widehat{V}_I(t') \widehat{V}_I(t'') + \dots \right] |\tilde{\psi}(t_0)\rangle,
\end{aligned} \tag{11.7}$$

eine Neumann-Reihe. Betrachten wir den  $n$ -ten Term dieser Entwicklung,

$$\frac{1}{(i\hbar)^n} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \widehat{V}_I(t_1) \widehat{V}_I(t_2) \dots \widehat{V}_I(t_n), \tag{11.8}$$

dann sehen wir, dass  $t \geq t_1 \geq t_2 \geq \dots \geq t_n \geq t_0$  sein muss, d.h. die Operatoren  $\widehat{V}(t_j)$  sind geordnet nach aufsteigender Zeit (“zeitgeordnet”). Daher können wir diesen Term auch umschreiben als

$$\frac{1}{n!} \frac{1}{(i\hbar)^n} \widehat{\mathbb{T}}_t \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \widehat{V}_I(t_1) \widehat{V}_I(t_2) \dots \widehat{V}_I(t_n), \tag{11.9}$$

wobei wir den Zeitordnungsoperator  $\widehat{\mathbb{T}}_t$  einführen. Da alle Integrationsbereiche von  $t_0$  bis  $t$  gehen, bewirkt  $\widehat{\mathbb{T}}_t$ , dass die Operatoren trotzdem in aufsteigender Reihe vorkommen, während der Faktor  $1/n!$  die Ausdehnung des Integrationsbereiches (alle Kommutationen von  $\widehat{V}$ ) kompensiert. Daher können wir nun die Reihe kompakt darstellen als

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = \left[ \widehat{\mathbb{T}}_t e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \widehat{V}_I(t')} \right] |\tilde{\psi}(t_0)\rangle. \tag{11.10}$$

Obwohl diese elegante Form nun die Berechnung der Evolution der Zustände bis zu beliebiger Ordnung zulässt, werden wir uns hier nur auf die niedrigsten Ordnungen konzentrieren. Die Berechnung zu höheren Ordnungen wird in der Quantenfeldtheorie in systematischer Weise durchgeführt.

## 11.2 Störungsrechnung erster Ordnung

Wir betrachten ein System, das am Anfang im stationären Zustand  $|\varphi_m\rangle$  sei.

$$|\varphi_m(t)\rangle = e^{-i\widehat{H}_0 t/\hbar} |\varphi_m\rangle = e^{-i\varepsilon_m t/\hbar} |\varphi_m\rangle \tag{11.11}$$

Wenn nun ein Störpotential  $V(t)$  eingeschaltet wird, kann das System in neue Zustände übergehen. Wir möchten nun herausfinden, mit welcher Wahrscheinlichkeit der Übergang in den stationären Zustand  $|\varphi_n\rangle$  erfolgt. Die entsprechende Wahrscheinlichkeitsamplitude ist

$$\langle \varphi_n(t) | \psi(t) \rangle = \langle \varphi_n | e^{i\widehat{H}_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle = \langle \varphi_n | \tilde{\psi}(t) \rangle. \tag{11.12}$$

In der Wechselwirkungsdarstellung ist der Anfangszustand somit

$$|\tilde{\psi}(t_0)\rangle = e^{i\widehat{H}_0 t_0/\hbar} |\varphi_m(t_0)\rangle = |\varphi_m\rangle. \tag{11.13}$$

Für seine Zeitentwicklung in erster Ordnung in  $\widehat{V}_I(t)$  erhalten wir aus (11.7)

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = |\varphi_m\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \widehat{V}_I(t') |\varphi_m\rangle \tag{11.14}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeitsamplitude ist folglich:

$$\begin{aligned}\langle \varphi_n(t) | \psi(t) \rangle &= \langle \varphi_n | \tilde{\psi}(t) \rangle = \delta_{mn} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle \varphi_n | \widehat{V}_I(t') | \varphi_m \rangle \\ &= \delta_{mn} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{i(\varepsilon_n - \varepsilon_m)t'/\hbar} \langle \varphi_n | \widehat{V}(t') | \varphi_m \rangle.\end{aligned}\quad (11.15)$$

Damit erfolgt der Übergang vom Anfangszustand  $|\varphi_m\rangle$  und dem dazu orthogonalen Zustand  $|\varphi_n\rangle$  mit der Wahrscheinlichkeit

$$P_{mn}(t) = |\langle \varphi_n(t) | \psi(t) \rangle|^2 = \left| \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{i(\varepsilon_n - \varepsilon_m)t'/\hbar} \langle \varphi_n | \widehat{V}(t') | \varphi_m \rangle \right|^2 \quad (11.16)$$

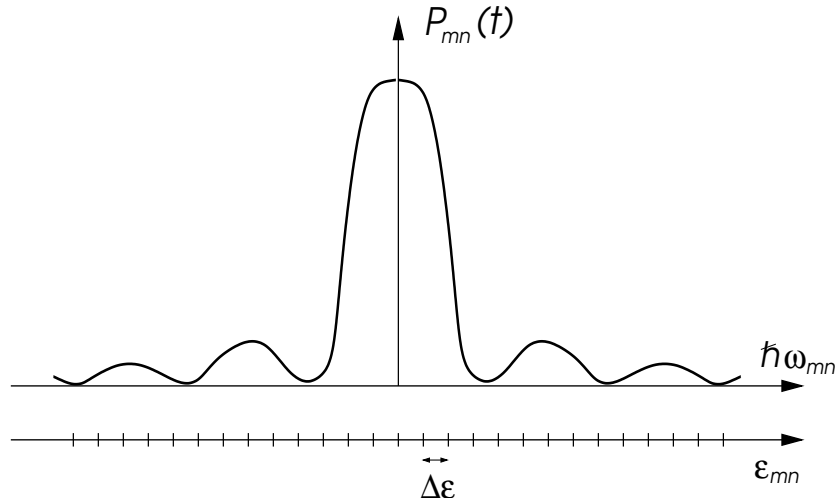
Wir betrachten zunächst Übergänge, die durch *plötzliches Ein- und Ausschalten* eines Potentials induziert werden (Potentialpuls).<sup>1</sup> Das Potential hat die einfache Stufenform

$$\widehat{V}(t) = \widehat{V} \{ \Theta(t) - \Theta(t - \tau) \}, \quad (11.17)$$

wobei  $\tau$  die ‘‘Pulslänge’’ bezeichnet. Damit erhalten wir für  $P_{mn}$

$$P_{mn}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{i\omega_{nm}t'} \langle \varphi_n | \widehat{V}(t') | \varphi_m \rangle \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} |\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_m \rangle|^2 \begin{cases} \left[ \frac{\sin(\omega_{nm}t/2)}{\omega_{nm}/2} \right]^2 & 0 < t < \tau \\ \left[ \frac{\sin(\omega_{nm}\tau/2)}{\omega_{nm}/2} \right]^2 & \tau \leq t \end{cases} \quad (11.18)$$

wobei  $\omega_{nm} = (\varepsilon_n - \varepsilon_m)/\hbar$ .



Für kleine  $t$  ( $\ll 1/\omega_{nm}$ ) steigt die Wahrscheinlichkeit für Übergänge zu jedem Zustand  $|\varphi_n\rangle$  mit Matricelement  $\langle \varphi_m | \widehat{V} | \varphi_n \rangle \neq 0$  wie  $t^2$  an. Für  $t > \tau$  finden wir, dass Zustände mit Energiedifferenz  $\hbar\omega_{nm} < h/\tau$  für Übergänge bevorzugt werden. Dies ist eine Manifestation der Energie-Zeit-Unschärferelation:  $\Delta E \cdot \Delta t > h$ . Beachte, dass nach dem Puls die Übergangswahrscheinlichkeiten

<sup>1</sup>‘‘Plötzlich einschalten’’ bedeutet, dass die Zeit, in der das Potential aufgedreht wird, viel kürzer als die charakteristische Zeit ist, während der das quantenmechanische System sich verändert. Solche Prozesse kommen insbesondere bei Zerfällen in Kernen vor, wo der Kern durch das Entweichen eines  $\alpha$ -Teilchens plötzlich eine neue Konfiguration hat und sich neu arrangieren muss. Ähnliches tritt bei der Photoemission in einem Metall auf, wo das austretende Elektron ein unkompenziertes Loch hinterlässt.

für alle Zeiten  $t$  fixiert bleiben. (Das oszillierende Verhalten von  $P_{mn}$  als Funktion der Energieänderung ist das Resultat des abrupten Ein-/Ausschaltens und verschwindet bei kontinuierlicheren Pulsen.)

Das Maximum von  $P_{mn}$  liegt bei energieerhaltenden Übergängen ( $\varepsilon_m = \varepsilon_n$ ). Verwenden wir die Beziehung

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi t} \left| \frac{\sin(x\tau)}{x} \right|^2 = \delta(x). \quad (11.19)$$

können wir schliessen, dass für sehr lange Pulsdauern und  $t > \tau$  nur energieerhaltende Übergänge mit  $\omega_{nm} \rightarrow 0$  möglich sind.<sup>2</sup>

Wir können dann die *Langzeit-Übergangsrate* definieren als

$$\Gamma_{m \rightarrow n} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{P_{mn}(t)}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_m) |\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_m \rangle|^2. \quad (11.20)$$

wobei gleichzeitig  $\tau \rightarrow \infty$  mit  $t > \tau$  angenommen wird. Diese Form ist als “Goldene Regel” von Fermi und Wentzel bekannt. Da die Energie des Anfangs- und Endzustand gleich sind, macht diese Betrachtung nur für Systeme mit einem kontinuierlichen Energiespektrum Sinn. Dann können wir von einer Zustandsdichte  $n(\varepsilon)$  für die Energie  $\varepsilon$  sprechen, wobei  $n(\varepsilon)d\varepsilon$  der Zahl der Zustände im Intervall  $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$  entspricht. Die Übergangsrate in alle möglichen Zustände ist gegeben durch

$$\Gamma_m = \sum_n \Gamma_{m \rightarrow n} = \int d\varepsilon_n n(\varepsilon_n) \Gamma_{m \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_m \rangle|^2 |_{\varepsilon_n = \varepsilon_m} n(\varepsilon_m). \quad (11.21)$$

### 11.3 Adiabatisch eingeschaltetes Potential

Nun wenden wir uns einer alternativen Formulierung der energieerhaltenden Übergänge zu, die wieder auf die Goldene Regel führt, nämlich für ein adiabatisch (unendlich langsam) eingeschaltetes Potential:

$$\widehat{V}(t) = \widehat{V} e^{\eta t} \quad (11.22)$$

mit  $\eta > 0$  aber beliebig klein, so dass  $\widehat{V}(t) \rightarrow 0$  für  $t \rightarrow -\infty$ . Bei  $t = 0$  soll dann das Potential seinen Endwert erreicht haben. Zur Zeit  $t \rightarrow -\infty$  sei das System im stationären Zustand  $|\varphi_m\rangle$ . Wir verwenden nun (11.16) und erhalten in erster Ordnung für den Übergang vom Zustand  $|\varphi_m\rangle$  zum Zustand  $|\varphi_n\rangle$  die Wahrscheinlichkeit

$$\begin{aligned} P_{mn}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^t dt' e^{i(\varepsilon_n - \varepsilon_m)t'/\hbar} e^{\eta t'} \langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_m \rangle \right|^2 = \left| \frac{e^{i(\varepsilon_n - \varepsilon_m)t/\hbar} e^{\eta t}}{\varepsilon_m - \varepsilon_n + i\hbar\eta} \langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_m \rangle \right|^2 \\ &= |\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_m \rangle|^2 \frac{e^{2\eta t}}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n)^2 + \hbar^2 \eta^2}. \end{aligned} \quad (11.23)$$

Die Übergangsrate wird hier durch die zeitliche Ableitung von  $P_{mn}(t)$  bestimmt:

$$\Gamma_{m \rightarrow n} = \frac{d}{dt} P_{mn}(t) = |\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_m \rangle|^2 \frac{2\eta}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n)^2 + \hbar^2 \eta^2} \underbrace{e^{2\eta t}}_{\rightarrow 1} \quad (11.24)$$

für  $\eta \rightarrow 0$

<sup>2</sup>Falls die Störung zeitlich begrenzt ist, d.h.  $\tau$  endlich ist, enthält sie von null verschiedene Frequenzkomponenten in der Fourier-Transformation. Wie wir in Abschnitt 11.4 sehen werden, ergeben sich dann Übergänge zu Zuständen unterschiedlicher Energie.

Analog zum vorhergehenden Abschnitt finden wir hier im Grenzfall  $\eta \rightarrow 0$  eine Delta-Funktion,

$$\frac{2\eta}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n)^2 + \hbar^2\eta^2} \rightarrow \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_n), \quad (11.25)$$

woraus sich wiederum die Goldene Regel ergibt:

$$\Gamma_{m \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_m \rangle|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_n). \quad (11.26)$$

Hier ergibt sich die Energieerhaltung beim Übergang, wenn das Potential über eine unendlich lange Zeit hinweg eingeschaltet wird. Insbesondere wird klar, dass Systeme mit nicht entarteten, diskreten Energiespektren in einem adiabatisch veränderlichen Potential keine Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen erleiden. Natürlich entspricht dies auch wieder der Energie-Zeit-Unschärferelation, wobei nun  $\Delta E < \hbar\eta$  betrachtet wird.

Betrachten wir nun zwei Anwendungen:

Born'sche Näherung für Potentialstreuung: Das Streupotential für ein Teilchen kann auch als zeitabhängiges Potential aufgefasst werden, das adiabatisch eingeschaltet wird. Die Streuung entspricht dann einem Übergang zwischen zwei Impulszuständen (ebene Wellen)  $|\vec{k}\rangle \rightarrow |\vec{k}'\rangle$ . Die Übergangsrate ist durch die Goldene Regel gegeben

$$\Gamma_{\vec{k} \rightarrow \vec{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \vec{k}' | \widehat{V} | \vec{k} \rangle|^2 \delta(\varepsilon_{\vec{k}'} - \varepsilon_{\vec{k}}) \quad (11.27)$$

mit  $\varepsilon_{\vec{k}} = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m$ , wobei  $|\vec{k}\rangle$  der Anfangs- und  $|\vec{k}'\rangle$  der Endzustand ist. Das Matrixelement erhält man einfach durch Fouriertransformation

$$\langle \vec{k}' | \widehat{V} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{L^3} \int d^3r e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = \frac{1}{L^3} \tilde{V}_{\vec{k} - \vec{k}'}. \quad (11.28)$$

Wenn  $\vec{k}'$  in einem gewissen Raumwinkel  $d\Omega_{\vec{k}'}$  angenommen wird, dann finden wir für die entsprechende Übergangsrate:

$$\begin{aligned} d\Gamma_{\vec{k} \rightarrow \vec{k}'} &= \frac{2\pi}{\hbar L^6} \sum_{\vec{k}' \in d\Omega_{\vec{k}'}} |\tilde{V}_{\vec{k} - \vec{k}'}|^2 \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}'}) = \frac{2\pi}{\hbar L^6} d\Omega_{\vec{k}'} \frac{L^3}{(2\pi)^3} \int dk' k'^2 |\tilde{V}_{\vec{k} - \vec{k}'}|^2 \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}'}) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar L^6} d\Omega_{\vec{k}'} \int d\varepsilon_{\vec{k}'} \frac{L^3 m k'}{(2\pi)^3 \hbar^2} |\tilde{V}_{\vec{k} - \vec{k}'}|^2 \delta(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}'}) = d\Omega_{\vec{k}'} \frac{mk}{4\pi^2 \hbar^3 L^3} |\tilde{V}_{\vec{k} - \vec{k}'}|^2. \end{aligned} \quad (11.29)$$

Die Normierung bezüglich des einlaufenden Teilchenstroms  $j_{ein} = \hbar k / mL^3$  ergibt den differentiellen Wirkungsquerschnitt ( $d\sigma = d\Gamma_{\vec{k} \rightarrow \vec{k}'} / j_{ein}$ )

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^4} |\tilde{V}_{\vec{k} - \vec{k}'}|^2, \quad (11.30)$$

der der ersten Born'schen Näherung aus Kapitel 9 entspricht.

Beziehung zur Rayleigh-Schrödinger Störungstheorie: Im Grenzfall  $\eta \rightarrow 0$  kann das adiabatisch eingeschaltete Potential auch als quasistatisch betrachtet werden und die Evolution des Zustandes  $|\varphi_m\rangle$  führt dann "adiabatisch" auf den gestörten Zustand. Wir betrachten also  $|\tilde{\psi}(t_0)\rangle = e^{i\varepsilon_m t_0 / \hbar} |\varphi_m\rangle$ , wobei  $t_0 \rightarrow -\infty$ . Wir betrachten nun folgende Gleichung für die Wahrscheinlichkeitsamplitude, dass der Originalzustand im adiabatisch eingeschalteten Potential erhalten



bleibt:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt} \langle \varphi_m | \tilde{\psi}(t) \rangle &= \langle \varphi_m | \widehat{V}_I(t) | \tilde{\psi}(t) \rangle = \sum_n \langle \varphi_m | \widehat{V}_I(t) | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \tilde{\psi}(t) \rangle \\
&= \langle \varphi_m | \widehat{V}_I(t) | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \tilde{\psi}(t) \rangle + \sum_{n \neq m} \langle \varphi_m | \widehat{V}_I(t) | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | \tilde{\psi}(t) \rangle.
\end{aligned} \tag{11.31}$$

Nun können wir (11.15) benutzen:

$$\langle \varphi_n | \tilde{\psi}(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle \varphi_n | \widehat{V}_I(t') | \varphi_m \rangle = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{i(\varepsilon_n - \varepsilon_m - i\hbar\eta)t'/\hbar} \langle \varphi_n | \widehat{V}_I | \varphi_m \rangle, \tag{11.32}$$

woraus folgt

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \varphi_m | \tilde{\psi}(t) \rangle = \langle \varphi_m | \widehat{V}_I(t) | \varphi_m \rangle \langle \varphi_m | \tilde{\psi}(t) \rangle + \sum_{n \neq m} \frac{|\langle \varphi_m | \widehat{V}_I | \varphi_n \rangle|^2}{\varepsilon_m - \varepsilon_n + i\hbar\eta} \langle \varphi_m | \tilde{\psi}(t) \rangle + O(V^3). \tag{11.33}$$

Beachte, dass  $\langle \varphi_m | \tilde{\psi}(t) \rangle = 1 + O(V)$ . Für  $\eta \rightarrow 0_+$  gilt:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\varepsilon_m - \varepsilon_n + i\hbar\eta} &= \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n)^2 + \hbar^2\eta^2} - \frac{i\hbar\eta}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n)^2 + \hbar^2\eta^2} \\
&\rightarrow \mathcal{P} \frac{1}{\varepsilon_m - \varepsilon_n} - i\pi\delta(\varepsilon_m - \varepsilon_n),
\end{aligned} \tag{11.34}$$

wobei der Realteil dem Hauptwert und der Imaginärteil der Delta-Funktion entspricht. Aus der Schrödinger-Darstellung folgt, dass

$$\langle \varphi_m | \psi(t) \rangle = \langle \varphi_m | e^{-i\tilde{E}_m t/\hbar} | \tilde{\psi}(t) \rangle \sim e^{-i\tilde{E}_m t/\hbar} \tag{11.35}$$

so dass aus (11.34) folgt, dass

$$\tilde{E}_m = E_m - i \frac{\hbar\Gamma_m}{2} \approx \varepsilon_m + \langle \varphi_m | \widehat{V}_I | \varphi_m \rangle + \mathcal{P} \sum_{n \neq m} \frac{|\langle \varphi_m | \widehat{V}_I | \varphi_n \rangle|^2}{\varepsilon_m - \varepsilon_n} - i\pi \sum_{n \neq m} |\langle \varphi_m | \widehat{V}_I | \varphi_n \rangle|^2 \delta(\varepsilon_m - \varepsilon_n). \tag{11.36}$$

Wenn wir davon ausgehen, dass das Energiespektrum diskret (und nicht entartet) ist, verschwindet der letzte Term in (11.36) und wir finden das Resultat der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie bis zu zweiter Ordnung. Wenn wir jedoch ein kontinuierliches Spektrum annehmen, dann entspricht der letzte Term im wesentlichen der Übergangsrate des Zustandes  $|\varphi_m\rangle$  in einen beliebigen Zustand  $|\varphi_n\rangle$  gleicher Energie. Dies bedeutet, dass der Zustand durch die Präsenz der Störung in andere Zustände zerfallen kann, so dass die Wahrscheinlichkeit im Originalzustand zu bleiben exponentiell mit der Zeit abnimmt:

$$|\langle \varphi_m | \psi(t) \rangle|^2 \propto e^{-\Gamma_m t} \tag{11.37}$$

Diese Zerfallsrate lässt sich durch die Goldene Regel näherungsweise berechnen und entspricht der totalen Übergangsrate. Damit wird der gestörte Zustand zu einer Resonanz, wobei  $\Gamma$  der Breite entspricht.

## 11.4 Harmonisch oszillierende Störung

Nun wenden wir uns einer weiteren wichtigen Klasse zeitabhängiger Störungen zu. Dies sind die harmonisch oszillierenden Potentiale:

$$\widehat{V}(t) = \widehat{V} \cos(\omega t) e^{\eta t} = \frac{\widehat{V}}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) e^{\eta t}, \quad (11.38)$$

wobei wir wiederum den Faktor  $e^{\eta t}$  einführen, der uns erlaubt, das System zur Zeit  $t = -\infty$  als ungestört im stationären Zustand  $|\varphi_m\rangle$  zu betrachten. Die analoge Diskussion wie oben führt zunächst auf die Übergangswahrscheinlichkeitsamplitude:

$$\langle \varphi_n(t) | \psi(t) \rangle = \frac{e^{\eta t}}{2} \left[ \frac{e^{i(\varepsilon_n - \varepsilon_m - \hbar\omega)t/\hbar}}{\varepsilon_m - \varepsilon_n + \hbar\omega + i\hbar\eta} + \frac{e^{i(\varepsilon_n - \varepsilon_m + \hbar\omega)t/\hbar}}{\varepsilon_m - \varepsilon_n - \hbar\omega + i\hbar\eta} \right] \langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_m \rangle \quad (11.39)$$

so dass die Übergangswahrscheinlichkeit durch

$$P_{mn}(t) = |\langle \varphi_n(t) | \psi(t) \rangle|^2 = \frac{e^{2\eta t}}{4} \left[ \frac{1}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n + \hbar\omega)^2 + \hbar^2\eta^2} + \frac{1}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n - \hbar\omega)^2 + \hbar^2\eta^2} + 2\operatorname{Re} \frac{e^{-2i\omega t}}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n + \hbar\omega + i\hbar\eta)(\varepsilon_m - \varepsilon_n - \hbar\omega + i\hbar\eta)} \right] |\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_m \rangle|^2 \quad (11.40)$$

gegeben ist. Der Mischterm mit  $e^{-2i\omega t}$  ist schnell oszillierend und mittelt sich auf lange Zeit gesehen zu Null. Daher werden wir diesen Term von nun an vernachlässigen. Wiederum erhalten wir die Übergangsrate durch Differenzieren nach der Zeit:

$$\frac{d}{dt} P_{mn}(t) = \frac{e^{2\eta t}}{4} |\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_m \rangle|^2 \left[ \frac{2\eta}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n + \hbar\omega)^2 + \hbar^2\eta^2} + \frac{2\eta}{(\varepsilon_m - \varepsilon_n - \hbar\omega)^2 + \hbar^2\eta^2} \right]. \quad (11.41)$$

Dies liefert im Grenzfall  $\eta \rightarrow 0_+$

$$\Gamma_{m \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|\langle \varphi_n | \widehat{V} | \varphi_m \rangle|^2}{4} [\delta(\varepsilon_n - \varepsilon_m - \hbar\omega) + \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_m + \hbar\omega)]. \quad (11.42)$$

Offensichtlich werden Übergänge nur zwischen Zuständen, deren Energie um  $\pm\hbar\omega$  verschieden sind, induziert, im Gegensatz zur Energieerhaltung in den vorhergehenden Fällen. Das System *absorbiert* ( $\varepsilon_n = \varepsilon_m + \hbar\omega$ ) oder *emittiert* ( $\varepsilon_n = \varepsilon_m - \hbar\omega$ ) Energie. Diese Übergänge sind sowohl für kontinuierliche wie auch diskrete Energiespektren möglich. Diese Form der Absorption wird im nächsten Kapitel besonders wichtig werden, wenn wir uns mit der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie beschäftigen.

Im Kapitel 7 haben wir den Fall eines Spins in einem statischen Magnetfeld mit oszillierendem transversen Feld gesehen. Der entsprechende Hamilton-Operator ist gegeben durch

$$\widehat{H} = \underbrace{-\frac{\mu_n}{\hbar} H_0 \widehat{S}_z}_{=\widehat{H}_0} - \underbrace{\frac{\mu_n}{\hbar} H_1 \widehat{S}_x e^{\eta t} \cos \omega t}_{\widehat{V}(t)} \quad (11.43)$$

Ausgehend vom Zustand  $|\uparrow\rangle$  bei  $t \rightarrow -\infty$  betrachten wir den Spinflip-Übergang zum Zustand  $|\downarrow\rangle$ , der um die Energie  $\hbar\omega_0 = \mu_n H_0$  höher liegt. Die Übergangsrate ist gegeben durch

$$\Gamma_{\uparrow \rightarrow \downarrow} = \frac{2\pi}{\hbar} \underbrace{|\langle \downarrow | \frac{\mu_n}{\hbar} H_1 \widehat{S}_x | \uparrow \rangle|^2}_{(\mu_n H_1 / 2)^2 = (\hbar\omega_1)^2} \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_0). \quad (11.44)$$

und ist nur endlich, wenn die Resonanzbedingung  $\omega = \omega_0$  exakt erfüllt ist. Der oszillierende Anteil der Lösung in Kapitel 7 wird hier vollständig ignoriert.

## 11.5 “Verbotene Übergänge” als Zweitordnungsprozesse

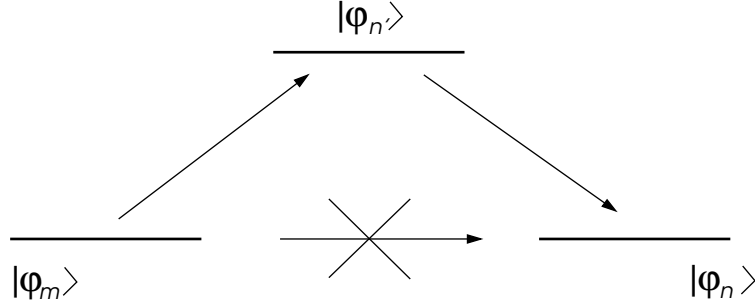
Übergänge erster Ordnung, deren Matrixelemente  $\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_m \rangle$  verschwinden, werden als “*verboten*” bezeichnet. Allerdings sind solche “verbotenen” Übergänge nur bedingt verboten, denn es ist möglich über einen Umweg, d.h. einen Zwischenzustand, zum Ziel zu kommen. Dies wird durch höhere Ordnungen in der Störungstheorie beschrieben, insbesondere Störung zweiter Ordnung, die wir hier kurz betrachten wollen.

Der Übergang von  $|\varphi_m\rangle$  nach  $|\varphi_n\rangle$  mit Hilfe des zeitabhängigen Potentials  $V(t)$  sei verboten. Daher überspringen wir die erste Ordnung in (11.7) und erhalten für die Übergangswahrscheinlichkeitsamplitude

$$\langle \varphi_n | \tilde{\psi}(t) \rangle = \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \sum_{n'} \langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_{n'} \rangle e^{i(\varepsilon_n - \varepsilon_{n'})t'/\hbar + \eta t'} \langle \varphi_{n'} | \hat{V} | \varphi_m \rangle e^{i(\varepsilon_{n'} - \varepsilon_m)t''/\hbar + \eta t''}. \quad (11.45)$$

Die Summe  $\sum_{n'}$  geht über alle stationären Zustände des ungestörten Systems, wobei natürlich  $n$  und  $m$  wegen der verschwindenden Matrixelemente automatisch ausgeschlossen sind. Wenn wir nun  $t_0 \rightarrow -\infty$  wählen und das Integral ausführen, dann erhalten wir

$$\langle \varphi_n | \tilde{\psi}(t) \rangle = e^{i(\varepsilon_m - \varepsilon_n)t/\hbar} \frac{e^{2\eta t}}{\varepsilon_m - \varepsilon_n + 2i\hbar\eta} \sum_{n'} \frac{\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_{n'} \rangle \langle \varphi_{n'} | \hat{V} | \varphi_m \rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_{n'} + i\hbar\eta}. \quad (11.46)$$



Die zeitliche Ableitung des Betragsquadrates führt wieder auf die Übergangsrate

$$\Gamma_{m \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{n'} \frac{\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_{n'} \rangle \langle \varphi_{n'} | \hat{V} | \varphi_m \rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_{n'} + i\hbar\eta} \right|^2 \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_m) \quad (11.47)$$

im Limes  $\eta \rightarrow 0_+$ . Offensichtlich enthält das effektive Matrixelement die Summe über alle möglichen Zwischenzustände. Daher gehen hier auch die Interferenzen zwischen allen Kanälen ein, durch die ein solcher Prozess möglich ist, d.h. wir summieren

$$\sum_{n'} \frac{\langle \varphi_n | \hat{V} | \varphi_{n'} \rangle \langle \varphi_{n'} | \hat{V} | \varphi_m \rangle}{\varepsilon_m - \varepsilon_{n'} + i\hbar\eta} \quad (11.48)$$

vor dem Quadrieren.

# Kapitel 12

## Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung

Das Problem der elektromagnetischen Strahlung und ihrer Wechselwirkung mit Materie steht eigentlich am Anfang der Geschichte der Quantenmechanik, wie wir im Kapitel 1 gesehen haben. Mit den Werkzeugen der modernen Quantenmechanik können wir dieser Physik eine klare und weitergehende Formulierung geben.

### 12.1 Maxwell-Gleichungen und elektromagnetische Strahlung

Die klassische Beschreibung des Elektromagnetismus beruht auf den Maxwell-Gleichungen. Die homogenen Maxwell-Gleichungen (in Gauss'schen Einheiten) sind

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \Rightarrow \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (12.1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \vec{\nabla} \times \left\{ \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right\} = 0 \Rightarrow \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = -\vec{\nabla} \phi \quad (12.2)$$

Das magnetische und elektrische Feld,  $\vec{B}$  und  $\vec{E}$ , lassen sich durch das Vektorpotential  $\vec{A}$  und das skalare Potential  $\phi$  ausdrücken.

Wir nehmen hier an, dass alle Ladungen in der Materie explizit mitgenommen werden, so dass  $\vec{D} = \vec{E}$  und  $\vec{H} = \vec{B}$ , d.h. wir benötigen keine makroskopische Beschreibung der dielektrischen und magnetischen Polarisierung. Die inhomogenen Maxwell-Gleichungen haben daher die Form:

$$4\pi\rho = \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \cdot \vec{A} - \vec{\nabla}^2 \phi, \quad (12.3)$$

$$\frac{4\pi}{c} \vec{j} = \vec{\nabla} \times \vec{B} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) - \vec{\nabla}^2 \vec{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \phi + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2}. \quad (12.4)$$

Wenn wir die Coulomb-Eichung  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$  benützen, dann folgt

$$4\pi\rho = -\vec{\nabla}^2 \phi \Rightarrow \phi(\vec{r}, t) = \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}', t)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (12.5)$$

wobei für Punktladungen gilt

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_j Q_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j(t)) \Rightarrow \phi(\vec{r}, t) = \sum_j \frac{Q_j}{|\vec{r} - \vec{r}_j(t)|}, \quad (12.6)$$

wobei  $Q_j$  die Ladung des Teilchens  $j$  bezeichnet. Da die homogene Gleichung  $\vec{\nabla}^2 \phi = 0$  nur noch die triviale Lösung besitzt, können wir daher sagen, dass in der Coulomb-Eichung das skalare Potential nur von den Teilchenkoordinaten abhängt.

Wir können (12.1 - 12.4) zur Wellengleichung der elektromagnetischen Strahlung zusammenfassen:

$$\left[ \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \vec{\nabla}^2 \right] \vec{A} = \square \vec{A} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \phi. \quad (12.7)$$

Dabei sehen wir, dass die rechte Seite durch die Ladungen der Materie bestimmt wird. Falls wir uns in einem ladungsfreien Raum befinden, dann beschreibt diese Gleichung die freie elektromagnetische Strahlung:

$$\left. \begin{array}{l} \square \vec{A} = 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\vec{k}, \lambda} \left[ A_{\vec{k}, \lambda} \vec{e}_{\vec{k}, \lambda} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega_{\vec{k}} t} + A_{\vec{k}, \lambda}^* \vec{e}_{\vec{k}, \lambda}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r} + i\omega_{\vec{k}} t} \right]. \quad (12.8)$$

Hier ist  $\vec{e}_{\vec{k}, \lambda}$  der Polarisationsvektor zum Wellenvektor  $\vec{k}$  mit Index  $\lambda = \{1, 2\}$ :  $\vec{e}_{\vec{k}, \lambda} \cdot \vec{e}_{\vec{k}, \lambda'} = \delta_{\lambda, \lambda'}$ . Die Polarisation ist transvers, d.h.  $\vec{k} \cdot \vec{e}_{\vec{k}, \lambda} = 0$  wegen  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ . Die Dispersion ist  $\omega_{\vec{k}} = c|\vec{k}| = ck$ . Die Wellenvektoren werden durch periodische Randbedingung im kubischen Kasten der Kantenlänge  $L$  festgelegt,  $\vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)$ . Die freie Strahlung wird daher durch unabhängige Moden  $(\vec{k}, \lambda)$  aufgebaut.

Wir können nun das elektrische und magnetische Feld ausdrücken als,

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{r}, t) &= -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{r}, t) \\ &= \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{i\omega_{\vec{k}}}{c} \left[ A_{\vec{k}, \lambda} \vec{e}_{\vec{k}, \lambda} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega_{\vec{k}} t} - A_{\vec{k}, \lambda}^* \vec{e}_{\vec{k}, \lambda}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r} + i\omega_{\vec{k}} t} \right] \end{aligned} \quad (12.9)$$

$$\begin{aligned} \vec{B}(\vec{r}, t) &= \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}, t) \\ &= \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\vec{k}, \lambda} \left[ (i\vec{k} \times \vec{e}_{\vec{k}, \lambda}) A_{\vec{k}, \lambda} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega_{\vec{k}} t} - (i\vec{k} \times \vec{e}_{\vec{k}, \lambda}^*) A_{\vec{k}, \lambda}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r} + i\omega_{\vec{k}} t} \right] \end{aligned} \quad (12.10)$$

Die Energie des Strahlungsfeldes, gemittelt über eine Periode  $2\pi/\omega$ , ist gegeben durch,

$$E_{st} = \int d^3r \frac{\vec{E}^2 + \vec{B}^2}{8\pi} = \int d^3r \frac{\vec{E}^2}{4\pi} = \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{\omega_{\vec{k}}^2}{2\pi c^2} |A_{\vec{k}, \lambda}|^2. \quad (12.11)$$

Nun können wir aber die elektromagnetische Strahlung durch Photonen beschreiben. Jede Mode  $(\vec{k}, \lambda)$  hat eine gewisse Anzahl Photonen  $N_{\vec{k}, \lambda}$  mit der Energie  $\hbar\omega_{\vec{k}}$ , so dass die gesamte Energie ausgedrückt werden kann als

$$E = \sum_{\vec{k}, \lambda} N_{\vec{k}, \lambda} \hbar\omega_{\vec{k}}, \quad (12.12)$$

woraus sich durch Vergleich mit (12.11) die Beziehung

$$N_{\vec{k}, \lambda} = \frac{\omega_{\vec{k}}}{2\pi\hbar c^2} |A_{\vec{k}, \lambda}|^2 \quad (12.13)$$

ergibt.

## 12.2 Die Wechselwirkung mit der Materie

Die Schrödinger-Gleichung für Elektronen in einem elektromagnetischen Feld ist gegeben durch

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[ \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right)^2 + e\phi(\vec{r}, t) + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t) \quad (12.14)$$

Dies stellt die minimale Kopplung dar. Wir haben bereits im Kapitel 6 über die Eichtransformation gesprochen:

$$\begin{aligned} \vec{A} &\rightarrow \vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla} \chi(\vec{r}, t), \\ \phi &\rightarrow \phi' = \phi - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \chi(\vec{r}, t), \\ \psi(\vec{r}, t) &\rightarrow \psi'(\vec{r}, t) = e^{ie\chi(\vec{r}, t)/\hbar c} \psi(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (12.15)$$

Messbare Größen (Observable) sind unabhängig von der Eichung.

Wir separieren (12.14) in einen Teil, der den Hamilton-Operator des quantenmechanischen Systems darstellt, und den Rest, der die Kopplung mit der Strahlung beschreibt:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + U(\hat{\vec{r}}), \quad (12.16)$$

$$\hat{H}_K = -\frac{e}{2mc} \{ \hat{\vec{p}} \cdot \vec{A}(\hat{\vec{r}}) + \vec{A}(\hat{\vec{r}}) \cdot \hat{\vec{p}} \} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2(\hat{\vec{r}}) + e\phi(\hat{\vec{r}}), \quad (12.17)$$

wobei wir uns hier auf ein System mit einem einzelnen Teilchen beschränken wollen. Beachte, dass für die Coulomb-Eichung gilt  $\hat{\vec{p}} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \hat{\vec{p}}$ . Nun führen wir den Ladungsstromdichte-Operator ein

$$\hat{\vec{j}}(\vec{r}) = \left[ \begin{array}{l} \frac{1}{2m} \left\{ \hat{\vec{p}} \delta(\vec{r} - \hat{\vec{r}}) + \delta(\vec{r} - \hat{\vec{r}}) \hat{\vec{p}} \right\} - \frac{e}{mc} \vec{A}(\vec{r}, t) \delta(\vec{r} - \hat{\vec{r}}) \\ = \hat{\vec{j}}^{(p)} \quad (\text{paramagnetisch}) \quad = \hat{\vec{j}}^{(d)} \quad (\text{diamagnetisch}) \end{array} \right], \quad (12.18)$$

wobei wir einen paramagnetischen und einen diamagnetischen Teil unterscheiden. Der Ladungsdichte-Operator ist  $\hat{\rho}(\vec{r}) = \delta(\vec{r} - \hat{\vec{r}})$ . Damit erhält  $\hat{H}_K$  die kompakte Form

$$\hat{H}_K = \int d^3r \left[ -\frac{e}{c} \hat{\vec{j}}^{(p)}(\vec{r}) \cdot \vec{A}(\vec{r}) + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}(\vec{r})^2 \hat{\rho}(\vec{r}) + e \hat{\rho}(\vec{r}) \phi(\vec{r}, t) \right] \quad (12.19)$$

Wir betrachten nun die Situation, in der das Teilchen einem freien elektromagnetischen Strahlungsfeld ausgesetzt ist ( $\phi = 0$ ). Dabei beschränken wir uns auf die Kopplung niedrigster (linearer) Ordnung im Strahlungsfeld

$$\hat{H}_K = -\frac{e}{c\sqrt{L^3}} \sum_{\vec{k}, \lambda} \left[ A_{\vec{k}, \lambda} \hat{\vec{j}}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}, \lambda} e^{-i\omega t} + A_{\vec{k}, \lambda}^* \hat{\vec{j}}_{\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}, \lambda}^* e^{i\omega t} \right], \quad (12.20)$$

d.h. nur die Kopplung der paramagnetischen Stromdichte wird miteinbezogen. Hier ist

$$\hat{\vec{j}}_{\vec{k}}^{(p)} = \int d^3r e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \hat{\vec{j}}^{(p)}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \left[ \frac{\hat{\vec{p}}}{m} e^{-i\vec{k} \cdot \hat{\vec{r}}} + e^{-i\vec{k} \cdot \hat{\vec{r}}} \frac{\hat{\vec{p}}}{m} \right] \quad (12.21)$$

die paramagnetische Stromdichte im Impulsraum. Das elektromagnetische Feld induziert einen Übergang des quantenmechanischen Systems von einem Zustand in einen anderen. Die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand  $|0\rangle$  (Grundzustand) zum angeregten Zustand  $|n\rangle$  in diesem oszillierenden Feld kann mit Hilfe der Goldenen Regel berechnet werden (siehe Kap. 11.4). Für eine einzelne Mode  $(\vec{k}, \lambda)$  finden wir,

$$\Gamma_{0 \rightarrow n; \vec{k}, \lambda} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_0 - \hbar\omega_{\vec{k}}) \frac{e^2}{L^3 c^2} |A_{\vec{k}, \lambda}|^2 |\langle n | \hat{j}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k} \lambda} | 0 \rangle|^2. \quad (12.22)$$

Dies entspricht der Absorptionsrate für die Mode  $(\vec{k}, \lambda)$ . Im folgenden nehmen wir an, dass die Strahlung inkohärent ist, d.h. Interferenzeffekte zwischen verschiedenen Moden können vernachlässigt werden, und jede Mode darf für sich alleine betrachtet werden. Dann ist die totale Absorptionsrate

$$\Gamma_{0 \rightarrow n} = \frac{1}{L^3} \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{2\pi e^2}{\hbar c^2} \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_0 - \hbar\omega_{\vec{k}}) |A_{\vec{k}, \lambda}|^2 |\langle n | \hat{j}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k} \lambda} | 0 \rangle|^2. \quad (12.23)$$

Wir verwenden nun

$$\frac{1}{L^3} \sum_{\vec{k}} \rightarrow \int \frac{dk k^2}{(2\pi)^3} d\Omega_{\vec{k}} = \int \frac{d\omega \omega^2}{(2\pi c)^3} d\Omega_{\vec{k}}. \quad (12.24)$$

Damit drücken wir die Absorptionsrate für  $(\vec{k}, \lambda)$  im Winkelraumelement  $d\Omega_{\vec{k}}$  aus:

$$\Gamma_{0 \rightarrow n; \vec{k} \in d\Omega_{\vec{k}}} = \frac{2\pi e^2}{\hbar^2 c^2} \frac{\omega_{0n}^2}{(2\pi c)^3} \sum_{\lambda} |A_{\vec{k}, \lambda}|^2 |\langle n | \hat{j}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k} \lambda} | 0 \rangle|^2 d\Omega_{\vec{k}} \quad (12.25)$$

( $\hat{k} = \vec{k}/|\vec{k}|$  und  $\hbar\omega_{0n} = \varepsilon_n - \varepsilon_0 = \hbar\omega$ ). Beachte, dass die Intensität des Strahlungsfeldes für eine gegebene Mode definiert ist durch

$$I_{\lambda, \hat{k}}(\omega) = \frac{\omega^4 |A_{\vec{k}, \lambda}|^2}{(2\pi c)^4} d\Omega_{\vec{k}} = \underbrace{\frac{\omega^2 |A_{\vec{k}, \lambda}|^2}{2\pi c^2}}_{\text{Energie}} \underbrace{\frac{\omega^2 c}{(2\pi c)^3}}_{\text{Länge}^{-2}} d\Omega_{\vec{k}}. \quad (12.26)$$

Die Absorptionsrate hängt also linear von der Strahlungsintensität ab. Dies ist natürlich eine Folge unserer störungstheoretischen Näherung. Nicht-lineare Übergänge kommen durch kompliziertere Prozesse höherer Ordnung zustande und sind wichtig in der Laserphysik (hohe Intensitäten).

Es ist auch der umgekehrte Prozess möglich, dass nämlich durch das Strahlungsfeld ein Übergang des quantenmechanischen Systems von einem Zustand höherer Energie zu einem niedriger Energie ausgelöst wird. Wir sprechen dann von *induzierter Emission*. Die entsprechende Übergangsrate berechnet sich in gleicher Weise wie die Absorptionsrate:

$$\Gamma_{n \rightarrow 0; \vec{k} \in d\Omega_{\vec{k}}} = \frac{2\pi e^2}{\hbar^2 c^2} \frac{\omega_{n0}^2}{(2\pi c)^3} \sum_{\lambda} |A_{\vec{k}, \lambda}|^2 |\langle 0 | \hat{j}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k} \lambda} | n \rangle|^2 d\Omega_{\vec{k}} \quad (12.27)$$

was offensichtlich identisch ist mit der Absorptionsrate

$$\Gamma_{n \rightarrow 0; \vec{k} \in d\Omega_{\vec{k}}} = \Gamma_{0 \rightarrow n; \vec{k} \in d\Omega_{\vec{k}}}. \quad (12.28)$$

Photon-Absorption: Das Strahlungsfeld kann als Schauer von Teilchen (Photonen) betrachtet werden. Daher können wir die Absorption als Photon-Absorption betrachten. Ohne uns vorerst

um die Quantisierung der Strahlung zu kümmern, können wir die Absorptionrate (12.23) mit Hilfe von (12.13) ausdrücken:

$$\Gamma_{0 \rightarrow n; \vec{k}, \lambda} = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega} \frac{N_{\vec{k}, \lambda}}{L^3} \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_0 - \hbar\omega) |\langle n | \hat{j}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} | 0 \rangle|^2 \quad (12.29)$$

Dabei entspricht  $N_{\vec{k}, \lambda}/L^3$  der Photonendichte in der entsprechenden Mode. Wir können auch analog zur Streutheorie hier nun einen Wirkungsquerschnitt für die Photonen berechnen. Die Stromdichte der einfallenden Photonen mit  $\vec{k}$  ist  $j_{\text{Photon}} = \sum_{\lambda} N_{\vec{k}, \lambda} c/L^3$ . Der Absorptionsquerschnitt bei gegebener Frequenz  $\omega$  ist dann

$$\sigma_{\text{abs}, \vec{k}}(\omega) = \sum_n \frac{\Gamma_{0 \rightarrow n; \vec{k}}}{j_{\text{Photon}}} = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega c} \sum_{n, \lambda} |\langle n | \hat{j}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} | 0 \rangle|^2 \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_0 - \hbar\omega) \quad (12.30)$$

Es bleibt uns natürlich nun noch das Matrixelement  $\langle \dots \rangle$  zu berechnen. Im folgenden Abschnitt werden wir uns mit einigen wichtigen Näherungen beschäftigen.

## 12.3 Matrix-Element in der Dipol- und Quadrupolnäherung

Wenn wir ein quantenmechanisches System mit Zentralpotential betrachten, ergeben sich interessante Auswahlregeln. Dies ist der Fall für Atome. Die Ausdehnung von Atomen ist sehr viel kleiner als die Wellenlänge der Strahlung, die absorbiert oder emittiert wird, d.h.  $ka_0 \ll 1$ , denn  $\hbar\omega_k = \hbar kc \sim 1 Ry = e^2/2a_0$  so dass  $ka_0 = e^2/2\hbar c = \alpha/2 = 1/274$ . Daher können wir für ein Atom, das sich am Ursprung befindet, die Stromdichte annähern durch

$$\hat{j}_{-\vec{k}}^{(p)} \approx \sum_j \left\{ \frac{\hat{p}_j}{2m} (1 + i\vec{k} \cdot \hat{r}_j + \dots) + (1 + i\vec{k} \cdot \hat{r}_j + \dots) \frac{\hat{p}_j}{2m} \right\}, \quad (12.31)$$

wobei wir die Stromdichte für viele Elektronen verallgemeinert haben. Wir werden nun zwei Stufen der Näherung betrachten.

*Elektrischer Dipol:* Zuerst vernachlässigen wir den Term mit  $\vec{k} \cdot \vec{r}_j$  in (12.31). Für das Matrixelement  $\langle n | \hat{j}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} | 0 \rangle$  benötigen wir daher nur das Matrixelement des Impulses. Es gilt folgende Beziehung, falls der Hamilton-Operator keine Potentiale enthält, die von der Geschwindigkeit abhängen:

$$[\hat{r}_j, \hat{H}_0] = [\hat{r}_j, \frac{\hat{p}_j^2}{2m}] = \frac{i\hbar}{m} \hat{p}_j. \quad (12.32)$$

Daraus folgt, dass das Matrixelement

$$\langle n | \sum_j \hat{p}_j \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} | 0 \rangle = \sum_j \frac{m}{i\hbar} \langle n | (\hat{r}_j \hat{H}_0 - \hat{H}_0 \hat{r}_j) \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} | 0 \rangle = \sum_j \frac{m}{i\hbar} (\varepsilon_0 - \varepsilon_n) \langle n | \hat{r}_j \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} | 0 \rangle \quad (12.33)$$

durch das Dipolmatrixelement  $\langle n | \hat{r} | 0 \rangle$  ausgedrückt wird. Somit erhalten wir für den Absorptionsquerschnitt

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{c} \omega \sum_{n, \lambda} |\langle n | \sum_j \hat{r}_j \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} | 0 \rangle|^2 \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_0 - \hbar\omega). \quad (12.34)$$

Beachte, dass  $\hat{r}$  ein Vektoroperator ist, so dass für zentralsymmetrische Systeme die Auswahlregeln (Wigner-Eckart-Theorem), das wir in Kap. 6 besprochen hatten, anwendbar sind:



$$\begin{aligned}
\langle nlm | \hat{z} | n'l'm' \rangle \neq 0 &\Leftrightarrow l' = l \pm 1, \quad m' = m \\
\langle nlm | (\hat{x} + i\hat{y}) | n'l'm' \rangle \neq 0 &\Leftrightarrow l' = l \pm 1, \quad m' = m - 1 \\
\langle nlm | (\hat{x} - i\hat{y}) | n'l'm' \rangle \neq 0 &\Leftrightarrow l' = l \pm 1, \quad m' = m + 1
\end{aligned} \tag{12.35}$$

Die Polarisation der Strahlung bestimmt, welche Übergänge zum Zuge kommen. Insbesondere führt zirkulär polarisierte Strahlung ( $\vec{e}_{\vec{k}\lambda} = (1, \pm i, 0)/\sqrt{2}$  für  $\vec{k} \parallel z$ ) zur Änderung der (magnetischen) Quantenzahl  $m$ , d.h. der Drehimpuls des Strahlungsfeldes (Photons) wird auf das Atom übertragen.

Dipol-Summenregel: Für den Dipolabsorptionsquerschnitt eines Systems mit  $N$  Elektronen gilt folgende Summenregel:

$$\int_0^\infty d\omega \sigma_{abs}(\omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{mc} N. \tag{12.36}$$

*Beweis:* Wir gehen vom Kommutator

$$[\widehat{\vec{P}} \cdot \vec{e}, \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}] = \sum_{i,j} [\widehat{p}_i \cdot \vec{e}, \widehat{r}_j \cdot \vec{e}] = -i\hbar \sum_{i,j} \delta_{ij} = -i\hbar N \tag{12.37}$$

aus, wobei  $\vec{e} \cdot \vec{e} = 1$  und  $\widehat{\vec{P}} = \sum_{j=1}^N \widehat{p}_j$  und  $\widehat{\vec{R}} = \sum_{j=1}^N \widehat{r}_j$ . Mit Hilfe der Beziehung

$$\widehat{\vec{P}} = \frac{m}{i\hbar} [\widehat{\vec{R}}, \widehat{H}_0] \tag{12.38}$$

erhalten wir für einen beliebigen Zustand  $|0\rangle$

$$\begin{aligned}
-i\hbar N &= \langle 0 | \{ \widehat{\vec{P}} \cdot \vec{e} \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e} - \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e} \widehat{\vec{P}} \cdot \vec{e} \} | 0 \rangle \\
&= \sum_n \left\{ \langle 0 | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e} | n \rangle \langle n | \widehat{\vec{P}} \cdot \vec{e} | 0 \rangle - \langle 0 | \widehat{\vec{P}} \cdot \vec{e} | n \rangle \langle n | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e} | 0 \rangle \right\} \\
&= \frac{2m}{i\hbar} \sum_n (\varepsilon_n - \varepsilon_0) |\langle n | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e} | 0 \rangle|^2.
\end{aligned} \tag{12.39}$$

Daraus folgt direkt die Dipolsummenregel. Diese ist nur anwendbar solange keine Potentiale vorhanden sind, die von der Geschwindigkeit abhängen.

Magnetischer Dipol und elektrischer Quadrupol: Nun betrachten wir die nächsthöhere Korrektur in (12.31). Wir nehmen nun folgende Zerlegung für diese Korrektur vor:

$$\begin{aligned}
\delta \hat{j}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} &= \frac{i}{2m} \sum_j \left\{ (\vec{e}_{\vec{k}\lambda} \cdot \widehat{p}_j) (\vec{k} \cdot \widehat{r}_j) + (\vec{k} \cdot \widehat{r}_j) (\widehat{p}_j \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda}) \right\} \\
&= \frac{i}{2m} \sum_j (\vec{k} \times \vec{e}_{\vec{k}\lambda}) \cdot (\widehat{r}_j \times \widehat{p}_j) \\
&\quad + \frac{i}{4m} \sum_j \sum_{\mu, \nu = \{x, y, z\}} k_\mu (\vec{e}_{\vec{k}\lambda})_\nu \{ \widehat{r}_{j\mu} \widehat{p}_{j\nu} + \widehat{p}_{j\nu} \widehat{r}_{j\mu} + \widehat{r}_{j\nu} \widehat{p}_{j\mu} + \widehat{p}_{j\mu} \widehat{r}_{j\nu} \}.
\end{aligned} \tag{12.40}$$

Der erste der beiden Terme enthält den Drehimpulsoperator

$$\sum_j \widehat{\vec{r}}_j \times \widehat{\vec{p}}_j = \widehat{\vec{L}} = \frac{2mc}{e} \widehat{\vec{M}}, \quad (12.41)$$

wobei  $\widehat{\vec{M}}$  dem orbitalen magnetischen Moment entspricht. Daher erhalten wir aus diesem Term das Matrixelement

$$\frac{c}{\hbar e} (\vec{k} \times \vec{e}_{\vec{k}\lambda}) \cdot \langle n | \widehat{\vec{M}} | 0 \rangle, \quad (12.42)$$

das den *magnetischen Dipolübergang* beschreibt. Beachte, dass dieses Matrixelement im Vergleich zum elektrischen Dipolübergang cirka um einen Faktor  $\alpha = 1/137$  reduziert ist.

Der zweite Term in (12.40) kann mit Hilfe der Beziehung

$$[\widehat{r}_{j\mu} \widehat{r}_{j\nu}, \widehat{H}_0] = \frac{i\hbar}{m} (\widehat{r}_{j\mu} \widehat{p}_{j\nu} + \widehat{p}_{j\mu} \widehat{r}_{j\nu}) \quad (12.43)$$

umgeformt werden, und das resultierende Matrixelement ist dann

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\hbar} \sum_{\mu,\nu} k_\mu (\vec{e}_{\vec{k}\lambda})_\nu \sum_j \langle 0 | [\widehat{r}_{j\mu} \widehat{r}_{j\nu}, \widehat{H}_0] | n \rangle &= \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_0}{2\hbar} \sum_{\mu,\nu} k_\mu (\vec{e}_{\vec{k}\lambda})_\nu \underbrace{\langle 0 | \sum_j \widehat{r}_{j\mu} \widehat{r}_{j\nu} | n \rangle}_{\rightarrow \frac{1}{e} \langle 0 | \widehat{Q}_{\mu\nu} | n \rangle}, \end{aligned} \quad (12.44)$$

wobei

$$\widehat{Q}_{\mu\nu} = e \sum_j \left( \widehat{r}_{j\mu} \widehat{r}_{j\nu} - \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu} \widehat{r}_j^2 \right) \quad (12.45)$$

der Operator des *elektrischen Quadrupolmomentes* ist. Der zweite Term in  $\widehat{Q}_{\mu\nu}$  gibt keinen Beitrag, da  $\vec{k} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} = 0$ . Hier ergibt der Vergleich mit dem elektrischen Dipolübergang eine Reduktion von  $\sim ka_0 \sim \alpha$  falls  $\varepsilon_n - \varepsilon_0 \sim 1Ry$ .

## 12.4 Quantisierung des Strahlungsfeldes

Wie schon früher erwähnt wurde, können wir das Strahlungsfeld auffassen als Moden  $(\vec{k}, \lambda)$ , die mit einer gewissen Zahl von Photonen,  $N_{\vec{k},\lambda}$ , "besetzt" sind. Diesen Vielphotonenzustand schreiben wir in der Form eines *Besetzungszustandes*

$$|N_{\vec{k}_1,\lambda_1}, N_{\vec{k}_2,\lambda_2}, \dots, N_{\vec{k},\lambda}, \dots\rangle \quad (12.46)$$

dessen Energie gegeben wird durch  $E_{ph} = \sum_j N_{\vec{k}_j,\lambda_j} \hbar c |\vec{k}_j|$ . Bis anhin haben wir uns nicht darum gekümmert, was mit dem Strahlungsfeld bei einem Übergang passiert, da das Strahlungsfeld nur als von aussen gegebenes Potential auftrat. Dies ändert sich jedoch, wenn wir von Photonen sprechen, bei denen es sich auch um quantenmechanische Teilchen handelt. Wie wir bereits im Kapitel 1 gesehen haben, ist der Übergang eines Atoms von einem Zustand zum anderen mit der Vernichtung oder Erzeugung eines Photons verbunden. Dies ist die Basis von Einsteins Quantenhypothese für den photoelektrischen Effekt wie auch der Atomspektren von Bohr. Wir werden daher die Theorie der Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung um das Konzept der Photonabsorption und -emission erweitern.

Kanonische Quantisierung: Wir starten noch einmal von der Gleichung für das freie Strahlungsfeld:

$$\left( \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \vec{\nabla}^2 \right) \vec{A}(\vec{r}, t) = 0 \quad (12.47)$$

mit der Lösung (Coulomb-Eichung  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ ),

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\vec{k}, \lambda} \left\{ q_{\vec{k}\lambda}(t) \vec{e}_{\vec{k},\lambda} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + q_{\vec{k}\lambda}^*(t) \vec{e}_{\vec{k},\lambda}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right\} \quad (12.48)$$

mit  $q_{\vec{k},\lambda}(t) = A_{\vec{k}\lambda} e^{-i\omega t}$  gemäss (12.8). Diese Variable erfüllt die Gleichung eines harmonischen Oszillators,

$$\frac{d^2}{dt^2} q_{\vec{k}\lambda} + \omega_{\vec{k}}^2 q_{\vec{k}\lambda} = 0. \quad (12.49)$$

Das elektrische und magnetische Feld sind,

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{i}{\sqrt{L^3}} \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{\omega_{\vec{k}}}{c} \left\{ q_{\vec{k}\lambda}(t) \vec{e}_{\vec{k},\lambda} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} - q_{\vec{k}\lambda}^*(t) \vec{e}_{\vec{k},\lambda}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right\}, \quad (12.50)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \frac{i}{\sqrt{L^3}} \sum_{\vec{k}, \lambda} \left\{ q_{\vec{k}\lambda}(t) (\vec{k} \times \vec{e}_{\vec{k},\lambda}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} - q_{\vec{k}\lambda}^*(t) (\vec{k} \times \vec{e}_{\vec{k},\lambda}^*) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right\}.$$

Damit drücken wir nun die Energie des Strahlungsfeldes aus:

$$E_{SF} = \frac{1}{8\pi} \int d^3r (\vec{E}^2 + \vec{B}^2) = \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{\omega_{\vec{k}}^2}{4\pi c^2} \left\{ q_{\vec{k}\lambda}(t) q_{\vec{k}\lambda}^*(t) + q_{\vec{k}\lambda}^*(t) q_{\vec{k}\lambda}(t) \right\} \quad (12.51)$$

Die Energie ist eine Summe unabhängiger Moden, für die wir nun neue Variablen einführen:

$$Q_{\vec{k}\lambda} = \frac{1}{\sqrt{4\pi c^2}} (q_{\vec{k}\lambda} + q_{\vec{k}\lambda}^*) \quad \text{und} \quad P_{\vec{k}\lambda} = \frac{d}{dt} Q_{\vec{k}\lambda} = -\frac{i}{\sqrt{4\pi c^2}} \omega_{\vec{k}} (q_{\vec{k}\lambda} - q_{\vec{k}\lambda}^*) \quad (12.52)$$

wodurch wir die Energie neu ausdrücken als,

$$E_{SF} = \sum_{\vec{k}, \lambda} H_{\vec{k}, \lambda} = \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{1}{2} (P_{\vec{k}\lambda}^2 + \omega_{\vec{k}}^2 Q_{\vec{k}\lambda}^2). \quad (12.53)$$

Jede Mode besitzt eine Hamilton-Funktion, die einem eindimensionalen harmonischen Oszillator entspricht ( $Q_{\vec{k}\lambda}$  als Orts- und  $P_{\vec{k}\lambda}$  als Impulsvariable). Nun wenden wir das Korrespondenzprinzip an und betrachten die Variablen  $Q$  und  $P$  als Operatoren mit der Kommutationsrelation

$$[\hat{Q}_{\vec{k}\lambda}, \hat{P}_{\vec{k}'\lambda'}] = i\hbar \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (12.54)$$

Gemäss der Standardmethode für harmonische Oszillatoren (Kap.4) führen wir nun folgende (Auf-/Absteige-)Operatoren ein,

$$\hat{a}_{\vec{k}\lambda} = \frac{\omega_{\vec{k}} \hat{Q}_{\vec{k}\lambda} + i \hat{P}_{\vec{k}\lambda}}{\sqrt{2\hbar\omega_{\vec{k}}}} = \sqrt{\frac{\omega_{\vec{k}}}{2\pi\hbar c^2}} \hat{q}_{\vec{k}\lambda}, \quad \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger = \frac{\omega_{\vec{k}} \hat{Q}_{\vec{k}\lambda} - i \hat{P}_{\vec{k}\lambda}}{\sqrt{2\hbar\omega_{\vec{k}}}} = \sqrt{\frac{\omega_{\vec{k}}}{2\pi\hbar c^2}} \hat{q}_{\vec{k}\lambda}^\dagger, \quad (12.55)$$

die folgende Kommutationsrelationen erfüllen:

$$[\hat{a}_{\vec{k}\lambda}, \hat{a}_{\vec{k}'\lambda'}^\dagger] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\lambda\lambda'}, \quad [\hat{a}_{\vec{k}\lambda}, \hat{a}_{\vec{k}'\lambda'}] = [\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger, \hat{a}_{\vec{k}'\lambda'}^\dagger] = 0. \quad (12.56)$$

Daraus folgt für den Hamilton-Operator (Strahlungsfeldenergie):

$$\hat{H}_{SF} = \sum_{\vec{k}\lambda} \hbar\omega_{\vec{k}} \left( \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right) = \sum_{\vec{k}, \lambda} \hbar\omega_{\vec{k}} \left( \hat{N}_{\vec{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right). \quad (12.57)$$

$\widehat{N}_{\vec{k}\lambda}$  ist der Zahloperator für die Photonen in der Mode  $(\vec{k}, \lambda)$ . Die stationären und normierten Eigenzustände dieses Hamilton-Operators sind gegeben durch

$$\frac{\dots \left(\widehat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger\right)^{N_{\vec{k}\lambda}} \dots \left(\widehat{a}_{\vec{k}_2\lambda_2}^\dagger\right)^{N_{\vec{k}_2\lambda_2}} \left(\widehat{a}_{\vec{k}_1\lambda_1}^\dagger\right)^{N_{\vec{k}_1\lambda_1}}}{\sqrt{N_{\vec{k}_1\lambda_1}! N_{\vec{k}_2\lambda_2}! \dots N_{\vec{k}\lambda}! \dots}} |00\dots 0\dots\rangle = |N_{\vec{k}_1\lambda_1} N_{\vec{k}_2\lambda_2} \dots N_{\vec{k}\lambda} \dots\rangle. \quad (12.58)$$

Es gilt auch

$$\begin{aligned} \widehat{a}_{\vec{k}\lambda} |N_{\vec{k}_1\lambda_1} N_{\vec{k}_2\lambda_2} \dots N_{\vec{k}\lambda} \dots\rangle &= \sqrt{N_{\vec{k}\lambda}} |N_{\vec{k}_1\lambda_1} N_{\vec{k}_2\lambda_2} \dots N_{\vec{k}\lambda} - 1 \dots\rangle, \\ \widehat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger |N_{\vec{k}_1\lambda_1} N_{\vec{k}_2\lambda_2} \dots N_{\vec{k}\lambda} \dots\rangle &= \sqrt{N_{\vec{k}\lambda} + 1} |N_{\vec{k}_1\lambda_1} N_{\vec{k}_2\lambda_2} \dots N_{\vec{k}\lambda} + 1 \dots\rangle. \end{aligned} \quad (12.59)$$

Feldoperatoren: Wir können damit auch das Vektorpotential als Operator schreiben. Diesen bezeichnet man als Feldoperator,

$$\widehat{A}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{\vec{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\vec{k}}}} \left\{ \widehat{a}_{\vec{k}\lambda} \vec{e}_{\vec{k}\lambda} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \widehat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger \vec{e}_{\vec{k}\lambda}^* e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right\}, \quad (12.60)$$

womit wir nun den Hamilton-Operator  $\widehat{H}_K$  neu schreiben können. Wir beschränken uns auf die Kopplung des Feldes an die paramagnetische Stromdichte,

$$\widehat{H}'_K = -\frac{e}{c} \int d^3r \widehat{\vec{j}}^{(p)}(\vec{r}) \cdot \widehat{A}(\vec{r}) = -\frac{e}{c\sqrt{L^3}} \sum_{\vec{k}, \lambda} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\vec{k}}}} \left\{ \widehat{\vec{j}}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} \widehat{a}_{\vec{k}\lambda} + \widehat{\vec{j}}_{\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda}^* \widehat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger \right\} \quad (12.61)$$

Diese Neuformulierung unter Einbezug der Strahlungsquantisierung ist eine Vorwegnahme der zweiten Quantisierung, die wir in Kap.14 behandeln werden, wo wir uns mit Vielteilchenproblemen beschäftigen werden.

Photon-Absorption und -Emission: Tatsächlich erlaubt uns die Strahlungsquantisierung neue Aspekte der Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung zu diskutieren. Betrachten wir zunächst den Fall der Absorption. Dies entspricht dem Übergang zwischen zwei Zuständen:

$$|0; N_{\vec{k}_1\lambda_1} \dots N_{\vec{k}\lambda} \dots\rangle \rightarrow |n; N_{\vec{k}_1\lambda_1} \dots N_{\vec{k}\lambda} - 1 \dots\rangle \quad (12.62)$$

mit  $\hbar\omega_{\vec{k}} = \varepsilon_n - \varepsilon_0 > 0$ , d.h. ein Photon der Mode  $(\vec{k}, \lambda)$  wird absorbiert. Das Matrixelement der Übergangsrate zerfällt in zwei Teile:

$$\begin{aligned} &\langle n; N_{\vec{k}_1\lambda_1} \dots N_{\vec{k}\lambda} - 1 \dots | \widehat{H}'_K | 0; N_{\vec{k}_1\lambda_1} \dots N_{\vec{k}\lambda} \dots \rangle \\ &= -\frac{e}{c\sqrt{L^3}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\vec{k}}}} \langle n | \widehat{\vec{j}}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} | 0 \rangle \underbrace{\langle N_{\vec{k}_1\lambda_1} \dots N_{\vec{k}\lambda} - 1 \dots | \widehat{a}_{\vec{k}\lambda} | N_{\vec{k}_1\lambda_1} \dots N_{\vec{k}\lambda} \dots \rangle}_{=\sqrt{N_{\vec{k}\lambda}}} \end{aligned} \quad (12.63)$$

Somit ist die Übergangsrate

$$\Gamma_{0 \rightarrow n; \vec{k}\lambda} = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega L^3} |\langle n | \widehat{\vec{j}}_{-\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} | 0 \rangle|^2 N_{\vec{k}\lambda} \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_0 - \hbar\omega), \quad (12.64)$$

identisch mit dem früheren Resultat (12.29).

Analog berechnen wir die Photonemissionsrate mit dem Matrixelement

$$\begin{aligned}
& \langle 0; N_{\vec{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\vec{k}\lambda} + 1 \cdots | \widehat{H}'_K | n; N_{\vec{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\vec{k}\lambda} \cdots \rangle \\
&= -\frac{e}{c\sqrt{L^3}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{2\omega_{\vec{k}}}} \langle 0 | \widehat{j}_{\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda}^* | n \rangle \underbrace{\langle N_{\vec{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\vec{k}\lambda} + 1 \cdots | \widehat{a}_{\vec{k}\lambda}^\dagger | N_{\vec{k}_1\lambda_1} \cdots N_{\vec{k}\lambda} \cdots \rangle}_{=\sqrt{N_{\vec{k}\lambda}+1}},
\end{aligned} \tag{12.65}$$

woraus sich die Emissionsrate ergibt

$$\Gamma_{n \rightarrow 0; \vec{k}\lambda} = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega L^3} |\langle 0 | \widehat{j}_{\vec{k}}^{(p)} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda}^* | n \rangle|^2 (N_{\vec{k}\lambda} + 1) \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_0 - \hbar\omega). \tag{12.66}$$

Im Gegensatz zur Diskussion mit dem klassischen Strahlungsfeld finden wir hier, dass die Absorptions- und Emissionsrate unterschiedlich sind. Der Faktor  $N_{\vec{k},\lambda} + 1$  lässt sich zerlegen in den Teil  $N_{\vec{k},\lambda}$ , der von der Photondichte abhängt und die induzierte Emission beschreibt, und der "1", die nicht vom Strahlungsfeld abhängt und als *spontane Emission* interpretiert wird. Dieser Aspekt war in der Behandlung mit dem klassischen Strahlungsfeld nicht enthalten. Erst das Konzept der Photonen (ein Übergang entspricht der Absorption oder Emission eines Photons) erlaubt es uns über spontane Übergänge zu sprechen, wenn also die Strahlung miteingeschlossen ist in das quantenmechanische System und nicht bloss als äusseres zeitabhängiges Potential auftritt. Man kann die spontane Emission auch als durch Vakuumfluktuationen (die "Nullpunktsstrahlung" der Photonen) induziert betrachten.

## 12.5 Absorption und Emission von Photonen nach Einstein

Schon vor der Entwicklung der modernen Version der Quantenmechanik hat Einstein im Jahre 1917 aus der Annahme der quantisierten Absorption und Emission der Strahlung erstaunlich viel der oben erwähnten Zusammenhänge herleiten können.

Die mittlere Anzahl Photonen in der Mode  $(\vec{k}, \lambda)$  ist im thermischen Gleichgewicht gegeben durch

$$\bar{N}_{\vec{k},\lambda} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N e^{-N\hbar c|\vec{k}|/k_B T}}{\sum_{N=0}^{\infty} e^{-N\hbar c|\vec{k}|/k_B T}} = \frac{1}{e^{\hbar c|\vec{k}|/k_B T} - 1} \tag{12.67}$$

mit  $k_B$  als Boltzmann-Faktor. Die mittlere Energie ist folglich

$$E_{\vec{k},\lambda} = \hbar c|\vec{k}| \bar{N}_{\vec{k},\lambda} = \frac{\hbar c|\vec{k}|}{e^{\hbar c|\vec{k}|/k_B T} - 1} \tag{12.68}$$

Die Strahlung in einem Hohlraum steht im Energieaustausch mit den Wänden, die aus Atomen in verschiedenen Energieniveaus bestehen. Die relative Verteilung der Atomzustände, die durch Übergänge induziert durch die Mode der Frequenz  $\omega_k = c|\vec{k}|$  miteinander verbunden sind, wird im Gleichgewicht durch eine Boltzmann-Verteilung bestimmt:

$$\frac{P_n}{P_0} = \frac{e^{-\varepsilon_n/k_B T}}{e^{-\varepsilon_0/k_B T}}. \tag{12.69}$$

Dabei entspricht die Energie  $\varepsilon_0$  dem Zustand  $|0\rangle$  und  $\varepsilon_n$  dem Zustand  $|n\rangle$ , mit  $\hbar\omega_k = \varepsilon_n - \varepsilon_0$ . Wir können nun die Absorption und induzierte Emission von Photonen durch die folgenden Ratengleichungen beschreiben:

$$\left(\frac{dN_{\vec{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{abs}} = -BN_{\vec{k},\lambda}P_0, \quad (12.70)$$

$$\left(\frac{dN_{\vec{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{ind-em}} = +BN_{\vec{k},\lambda}P_n, \quad (12.71)$$

wobei  $B$  ein reeller positiver Koeffizient ist. Die Raten sind proportional zur mittleren Zahl der Photonen und der Wahrscheinlichkeit Atome im Zustand  $|0\rangle$  (Absorption) beziehungsweise  $|n\rangle$  (Emission) zu finden. Da  $P_n < P_0$ , gilt

$$\left(\frac{dN_{\vec{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{abs}} + \left(\frac{dN_{\vec{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{ind-em}} \neq 0, \quad (12.72)$$

so dass im Laufe der Zeit die Zahl der Photonen kontinuierlich abnehmen würde und natürlich auch die Verteilung der Atomzustände nicht mehr dem Verhältnis in (12.69) entsprechen würde. Offensichtlich benötigen wir für das thermische Gleichgewicht eine zusätzliche Emissionskomponente. Diese entspricht der spontanen Emission, gegeben durch

$$\left(\frac{dN_{\vec{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{spont-em}} = AP_n \quad (12.73)$$

und ist unabhängig von der Zahl der vorhandenen Photonen. Mit dem zusätzlichen Koeffizienten  $A$  haben wir genügend freie Variablen, um das thermische Gleichgewicht zu gewährleisten.

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\frac{dN_{\vec{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{abs}} + \left(\frac{dN_{\vec{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{ind-em}} + \left(\frac{dN_{\vec{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{spont-em}} \\ &= BN_{\vec{k},\lambda}(P_n - P_0) + AP_n. \end{aligned} \quad (12.74)$$

Diese Gleichung wird gelöst durch,

$$N_{\vec{k},\lambda} = \bar{N}_{\vec{k},\lambda} \quad \text{und} \quad A = B\bar{N}_{\vec{k},\lambda} \left( e^{(\varepsilon_n - \varepsilon_0)/k_B T} - 1 \right) = B \quad (12.75)$$

so dass die Emissionsrate die Form hat,

$$\left(\frac{dN_{\vec{k},\lambda}}{dt}\right)_{\text{total-em}} = AP_n(N_{\vec{k},\lambda} + 1), \quad (12.76)$$

was genau dem Resultat unserer früheren Diskussion (12.66) entspricht. Nun wird auch klar, wie die Einstein-Koeffizienten  $A$  und  $B$  mit dem Matrixelement der Goldenen Regel zusammenhängen.

*Spontane Emissionsrate im Wasserstoff-Atom:* Wir betrachten als Beispiel den spontanen Übergang  $|2p\rangle \rightarrow |1s\rangle$  im Wasserstoff-Atom in der elektrischen Dipolnäherung:

Alles zusammengenommen ergibt sich

$$\Gamma_{2p \rightarrow 1s} = \frac{2\omega_{2p-1s}^3 e^2}{3c^3 \hbar} 0.55 a_0^2 \approx 6 \times 10^8 s^{-1} \Rightarrow \text{Zerfallszeit} \quad \tau \approx 10^{-9} s \quad (12.77)$$

Wenn wir diese als Linienbreite des angeregten Zustandes betrachten, dann ergibt sich

$$\frac{\hbar \Gamma}{\varepsilon_{2p} - \varepsilon_{1s}} \approx 4 \times 10^{-8}, \quad (12.78)$$

d.h. die Verbreiterung der Absorptionslinie durch spontane Zerfälle ist äusserst klein.

## 12.6 Lichtstreuung

Wir werden nun untersuchen, wie elektromagnetische Strahlung durch geladene Teilchen gestreut wird, wobei wir hier auch die Teilchennatur der Strahlung mitberücksichtigen wollen. Das bedeutet, dass wir uns für Prozesse interessieren, bei denen ein Übergang zwischen einem Anfangs- und einem Endzustand der folgenden Form stattfindet:

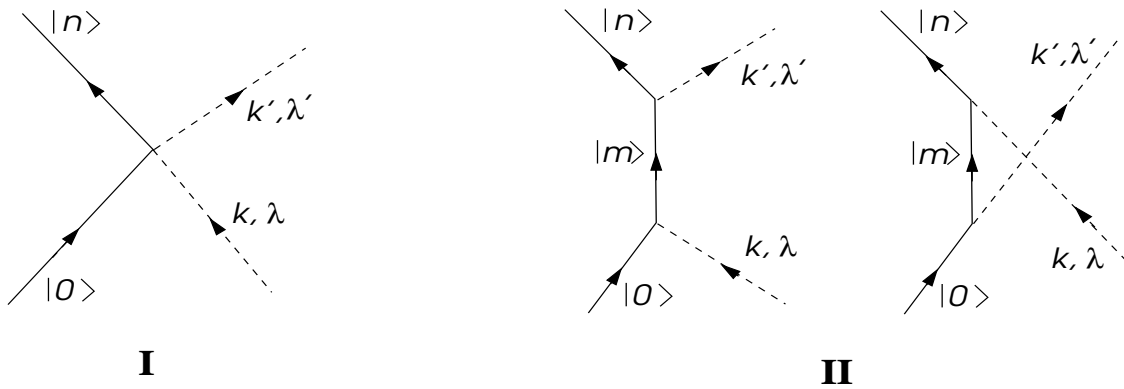
$$|0; N_{\vec{k},\lambda}, N_{\vec{k}',\lambda'} = 0\rangle \rightarrow |n; N_{\vec{k},\lambda} - 1, N_{\vec{k}',\lambda'} = 1\rangle. \quad (12.79)$$

Aus dem Hamilton-Operator (12.19) lesen wir ab, dass solche Prozesse in erster Ordnung möglich sind mittels des Terms

$$\hat{H}_I = \frac{e^2}{2mc^2} \int d^3r \hat{\rho}(\vec{r}) \hat{\vec{A}}(\vec{r})^2 \quad (12.80)$$

und in zweiter Ordnung (via Zwischenzustände) durch dem Term

$$\hat{H}_{II} = -\frac{e}{c} \int d^3r \hat{\vec{j}}^{(p)}(\vec{r}) \cdot \hat{\vec{A}}(\vec{r}) + e \int d^3r e \hat{\rho}(\vec{r}) \hat{\phi}(\vec{r}) \quad (12.81)$$



Diese graphische Darstellung beschreibt die beiden Prozesse als sogenannte Feynman-Diagramme. Wir betrachten zunächst den Beitrag von  $\hat{H}_I$ . Das Matrixelement, das wir berechnen müssen, ist

$$\begin{aligned} M_I &= \langle n; N_{\vec{k},\lambda} - 1, N_{\vec{k}',\lambda'} = 1 | \hat{H}_I | 0; N_{\vec{k},\lambda}, N_{\vec{k}',\lambda'} = 0 \rangle \\ &= \frac{e^2}{2mc^2} \int d^3r \langle n | \hat{\rho}(\vec{r}) | 0 \rangle \underbrace{\langle N_{\vec{k},\lambda} - 1, N_{\vec{k}',\lambda'} = 1 | \hat{\vec{A}}(\vec{r})^2 | N_{\vec{k},\lambda}, N_{\vec{k}',\lambda'} = 0 \rangle}_{= 2 \frac{2\pi\hbar c^2}{L^3 \sqrt{\omega\omega'}} \sqrt{N_{\vec{k},\lambda}} \vec{e}_{\vec{k}\lambda} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\lambda'}^* e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}}} \end{aligned} \quad (12.82)$$

wobei  $\omega = c|\vec{k}|$  und  $\omega' = c|\vec{k}'|$  bezeichnet, und wir (12.60) verwendet haben. Ferner ist

$$r_0 = \frac{e^2}{mc^2} = 2.8 \times 10^{-13} \text{cm} \quad (12.83)$$

der klassische Elektronradius. Damit ergibt sich für das Matrixelement

$$M_I = r_0 \frac{2\pi\hbar c^2}{L^3 \sqrt{\omega\omega'}} \sqrt{N_{\vec{k},\lambda}} \langle n | \hat{\rho}_{\vec{k} - \vec{k}'} | 0 \rangle \vec{e}_{\vec{k}\lambda} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\lambda'}^* \quad (12.84)$$

mit  $\hat{\rho}_{\vec{k}}$  als Fouriertransformierte von  $\hat{\rho}(\vec{r})$ . Die Übergangsrate ergibt sich aus der Goldenen Regel

$$\Gamma_{0 \rightarrow n; (\vec{k}, \lambda) \rightarrow (\vec{k}', \lambda')} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\varepsilon_0 + \hbar\omega - \varepsilon_n - \hbar\omega') \left( \frac{2\pi\hbar r_0 c^2}{L^3} \right)^2 \frac{N_{\vec{k}, \lambda}}{\omega\omega'} |\vec{e}_{\vec{k}\lambda} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\lambda'}^*|^2 |\langle n | \hat{\rho}_{\vec{k}-\vec{k}'} | 0 \rangle|^2. \quad (12.85)$$

Wenn wir nun die Streuung der Photonen in einen gewissen Raumwinkel  $d\Omega_{\vec{k}'}$ , um  $\vec{k}'$  betrachten und mit der Stromdichte der einfallenden Photonen normieren,  $j_{ph} = cN_{\vec{k}, \lambda}/L^3$ , dann finden wir den differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\vec{k}'}} = r_0^2 \frac{\omega'}{\omega} |\vec{e}_{\vec{k}\lambda} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\lambda'}^*|^2 |\langle n | \hat{\rho}_{\vec{k}-\vec{k}'} | 0 \rangle|^2. \quad (12.86)$$

Wir nehmen nun an, dass die Photonenergie sehr viel grösser ist als die Bindungsenergie der Elektronen zu den Atomen. Dann dürfen wir die Elektronen als frei betrachten. Für ein einzelnes Elektron ergibt sich

$$\langle n | \hat{\rho}_{\vec{k}-\vec{k}'} | 0 \rangle = \delta_{\vec{k}+\vec{q}_0, \vec{k}'+\vec{q}_n} \quad (12.87)$$

wobei der Impuls des Elektrons von  $\hbar\vec{q}_0$  in  $\hbar\vec{q}_n$  übergeht. Der differentielle Wirkungsquerschnitt ist dann

$$\frac{d\sigma_{\vec{q}_0 \rightarrow \vec{q}_n}}{d\Omega_{\vec{k}'}} = r_0^2 \frac{\omega'}{\omega} |\vec{e}_{\vec{k}\lambda} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\lambda'}^*|^2 \delta_{\vec{k}+\vec{q}_0, \vec{k}'+\vec{q}_n}. \quad (12.88)$$

Wenn wir über alle  $\vec{q}_n$  (Elektron-Endzustand) summieren, ergibt sich für die Photonenstreuung

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\vec{k}'}} = r_0^2 \frac{\omega'}{\omega} |\vec{e}_{\vec{k}\lambda} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\lambda'}^*|^2 \quad (12.89)$$

als die Wahrscheinlichkeit, bei festem Einfallswellenvektor  $\vec{k}$  ein gestreutes Photon im Raumwinkel  $d\Omega_{\vec{k}'}$ , um  $\vec{k}'$  zu finden. Dies ist die sogenannte *Thomson-Streuung*, die dem nicht-relativistischen Grenzfall der Compton-Streuung entspricht. Offensichtlich ist die Streuung am stärksten, wenn sich die Polarisation nicht ändert. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Polarisation immer senkrecht auf der Propagationsrichtung der Photonen steht.

Nun wenden wir uns den Termen zu, die Streuung in zweiter Ordnung, via einem Zwischenzustand, ergeben. Anstelle des Hamilton-Operators  $\hat{H}_{II}$  verwenden wir jedoch eine modifizierte Form: Wir schreiben den Hamilton-Operator um, indem wir folgende Eichtransformation vornehmen.

$$\begin{aligned} \chi(\vec{r}, t) = -\vec{r} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) &\quad \Rightarrow \quad \vec{A}(\vec{r}, t) \rightarrow \vec{A}'(\vec{r}, t) = -\sum_{\mu} r_{\mu} \vec{\nabla} A_{\mu}(\vec{r}, t). \\ &\quad \Rightarrow \quad \phi \rightarrow \phi'(\vec{r}, t) = \frac{1}{c} \vec{r} \cdot \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = -\vec{r} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (12.90)$$

Aus (12.19) ergibt sich dann

$$\hat{H}_{II} = -\int d^3r \sum_{\mu, \nu} \frac{e}{c} \hat{j}_{\mu}^{(p)} r_{\nu} \nabla_{\mu} \hat{A}_{\nu}(\vec{r}, t) - e \int d^3r \vec{r} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) \hat{\rho}(\vec{r}), \quad (12.91)$$

wobei



$$\widehat{\vec{E}}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \widehat{\vec{A}}(\vec{r}, t) = \frac{i}{c\sqrt{L^3}} \sum_{\vec{k}, \lambda} \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2}} \left\{ \widehat{a}_{\vec{k}\lambda} \vec{e}_{\vec{k}\lambda} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r} - i\omega_{\vec{k}}t} + h.c. \right\} \quad (12.92)$$

In (12.91) ist der erste der beiden Terme um  $\alpha$  kleiner als der zweite, auf den wir uns nun beschränken werden. Wir betrachten das Matrixelement für den Übergang zwischen den Zuständen  $|0\rangle$  und  $|n\rangle$ , wobei wir über einen Zwischenzustand  $|m\rangle$  gehen. Dies ergibt ein Matrixelement zweiter Ordnung in  $\widehat{H}_{II}$ :

$$M_{0 \rightarrow n} = \sum_m \frac{\langle n; N_{\vec{k}, \lambda} - 1, N_{\vec{k}', \lambda'} = 1 | \widehat{H}_{II} | m; N_{\vec{k}, \lambda} - 1, N_{\vec{k}', \lambda'} = 0 \rangle \langle m; N_{\vec{k}, \lambda} - 1, N_{\vec{k}', \lambda'} = 0 | \widehat{H}_{II} | 0; N_{\vec{k}, \lambda}, N_{\vec{k}', \lambda'} = 0 \rangle}{\varepsilon_0 + \hbar\omega - \varepsilon_m + i\eta} + \sum_m \frac{\langle n; N_{\vec{k}, \lambda} - 1, N_{\vec{k}', \lambda'} = 1 | \widehat{H}_{II} | m; N_{\vec{k}, \lambda}, N_{\vec{k}', \lambda'} = 1 \rangle \langle m; N_{\vec{k}, \lambda}, N_{\vec{k}', \lambda'} = 1 | \widehat{H}_{II} | 0; N_{\vec{k}, \lambda}, N_{\vec{k}', \lambda'} = 0 \rangle}{\varepsilon_0 - \hbar\omega' - \varepsilon_m + i\eta}, \quad (12.93)$$

wobei wir zwei mögliche Formen der Zwischenzustände haben, wie in der obigen Figur illustriert wurde ( $\eta = 0_+$ ). Entweder wird zunächst ein Photon in der Mode  $(\vec{k}, \lambda)$  absorbiert und dann eines der Mode  $(\vec{k}', \lambda')$  emittiert, oder es wird zuerst das letztere emittiert und dann das erstere absorbiert.

Mit der Näherung  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \approx 1$  erhalten wir

$$M_{0 \rightarrow n} = \frac{2\pi\hbar e^2}{L^3} \left( N_{\vec{k}, \lambda} \omega \omega' \right)^{1/2} \times \sum_m \left\{ \frac{\langle n | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}', \lambda'}^* | m \rangle \langle m | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}, \lambda} | 0 \rangle}{\varepsilon_0 + \hbar\omega - \varepsilon_m + i\eta} + \frac{\langle n | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}, \lambda} | m \rangle \langle m | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}', \lambda'}^* | 0 \rangle}{\varepsilon_0 - \hbar\omega' - \varepsilon_m + i\eta} \right\} \quad (12.94)$$

wobei  $\widehat{\vec{R}} = \sum_j \widehat{r}_j$ . Die Goldene Regel führt auf

$$\Gamma_{0 \rightarrow n; (\vec{k}, \lambda) \rightarrow (\vec{k}', \lambda')} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\varepsilon_0 + \hbar\omega - \varepsilon_n - \hbar\omega') |M_{0 \rightarrow n}|^2. \quad (12.95)$$

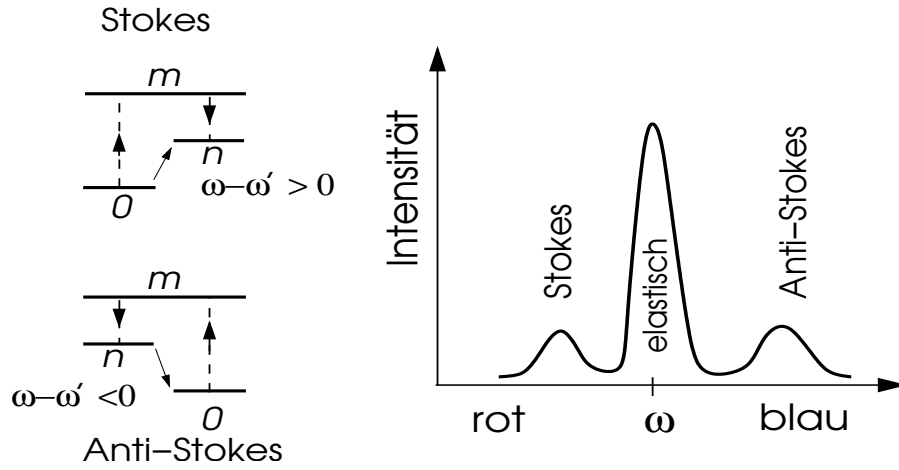
Falls wir  $\Gamma$  durch den Strom der Photonen in der Mode  $(\vec{k}, \lambda)$ ,  $N_{\vec{k}, \lambda} c / L^3$ , dividieren, erhalten wir den differentiellen Wirkungsquerschnitt:

$$\frac{d\sigma_{0 \rightarrow n}}{d\Omega_{\vec{k}'}} = \frac{e^4 \omega_k \omega'^3}{c^4} \left| \sum_m \left\{ \frac{\langle n | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}', \lambda'}^* | m \rangle \langle m | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}, \lambda} | 0 \rangle}{\varepsilon_0 + \hbar\omega - \varepsilon_m + i\eta} + \frac{\langle n | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}, \lambda} | m \rangle \langle m | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}', \lambda'}^* | 0 \rangle}{\varepsilon_0 - \hbar\omega' - \varepsilon_m + i\eta} \right\} \right|^2 \quad (12.96)$$

Diese Form der Streuung wird *Raman-Streuung* genannt und ist ein wichtiges Verfahren der Spektroskopie in der Festkörperphysik. Hier können Übergänge beobachtet werden, die in der einfachen Photonabsorption/-emission verboten sind. Beachte, dass die beiden Zustände  $|0\rangle$  und  $|n\rangle$  die gleiche Parität haben, während die Zwischenzustände die andere Parität aufweisen. Daher gibt es keinen direkten Dipolübergang zwischen  $|0\rangle$  und  $|n\rangle$ . Ferner sind Resonanzen in der Raman-Streuung möglich, wenn  $\hbar\omega' \approx \varepsilon_m - \varepsilon_0$  oder  $\hbar\omega \approx \varepsilon_m - \varepsilon_0$ .

Man bezeichnet

$$\hbar\omega - \hbar\omega' = \varepsilon_n - \varepsilon_0 \quad \left\{ \begin{array}{l} > 0 \text{ Stokes-Streuung} \\ < 0 \text{ Anti-Stokes-Streuung} \end{array} \right. \quad (12.97)$$



Während wir im Atom Übergänge zwischen verschiedenen Energieniveaus untersuchen können, sind in Festkörpern die Gitterschwingungen (Phononen) wesentlich. Ein Raman-Streuprozess ergibt eine Stokes-Linie (Anti-Stokes-Linie), wenn ein Phonon erzeugt (absorbiert) wird.

Zum Abschluss möchten wir noch den Grenzfall elastischer Streuung untersuchen, d.h.  $\omega = \omega'$  und  $\varepsilon_n = \varepsilon_0$  während  $\varepsilon_m - \varepsilon_0 \gg \hbar\omega$ . Unter dieser Bedingung ergibt der differentielle Wirkungsquerschnitt (12.96):

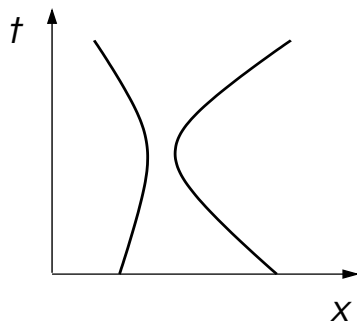
$$\frac{d\sigma}{d\Omega'} = \omega^4 \frac{e^4}{c^4} \left| \sum_m \left\{ \frac{\langle n | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\lambda'}^* | m \rangle \langle m | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} | 0 \rangle + \langle n | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} | m \rangle \langle m | \widehat{\vec{R}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\lambda'}^* | 0 \rangle}{\varepsilon_0 - \varepsilon_m} \right\} \right|^2, \quad (12.98)$$

d.h. wir erhalten elastische Streuung der Photonen, die proportional zur vierten Potenz der Frequenz ist. Dies ist die sogenannte *Rayleigh-Streuung*, die Lord Rayleigh klassisch hergeleitet hatte. Die elastische Photon-Streuung ist also ultraviolett-dominiert. Damit verstehen wir, wieso der Himmel blau erscheint (blaues Licht wird maximal gestreut) und die Sonne am Abend rot erscheint (rot wird am wenigsten an der direkten Passage durch die Atmosphäre gehindert).

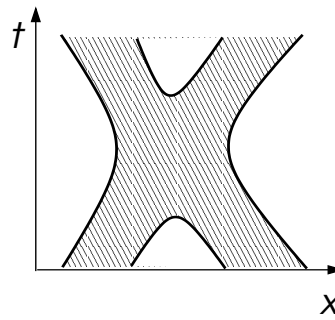
# Kapitel 13

## Identische Teilchen - Fermionen und Bosonen

Bisher haben wir uns meist mit quantenmechanischen Systemen beschäftigt, die nur aus einem Teilchen oder aus unterscheidbaren Teilchen bestehen. In der Natur gibt es jedoch Systeme mit vielen Teilchen. Falls es sich um identische Teilchen handelt, treten interessante neue Probleme auf, die wir in der klassischen Mechanik nicht kennen. Zwei Teilchen heissen identisch, wenn sie keine messbar unterschiedlichen Eigenschaften haben. Während in der klassischen Physik identische Teilchen immer unterscheidbar bleiben, da wir im Prinzip die Trajektorie jedes Teilchens verfolgen können, ist ein solches Verfahren in der Quantenmechanik nicht möglich. Wenn die Wellenfunktion zweier identischer quantenmechanischer Teilchen (Wellenpakete) überlappen, dann ist es nicht möglich, ihre "Trajektorien" zu unterscheiden. Dies hat weitreichende Folgen, wie wir bald sehen werden.



klassisch



quantenmechanisch

### 13.1 Statistik und Paulis Ausschliessungsprinzip

Für ein quantenmechanisches System identischer Teilchen muss der Hamilton-Operator in allen Freiheitsgraden (Koordination, Spin, ...) symmetrisch formuliert werden, damit er unter der Vertauschung der Teilchen invariant bleibt. Daher kommt der Vertauschung oder Permutation der Freiheitsgrade eine wichtige Bedeutung zu. Wir führen hier die Permutationsoperatoren ein, die wir aus Transpositionen (Vertauschung zweier Elemente) aufbauen können. Wenn ein Transpositionsoperator auf die Wellenfunktion von  $N$  Teilchen angewendet wird, hat er die Wirkung

$$\hat{P}_{ij}\psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \psi(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N) \quad (13.1)$$

wobei wir hier die Kurznotation  $\psi(1, \dots, N) = \psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N)$  verwendet haben ( $s_i$ : Spinindex). Die Transpositionsoperatoren  $\hat{P}_{ij}$  sind Elemente der Permutationsgruppe  $\mathcal{S}_N$  und erzeugen als Produkte alle  $N!$  Elemente.

Die Wirkung von  $\hat{P}_{ij}$  auf Operatoren  $\hat{A}(1, \dots, N) = A(\hat{r}_1, \hat{p}_1, \hat{s}_1; \dots; \hat{r}_N, \hat{p}_N, \hat{s}_N)$  ist definiert als

$$\hat{P}_{ij} \hat{A}(1, \dots, i, \dots, j, \dots, N) \hat{P}_{ij} = \hat{A}(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N). \quad (13.2)$$

Beachte dass  $(\hat{P}_{ij})^{-1} = \hat{P}_{ij}$ . Da der Hamilton-Operator symmetrisch unter der Anwendung von  $\hat{P}_{ij}$  ist, gilt

$$[\hat{P}_{ij}, \hat{H}] = 0 \quad (13.3)$$

für  $1 \leq i, j, \leq N$ . Daher folgt, dass für alle stationären Zustände  $|\psi\rangle$  ( $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ )

$$\hat{H} \hat{P}_{ij} |\psi\rangle = \hat{P}_{ij} \hat{H} |\psi\rangle = E \hat{P}_{ij} |\psi\rangle. \quad (13.4)$$

Wir können natürlich  $|\psi\rangle$  auch gleichzeitig als Eigenzustand von  $\hat{P}_{ij}$  wählen. Da  $\hat{P}_{ij}^2 = \hat{1}$ , folgt, dass die Eigenwerte von  $\hat{P}_{ij}$   $+1$  und  $-1$  sind, d.h. wir haben *symmetrische* und *antisymmetrische* Zustände unter der Vertauschung der Teilchen  $i$  und  $j$ .

Betrachten wir das einfachste Beispiel zweier identischer Teilchen ( $N = 2$ ). Die Eigenzustände werden durch folgende Wellenfunktionen ausgedrückt:

$$\begin{aligned} \psi_s(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi(1, 2) + \psi(2, 1) \} & \text{mit } \hat{P}_{12} \psi_s(1, 2) &= +\psi_s(1, 2) \\ \psi_a(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi(1, 2) - \psi(2, 1) \} & \text{mit } \hat{P}_{12} \psi_a(1, 2) &= -\psi_a(1, 2) \end{aligned} \quad (13.5)$$

Man findet empirisch, dass je nach Art der Teilchen nur die symmetrische oder nur die antisymmetrische Form der Wellenfunktion realisiert ist. Der Unterschied hängt mit dem Spin der Teilchen zusammen. Wir unterscheiden zwischen *"Bosonen"*, Teilchen mit ganzzahligem Spin, und *"Fermionen"*, Teilchen mit halbzahligem Spin.

Teilchenart	$\psi$	Spin	Beispiele
Boson	symmetrisch	$0, 1, 2, \dots$	$\gamma, \pi, \alpha, \dots$
Fermion	antisymmetrisch	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$	$e, \mu, p, n, \dots$

Für die allgemeine Wellenfunktion vieler identischer Teilchen gilt dann

$$\psi(1, \dots, i, \dots, j, \dots, n) = \begin{cases} +\psi(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N) & \text{für Bosonen} \\ -\psi(1, \dots, j, \dots, i, \dots, N) & \text{für Fermionen} \end{cases}. \quad (13.6)$$

Diese Eigenschaft der Wellenfunktion ändert sich nicht unter ihrer zeitlichen Evolution, denn  $\hat{P}_{ij}$  ist ein Symmetrie-Operator des Systems.

Zusammengesetzte Teilchen: Quantenmechanische Systeme wie Atome, die aus mehreren elementareren Teilchen zusammengesetzt sind, verhalten sich als ganzes genommen auch entweder wie Fermionen oder wie Bosonen. Dabei gilt die Regel, dass ein solches zusammengesetztes Teilchen ein Fermion ist, falls es eine ungerade Zahl von Fermionen enthält; sonst ist es ein Boson. Die Zahl der enthaltenen Bosonen spielt dabei keine Rolle. Zum Beispiel ist das Wasserstoffatom, aus einem Elektron und einem Proton (also zwei Fermionen) bestehend, ein Boson. Das Deuteron, das noch ein zusätzliches (fermionisches) Neutron enthält, ist hingegen ein Fermion. Genauso lassen sich fermionische und bosonische Helium-Atome unterscheiden, wobei die ersten einen Kern aus zwei Protonen und einem Neutron besitzen ( $^3\text{He}$ ), währenddem die letzteren noch ein zusätzliches Neutron enthalten ( $^4\text{He}$ ). Zusammen mit den beiden Elektronen ergibt dies

ein Fermion beziehungsweise Boson. Dies hat weitreichende Folgen für die Quanteneigenschaften der beiden Helium-Isotope: wenn sie in grosser Zahl vorkommen, bilden sie sehr unterschiedliche Quantenflüssigkeiten.

Wir zeigen hier diese Teilcheneigenschaften am Beispiel von zwei Wasserstoff-Atomen mit der Wellenfunktion  $\psi(\vec{r}_1, \vec{R}_1; \vec{r}_2, \vec{R}_2)$ , wobei  $\vec{r}_i$  und  $\vec{R}_i$  die Koordinate des Elektrons beziehungsweise Protons des  $i$ -ten Atoms ist (inkl. Spins). Nun gilt für die Vertauschung der Teilchen (beachte, dass es nur Sinn macht, identische Teilchen zu vertauschen):

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{R}_1; \vec{r}_2, \vec{R}_2) = -\psi(\vec{r}_2, \vec{R}_1; \vec{r}_1, \vec{R}_2) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{R}_2; \vec{r}_2, \vec{R}_1) = +\psi(\vec{r}_2, \vec{R}_2; \vec{r}_1, \vec{R}_1), \quad (13.7)$$

d.h. wenn wir die beiden Atome als ganzes vertauschen, dann verhalten sie sich wie Bosonen. Jedoch bleibt der fermionische Charakter der Elektronen und Protonen erhalten.

Zwei Spin-1/2-Fermionen: Nun betrachten wir zwei Fermionen mit Spin 1/2, z.B. zwei Elektronen. Ihre Wellenfunktion hat einen Orbital- und einen Spinanteil:  $\psi(1, 2) = \psi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) = f(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi(s_1, s_2)$ . In Kapitel 8 haben wir gesehen, dass wir Spinzustände von zwei  $S=1/2$  in Singulett ( $S=0$ ) und Triplett ( $S=1$ ) klassifizieren können. Die entsprechenden Wellenfunktionen haben die folgenden Vertauschungseigenschaften:

Singulett:

$$\chi_0(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[(\uparrow\downarrow) - (\downarrow\uparrow)] \quad \text{mit} \quad \underbrace{\chi_0(s_2, s_1) = -\chi_0(s_1, s_2)}_{\text{antisymmetrisch}} \quad (13.8)$$

Triplett:

$$\chi_1(s_1, s_2) = \left\{ \begin{array}{l} (\uparrow\uparrow) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[(\uparrow\downarrow) + (\downarrow\uparrow)] \\ (\downarrow\downarrow) \end{array} \right\} \quad \text{mit} \quad \underbrace{\chi_1(s_2, s_1) = +\chi_1(s_1, s_2)}_{\text{symmetrisch}} \quad (13.9)$$

Die Gesamtwellenfunktion muss natürlich antisymmetrisch unter der Vertauschung der beiden Elektronen sein. Daraus folgt, dass

$$\begin{aligned} f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= +f(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad \text{Spin-Singulett} \\ f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= -f(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad \text{Spin-Triplett} \end{aligned} \quad (13.10)$$

Diese Eigenschaft hat eine wichtige Konsequenz für Fermionen. Wenn die beiden Elektronen den gleichen Spin besitzen, sind sie zwangsläufig im Spin-Triplettzustand und sind folglich völlig identisch (selbst durch ihren Spin nicht unterscheidbar). Daher besitzen sie eine antisymmetrische orbitale Wellenfunktion mit

$$\psi(\vec{r}, s; \vec{r}, s) = 0 \quad (13.11)$$

so dass zwei identische Fermionen (Elektronen) sich nicht am gleichen Ort befinden können. (Bosonen haben in dieser Beziehung kein Problem.) Dies ist das *Pauli-Ausschliessungsprinzip*, welches allgemein formuliert aussagt, dass keine zwei (identischen) Fermionen sich im gleichen Zustand befinden können. Dieses fundamentale Prinzip bildet die Grundlage für das Verständnis der elektronischen Struktur der Atome sowie der kondensierten Materie.

## 13.2 Unabhängige identische Teilchen und ihre Wellenfunktion

Ein System  $N$  identischer Teilchen in einem Potential  $V$ , die nicht untereinander wechselwirken, lässt sich durch den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^N \hat{H}_j \quad \text{mit} \quad \hat{H}_j = \frac{\hat{\vec{p}}_j^2}{2m} + V(\hat{\vec{r}}_j) \quad (13.12)$$

beschreiben. Die Zustände jedes Teilchens bilden einen separaten Hilbertraum und das Gesamtsystem entspricht dem Produkt-Hilbertraum. Daher ist jeder Zustand des  $N$ -Teilchensystems als Produktzustand darstellbar. Insbesondere bauen die stationären Zustände von  $\hat{H}$  auf den stationären Zuständen von  $\hat{H}_j$  auf:

$$\hat{H}_j \psi_\mu(\vec{r}_j, s_j) = \epsilon_\mu \psi_\mu(\vec{r}_j, s_j) \quad (13.13)$$

( $\{\psi_\mu\}$ : VONS), woraus sich ergibt, dass die Produktwellenfunktion

$$\Psi(1, \dots, N) = \psi_{\mu_1}(\vec{r}_1, s_1) \cdots \psi_{\mu_N}(\vec{r}_N, s_N) \quad (13.14)$$

eine Eigenfunktion von  $\hat{H}$  ist mit der Energie  $E = \sum_{j=1}^N \epsilon_{\mu_j}$ . Diese Wellenfunktion  $\Psi(1, \dots, N)$  hat weder für Bosonische noch für Fermionische Teilchen die erforderlichen Symmetrie-Eigenschaften. Im Falle von Bosonen sollte die Wellenfunktion komplett symmetrisch unter der Vertauschung der Teilchen-Koordinaten  $(\vec{r}_j, s_j)$  sein. Daher sollten wir eine Symmetrisierung der Wellenfunktion vornehmen:

$$\Psi_B(1, \dots, N) = \sum_{\hat{P} \in \mathcal{S}_N} \hat{P} \psi_{\mu_1}(\vec{r}_1, s_1) \cdots \psi_{\mu_N}(\vec{r}_N, s_N), \quad (13.15)$$

wobei die Operatoren  $\hat{P}$  der Permutationsgruppe  $\mathcal{S}_N$  die Vertauschungen der allgemeinen Koordinaten (inklusive Spins) bewirken.

Andererseits sollten die Fermionen eine total antisymmetrische Wellenfunktion haben. Dies wird durch Antisymmetrisierung erreicht:

$$\Psi_F(1, \dots, N) = \sum_{\hat{P} \in \mathcal{S}_N} \text{sgn}(\hat{P}) \hat{P} \psi_{\mu_1}(\vec{r}_1, s_1) \cdots \psi_{\mu_N}(\vec{r}_N, s_N). \quad (13.16)$$

Dabei ist  $\text{sgn}(\hat{P})$  das Vorzeichen der Permutation  $\hat{P}$ :  $+1$  ( $-1$ ) falls  $\hat{P}$  aus einer geraden (ungeraden) Anzahl von Transpositionen  $\hat{P}_{ij}$  zusammengesetzt werden kann (diese Definition ist eindeutig). Diese Form kann auch durch eine Determinante ausgedrückt werden.

$$\Psi_F(1, \dots, N) = \text{Det} \begin{bmatrix} \psi_{\mu_1}(1) & \cdots & \psi_{\mu_1}(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{\mu_N}(1) & \cdots & \psi_{\mu_N}(N) \end{bmatrix}. \quad (13.17)$$

Dies ist die sogenannte *Slater-Determinante* für Fermionen.

Für die Norm der beiden Wellenfunktionen finden wir:

$$\langle \Psi_B | \Psi_B \rangle = N! n_{\mu_1}! \cdots n_{\mu_N}!, \quad (13.18)$$

$$\langle \Psi_F | \Psi_F \rangle = N! \quad , \quad (13.19)$$

wobei  $n_{\mu_j}$  die Zahl der Teilchen im Zustand  $\mu_j$  bezeichnet. Beachte, dass die Form von  $\Psi_F$  mit sich bringt, dass  $\Psi_F = 0$ , wenn zwei oder mehr Zustände  $\mu_j$  identisch sind ( $\rightarrow$  Pauli-Prinzip).

Beachte, dass der Zustandsindex  $\mu_j$  auch den Spin einschliesst, z.B.  $\psi_{\mu_j}(\vec{r}_j, s_j) = \langle \vec{r}_j, s_j | \mu_j \rangle$ , was einem Spinor entspricht.

Grundzustand für Bosonen: Im Falle der Bosonen kann ein Zustand mit beliebig vielen Teilchen besetzt sein. Infolgedessen erhalten wir den Grundzustand, wenn alle Teilchen den Einteilchenzustand niedrigster Energie annehmen.

$$\Psi_{B0}(1, \dots, n) = \psi_0(1) \cdots \psi_0(N) \quad \Rightarrow \quad E = N\epsilon_0 \quad (13.20)$$

Dies ist unabhängig vom Spin der Bosonen ( $S = 0, 1, 2, \dots$ ).

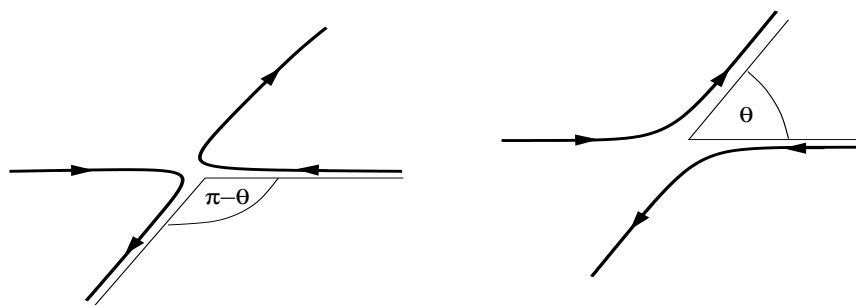
Grundzustand für Spin-1/2-Fermionen: Da der Hamilton-Operator nicht explizit spinabhängig ist, ist das Spektrum entartet. Jeder Energieeigenwert  $\epsilon_j$  hat Entartung zwei, d.h. für  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$ . Für den Grundzustand werden nun sukzessive die Zustände von der kleinsten Energie an mit je zwei Fermionen ( $\uparrow$  und  $\downarrow$ ) gefüllt. Dies ergibt die Energie

$$E = \begin{cases} 2 \sum_{j=1}^{N/2} \epsilon_j & N \text{ gerade} \\ 2 \sum_{j=1}^{(N-1)/2} \epsilon_j + \epsilon_{(N+1)/2} & N \text{ ungerade} \end{cases} \quad (13.21)$$

Während für gerade  $N$  der Grundzustand nicht entartet ist, ist die Entartung zweifach für ungerade  $N$ , da das letzte Fermion beide Spins annehmen kann. Wir sprechen von einem Singulett beziehungsweise Duplett. Ein bekanntes Beispiel, das wir im nächsten Kapitel eingehender betrachten werden, ist das Gas freier Elektronen, das sogenannte Fermigas, das ein gutes Modell für einfache Metalle darstellt.

### 13.3 Streuung identischer Teilchen

Wir betrachten zwei wechselwirkende Teilchen mit unterschiedlichem Impuls, die durch gegenseitige Streuung um einen gewissen Winkel  $\theta$  aus ihren Bahnen abgelenkt werden. Da ihre Wellenfunktionen während des Streuprozesses überlappen, können wir ihre Trajektorien nicht mehr unterscheiden. Wir können uns daher zwei mögliche "Trajektorien" vorstellen.



Identische, spinlose Bosonen: Die Wellenfunktion des Zwei-Bosonen-Systems kann geschrieben werden als

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^{i\vec{p} \cdot (\vec{r}_1 + \vec{r}_2) / \hbar} \psi(\vec{r}), \quad (13.22)$$

wobei  $\vec{p}$  den Schwerpunktsimpuls und  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$  die Relativkoordinate bezeichnet. Für Bosonen gilt, dass  $\psi(\vec{r}) = +\psi(-\vec{r})$  gerade ist unter Vertauschung von 1 und 2. Wir betrachten nun die asymptotische Form der Wellenfunktion:

$$\psi(\vec{r}) \rightarrow e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} + [f_k(\theta) + f_k(\pi - \theta)] \frac{e^{ikr}}{r} \quad (13.23)$$

für  $r \rightarrow \infty$ . Damit ist die (symmetrische) Streuamplitude

$$f_{ks}(\theta) = f_k(\theta) + f_k(\pi - \theta), \quad (13.24)$$

und der differentielle Wirkungsquerschnitt (die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen um den Winkel  $\theta$  aus seiner Bahn abgelenkt wird) ist gegeben durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_k(\theta) + f_k(\pi - \theta)|^2 = |f_k(\theta)|^2 + |f_k(\pi - \theta)|^2 + 2\text{Re}\{f_k^*(\theta)f_k(\pi - \theta)\}, \quad (13.25)$$

d.h. wir erhalten einen Interferenzterm zwischen den beiden möglichen Trajektorien. Beachte, dass für den Winkel  $\theta = \pi/2$ ,

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\pi/2} = 4|f_k(\pi/2)|^2, \quad (13.26)$$

der Interferenzeffekt einen Faktor 4 einführt im Vergleich zu 2, wenn die Teilchen unterscheidbar wären.

Wir können die Streuamplitude auch in der Partialwellenzerlegung darstellen:

$$f_k(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) P_l(\cos\theta) f_l. \quad (13.27)$$

Aus der Eigenschaft  $P_l(\cos(\pi - \theta)) = P_l(-\cos\theta) = (-1)^l P_l(\cos\theta)$  ergibt sich, dass nur gerade  $l$  beitragen in

$$f_{ks}(\theta) = 2 \sum_{l \text{ gerade}} i^l (2l+1) P_l(\cos\theta) f_l. \quad (13.28)$$

Identische,  $S = 1/2$  Fermionen: Die Wellenfunktion der beiden Fermionen kann analog zum Bosonischen Fall geschrieben werden als

$$\phi(1, 2) = e^{i\vec{p}\cdot(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/\hbar} \psi(\vec{r}) \chi(s_1, s_2), \quad (13.29)$$

wobei  $\chi(s_1, s_2)$  die Spinkonfiguration angibt. Für den Fall der Spinsingulett-Konfiguration muss  $\psi(\vec{r}) = +\psi(-\vec{r})$  gerade sein und das Interferenzverhalten ist wie im Fall der Bosonen. Anders sieht es aus für die Triplet-Konfiguration, in der  $\psi(\vec{r}) = -\psi(-\vec{r})$  ungerade ist. Dann ergibt sich für das asymptotische Verhalten

$$\psi(\vec{r}) \rightarrow e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \underbrace{[f_k(\theta) - f_k(\pi - \theta)]}_{= f_{ka}(\theta)} \frac{e^{ikr}}{r} \quad (13.30)$$

und folglich

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_{ka}(\theta)|^2 = |f_k(\theta)|^2 + |f_k(\pi - \theta)|^2 - 2\text{Re}\{f_k^*(\theta)f_k(\pi - \theta)\}. \quad (13.31)$$

Im Gegensatz zum symmetrischen Fall erhalten wir hier für  $90^\circ$ -Streuung

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\pi/2} = 0. \quad (13.32)$$



Für die Partialwellenzerlegung finden wir aus der obigen Diskussion sofort, dass nur die ungeraden  $l$  zu  $f_{ka}(\theta)$  beitragen:

$$f_{ka}(\theta) = 2 \sum_{l \text{ ungerade}} i^l (2l+1) P_l(\cos \theta) f_l \quad (13.33)$$

Nehmen wir an, dass es sich um Streuung unpolarisierter Fermionen handelt, d.h. die gestreuten Teilchen sind mit der Wahrscheinlichkeit  $3/4$  im Triplet- und mit  $1/4$  im Singulett-Zustand. Dann ist der differentielle Wirkungsquerschnitt

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{unpolarisiert}} = \frac{3}{4} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{Triplet}} + \frac{1}{4} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{Singulett}} = |f_k(\theta)|^2 + |f_k(\pi - \theta)|^2 - \text{Re}\{f_k^*(\theta) f_k(\pi - \theta)\}. \quad (13.34)$$

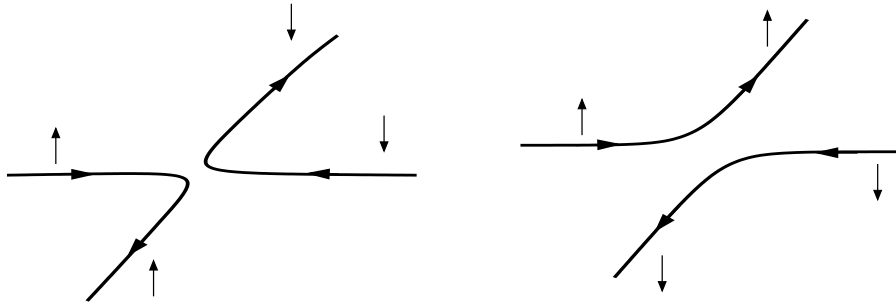
Schliesslich möchten wir noch die Konsistenz dieser Betrachtungen nachweisen, indem wir unterscheidbare Fermionen beobachten. Wir nehmen zwei Fermionen, wobei das eine klar bestimmt Spin  $\uparrow$  und das andere Spin  $\downarrow$  hat (Ausgangslage). Daher sind sie messbar unterschiedlich. Nach der Streuung besitzen wir entweder den Spinzustand  $|\uparrow\downarrow\rangle$  oder  $|\downarrow\uparrow\rangle$  (siehe Figur unten), welche Überlagerungen eines Singulett- und Triplet-Zustandes entsprechen,

$$|\uparrow\downarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)}_{\chi_s(S=0, S_z=0)} + \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)}_{\chi_t(S=1, S_z=0)} \right]. \quad (13.35)$$

und analog für  $|\downarrow\uparrow\rangle$ . Der differentielle Wirkungsquerschnitt, ein Teilchen (unabhängig von seinem Spin) beim Winkel  $\theta$  zu beobachten, ist daher durch die folgende Form gegeben:

$$\frac{1}{2} \left\{ \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\uparrow\downarrow} + \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\downarrow\uparrow} \right\} = \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{2} |f_{ks}(\theta) + f_{ka}(\theta)|^2 + \frac{1}{2} |f_{ks}(\theta) - f_{ka}(\theta)|^2 \right\} = |f_k(\theta)|^2 + |f_k(\pi - \theta)|^2, \quad (13.36)$$

was dem Streuwirkungsquerschnitt unterscheidbarer Teilchen entspricht. Es gibt keine Interferenzterme.



Beachte, dass wir die beiden Formen der Teilchentrajektorie unterscheiden können, falls wir den Spin des Streuproduktes auch detektieren.

# Kapitel 14

## Formalismus der zweiten Quantisierung

In diesem Kapitel werden wir einen Formalismus einführen, der es uns erlaubt die Vielteilchenzustände für Bosonen und Fermionen in einer rechnerisch bequemen Art darzustellen. Wir hatten bereits in Kapitel 12 die Zustände des Strahlungsfeldes als Viel-Photonenzustände in Form von Besetzungszuständen für die einzelnen Moden eingeführt. Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren erwiesen sich dabei als elegante Werkzeuge zur Manipulation dieser Zustände. Hier werden wir dies für andere Teilchen verallgemeinern. Man nennt diesen Formalismus etwas abwegig “Zweite Quantisierung”. Er hat jedoch nichts mit einer neuen Quantisierung zutun, sondern erlaubt lediglich eine bequeme Behandlung von Vielteilchensystemen, ohne die komplizierten und etwas unpraktischen Vielteilchen-Wellenfunktionen des vorhergehenden Kapitels verwenden zu müssen.

### 14.1 Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

*Spinlose Bosonen:* Betrachten wir nichtwechselwirkende Bosonen im Einteilchenzustand  $|\psi_\mu\rangle$  ( $\{|\psi_\nu\rangle\}$  sei ein VONS). Ein Zustand mit  $n_\mu$  dieser Bosonen wird, wie im letzten Kapitel gezeigt, durch eine symmetrische Produktwellenfunktion (Produktzustand) beschrieben, den wir mit  $|n_\mu\rangle$  bezeichnen. Wir definieren nun die Operatoren  $\hat{a}_\mu$  und  $\hat{a}_\mu^\dagger$  mit den Eigenschaften:

$$\hat{a}_\mu |n_\mu\rangle = \sqrt{n_\mu} |n_\mu - 1\rangle \quad \rightarrow \quad \text{Vernichtungsoperator} \quad (14.1)$$

$$\hat{a}_\mu^\dagger |n_\mu\rangle = \sqrt{n_\mu + 1} |n_\mu + 1\rangle \quad \rightarrow \quad \text{Erzeugungsoperator.} \quad (14.2)$$

Ferner gilt

$$\langle n_\mu | \hat{a}_\mu^\dagger = \sqrt{n_\mu} \langle n_\mu - 1 | \quad \text{und} \quad \langle n_\mu | \hat{a}_\mu = \sqrt{n_\mu + 1} \langle n_\mu + 1 |. \quad (14.3)$$

Mit diesen Operatoren ändern wir die Zahl der Bosonen in einem Zustand. Wir führen nun das “Vakuum” ein, den Zustand ohne Teilchen,  $|0\rangle$ , für den gilt,

$$\hat{a}_\mu |0\rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle 0 | \hat{a}_\mu^\dagger = 0. \quad (14.4)$$

Operatoren mit diesen Eigenschaften müssen die folgenden Kommutationbeziehung erfüllen:

$$[\hat{a}_\mu, \hat{a}_\mu^\dagger] = 1 \quad \text{und} \quad [\hat{a}_\mu, \hat{a}_\mu] = [\hat{a}_\mu^\dagger, \hat{a}_\mu^\dagger] = 0 \quad (14.5)$$

analog zu den Auf- und Absteigeoperatoren des harmonischen Oszillators. Der Zustand  $|n_\mu\rangle$  lässt sich auch schreiben als

$$|n_\mu\rangle = \frac{(\hat{a}_\mu^\dagger)^{n_\mu}}{\sqrt{n_\mu!}}|0\rangle. \quad (14.6)$$

Der Teilchenzahl-Operator ist definiert als

$$\hat{n}_\mu = \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\mu \quad \text{mit} \quad \hat{n}_\mu |n_\mu\rangle = n_\mu |n_\mu\rangle. \quad (14.7)$$

Wir können nun diesen Formalismus beliebig auf Zustände mit vielen Bosonen erweitern. Der Zustand  $|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$  soll ein total symmetrischer Produktzustand sein. Zum Beispiel entspricht dem Zustand  $|n_1, n_2\rangle$  die Produktwellenfunktion

$$\sum_{\hat{P} \in \mathcal{S}_{n_1+n_2}} \hat{P} \{\psi_1(\vec{r}_1) \cdots \psi_1(\vec{r}_{n_1}) \psi_2(\vec{r}_{n_1+1}) \cdots \psi_2(\vec{r}_{n_1+n_2})\}. \quad (14.8)$$

Die allgemeine Formulierung ist folglich

$$\begin{aligned} \hat{a}_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle &= \sqrt{n_i} |n_1, \dots, n_i - 1, \dots\rangle \\ \hat{a}_i^\dagger |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle &= \sqrt{n_i + 1} |n_1, \dots, n_i + 1, \dots\rangle \\ \langle n_1, \dots, n_i, \dots | \hat{a}_i^\dagger &= \sqrt{n_i} \langle n_1, \dots, n_i - 1, \dots | \\ \langle n_1, \dots, n_i, \dots | \hat{a}_i &= \sqrt{n_i + 1} \langle n_1, \dots, n_i + 1, \dots | \end{aligned} \quad (14.9)$$

mit den Vertauschungsregeln

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] = \delta_{ij}, \quad [\hat{a}_i, \hat{a}_j] = [\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger] = 0. \quad (14.10)$$

Die Zustände ergeben sich aus dem Vakuum

$$|n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = \left\{ \cdots \frac{(\hat{a}_i^\dagger)^{n_i}}{\sqrt{n_i!}} \cdots \frac{(\hat{a}_1^\dagger)^{n_1}}{\sqrt{n_1!}} \right\} |0\rangle, \quad (14.11)$$

wobei in  $|0\rangle$  alle Besetzungszahlen 0 sind. Der allgemeine Teilchenzahl-Operator

$$\hat{N} = \sum_i \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i \quad \text{mit} \quad \hat{N} |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = \left( \sum_i n_i \right) |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle, \quad (14.12)$$

gibt die Gesamtzahl der vorhandenen Teilchen an.

Fermionen mit  $S=1/2$ : Wegen des Pauli-Prinzips kann jeder Zustand (inklusive Spin-Quantenzahl) nur durch ein Fermion besetzt werden. Daher besteht der Hilbertraum für den Einteilchenzustand  $\mu$  aus  $\{|0\rangle, |1\rangle\}$  in der Besetzungszahlbasis. Wir führen die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ein:

$$\hat{a}_\mu |1\rangle = |0\rangle, \quad \hat{a}_\mu |0\rangle = 0, \quad \hat{a}_\mu^\dagger |1\rangle = 0, \quad \hat{a}_\mu^\dagger |0\rangle = |1\rangle. \quad (14.13)$$

Diese Operatoren gehorchen *Antikommutationsrelationen*:

$$\{\hat{a}_\mu, \hat{a}_\mu^\dagger\} = 1 \quad \text{und} \quad \{\hat{a}_\mu, \hat{a}_\nu\} = \{\hat{a}_\mu^\dagger, \hat{a}_\nu^\dagger\} = 0, \quad (14.14)$$

wobei  $\{\hat{A}, \hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$ , der ‘‘Antikommutator’’ ist. Eine Konsequenz daraus ist, dass  $(\hat{a}_\mu^\dagger)^2 |0\rangle = 0$ , d.h.  $(\hat{a}_\mu^\dagger)^2 = 0$  wie auch  $(\hat{a}_\mu)^2 = 0$ . Somit hat der Teilchenzahl-Operator  $\hat{n}_\mu = \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\mu$  nur die Eigenwerte 0 und 1.

Interessant wird es jedoch erst, wenn wir mehrere Einteilchenzustände betrachten, zunächst den Fall zweier Zustände, 1 und 2, mit Fermionen des gleichen Spins. Es gelten hier folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned}
\hat{a}_2^\dagger|0,0\rangle &= |0,1\rangle & \hat{a}_2^\dagger|1,0\rangle &= |1,1\rangle & \hat{a}_2^\dagger|0,1\rangle &= 0 & \hat{a}_2^\dagger|1,1\rangle &= 0 \\
\hat{a}_2|0,0\rangle &= 0 & \hat{a}_2|1,0\rangle &= 0 & \hat{a}_2|0,1\rangle &= |0,0\rangle & \hat{a}_2|1,1\rangle &= |1,0\rangle \\
\hat{a}_1^\dagger|0,0\rangle &= |1,0\rangle & \hat{a}_1^\dagger|1,0\rangle &= 0 & \hat{a}_1^\dagger|0,1\rangle &= -|1,1\rangle & \hat{a}_1^\dagger|1,1\rangle &= 0 \\
\hat{a}_1|0,0\rangle &= 0 & \hat{a}_1|1,0\rangle &= |0,0\rangle & \hat{a}_1|0,1\rangle &= 0 & \hat{a}_1|1,1\rangle &= -|0,1\rangle
\end{aligned} \tag{14.15}$$

Beachte die Vorzeichen, denn diese sind das Resultat der Antisymmetrie der Wellenfunktion und sind äusserst wichtig. Wir definieren

$$|n_1, n_2\rangle = (\hat{a}_2^\dagger)^{n_2} (\hat{a}_1^\dagger)^{n_1} |0\rangle, \tag{14.16}$$

wobei die Reihenfolge der Operatoren wichtig ist, denn die Operatoren erfüllen die folgenden Antikommutationsrelationen:

$$\{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\} = \delta_{ij} \quad \text{und} \quad \{\hat{a}_i, \hat{a}_j\} = \{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\} = 0. \tag{14.17}$$

Damit ist auch  $\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \hat{a}_1 = -\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2 \hat{a}_1$ .

Wir können nun diesen Formalismus auf beliebig viele Zustände erweitern:

$$|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \dots (\hat{a}_i^\dagger)^{n_i} \dots (\hat{a}_2^\dagger)^{n_2} (\hat{a}_1^\dagger)^{n_1} |0\rangle \quad \text{mit} \quad \hat{a}_i|0\rangle = 0 \tag{14.18}$$

und den obigen Antikommutationsregeln. Der Teilchenzahl-Operator ist gegeben durch  $\hat{n} = \sum_j \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j$ .

Um mit den Fermion-Operatoren etwas vertrauter zu werden, betrachten wir hier einfache Beispiele mit 3 Zuständen:

$$\hat{a}_2^\dagger|1,0,1\rangle = \hat{a}_2^\dagger(\hat{a}_3^\dagger \hat{a}_1^\dagger|0\rangle) = -\hat{a}_3^\dagger \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1^\dagger|0\rangle = -|1,1,1\rangle \tag{14.19}$$

und

$$\hat{a}_2|0,1,1\rangle = \hat{a}_2(\hat{a}_3^\dagger \hat{a}_2^\dagger|0\rangle) = -\hat{a}_3^\dagger \hat{a}_2 \hat{a}_2^\dagger|0\rangle = -\hat{a}_3^\dagger(1 - \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2)|0\rangle = -|0,0,1\rangle \tag{14.20}$$

Schliesslich führen wir noch den Spinindex in unsere Notation ein. Der Operator  $\hat{a}_{\mu s}^\dagger$  ( $\hat{a}_{\mu s}$ ) erzeugt (vernichtet) ein Fermion mit Spin  $s$  im Einteilchenzustand  $|\psi_\mu\rangle$ .

$$\{\hat{a}_{\mu' s'}, \hat{a}_{\mu s}^\dagger\} = \delta_{\mu\mu'} \delta_{ss'} \quad \text{und} \quad \{\hat{a}_{\mu' s'}, \hat{a}_{\mu s}\} = \{\hat{a}_{\mu' s'}^\dagger, \hat{a}_{\mu s}^\dagger\} = 0 \tag{14.21}$$

## 14.2 Feldoperatoren

Wir betrachten nun ein quantenmechanisches System, für das wir ein vollständiges orthonormales Set von Einteilchenwellenfunktionen haben  $\{\psi_\mu(\vec{r})\}$ . Dies können im einfachsten Fall ebene Wellen sein (und wir werden uns auf diesen Fall beschränken),

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \text{mit} \quad \vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z), \tag{14.22}$$

in einem kubischen Kasten mit Kantenlänge  $L$  und periodischen Randbedingungen ( $V = L^3$ ). Wir führen nun die *Feldoperatoren* ein, durch folgende Definition:

$$\widehat{\Psi}_s(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \widehat{a}_{\vec{k}s} \quad \text{und} \quad \widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \widehat{a}_{\vec{k}s}^\dagger, \quad (14.23)$$

wobei  $\widehat{a}_{\vec{k}s}^\dagger$  und  $\widehat{a}_{\vec{k}s}$  der Erzeugungs- beziehungsweise Vernichtungsoperator für ein Teilchen im Zustand mit Wellenvektor  $\vec{k}$  und Spinindex  $s$  ist. Dabei summieren wir über alle (diskreten) Werte von  $\vec{k}$ . Die Feldoperatoren  $\widehat{\Psi}_s(\vec{r})$  und  $\widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r})$  erfüllen die folgenden Vertauschungsrelationen für Bosonen (-) beziehungsweise Fermionen (+):

$$\widehat{\Psi}_s(\vec{r}) \widehat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}') \mp \widehat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}') \widehat{\Psi}_s(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r} - i\vec{k}'\cdot\vec{r}'} \underbrace{(\widehat{a}_{\vec{k}s} \widehat{a}_{\vec{k}'s'}^\dagger \mp \widehat{a}_{\vec{k}'s'}^\dagger \widehat{a}_{\vec{k}s})}_{= \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{ss'}} = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta_{ss'}. \quad (14.24)$$

Ferner gilt in analoger Weise

$$\widehat{\Psi}_s(\vec{r}) \widehat{\Psi}_{s'}(\vec{r}') \mp \widehat{\Psi}_{s'}(\vec{r}') \widehat{\Psi}_s(\vec{r}) = 0 \quad \text{und} \quad \widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \widehat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}') \mp \widehat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}') \widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) = 0 \quad (14.25)$$

für Bosonen (-) und Fermionen (+).

Bosonen	Fermionen
$[\widehat{\Psi}_s(\vec{r}), \widehat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}')] = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta_{ss'}$	$\{\widehat{\Psi}_s(\vec{r}), \widehat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}')\} = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta_{ss'}$
$[\widehat{\Psi}_s(\vec{r}), \widehat{\Psi}_{s'}(\vec{r}')] = 0$	$\{\widehat{\Psi}_s(\vec{r}), \widehat{\Psi}_{s'}(\vec{r}')\} = 0$
$[\widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}), \widehat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}')] = 0$	$\{\widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}), \widehat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}')\} = 0$

Für den Einteilchenzustand gilt

$$|\vec{r}, s\rangle = \widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r})|0\rangle, \quad (14.26)$$

d.h. der Feldoperator erzeugt ein Teilchen mit Spin  $s$  am Ort  $\vec{r}$ . Damit folgt, dass die Wellenfunktion des Zustandes  $|\phi\rangle$  ausgedrückt werden kann als

$$\varphi_s(\vec{r}) = \langle \vec{r}, s | \phi \rangle = \langle 0 | \widehat{\Psi}_s(\vec{r}) | \phi \rangle. \quad (14.27)$$

Man beachte, dass der Feldoperator nicht die Wellenfunktion ist. Ferner gilt

$$\widehat{\Psi}_s(\vec{r})|0\rangle = 0 \quad \text{und} \quad \langle 0 | \widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) = 0. \quad (14.28)$$

Nun gehen wir über zu Vielteilchenzuständen. In der Ortsraum-Basis definieren wir diese als

$$|\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2; \dots; \vec{r}_n, s_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \widehat{\Psi}_{s_n}^\dagger(\vec{r}_n) \dots \widehat{\Psi}_{s_1}^\dagger(\vec{r}_1) |0\rangle \quad (14.29)$$

und

$$\langle \vec{r}_1, s_1; \dots; \vec{r}_n, s_n | = \langle 0 | \widehat{\Psi}_{s_1}(\vec{r}_1) \dots \widehat{\Psi}_{s_n}(\vec{r}_n) \frac{1}{\sqrt{n!}}. \quad (14.30)$$

Mit den Vertauschungsrelationen der Feldoperatoren finden wir sofort, dass

$$|\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2; \dots; \vec{r}_n, s_n\rangle = \pm |\vec{r}_2, s_2; \vec{r}_1, s_1; \dots; \vec{r}_n, s_n\rangle \quad (14.31)$$

mit + für Bosonen und – für Fermionen, d.h. die Vertauschungsrelationen für Vielteilchenzustände ist automatisch erfüllt.

Lassen wir nun einen Feldoperator auf einen  $n$ -Teilchenzustand wirken, dann gilt

$$\widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r})|\vec{r}_1, s_1; \dots; \vec{r}_n, s_n\rangle = \sqrt{n+1}|\vec{r}_1, s_1; \dots; \vec{r}_n, s_n; \vec{r}, s\rangle \quad (14.32)$$

und

$$\begin{aligned} \widehat{\Psi}_s(\vec{r})|\vec{r}_1, s_1; \dots; \vec{r}_n, s_n\rangle &= \widehat{\Psi}_s(\vec{r})\frac{1}{\sqrt{n!}}\widehat{\Psi}_{s_n}^\dagger(\vec{r}_n)\dots\widehat{\Psi}_{s_1}^\dagger(\vec{r}_1)|0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}}[\delta(\vec{r} - \vec{r}_n)\delta_{ss_n} \pm \widehat{\Psi}_{s_n}^\dagger(\vec{r}_n)\widehat{\Psi}_s(\vec{r})]\widehat{\Psi}_{s_{n-1}}^\dagger(\vec{r}_{n-1})\dots\widehat{\Psi}_{s_1}^\dagger(\vec{r}_1)|0\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}}[\delta(\vec{r} - \vec{r}_n)\delta_{ss_n}|\vec{r}_1, s_1; \dots; \vec{r}_{n-1}, s_{n-1}\rangle \\ &\quad \pm \delta(\vec{r} - \vec{r}_{n-1})\delta_{ss_{n-1}}|\vec{r}_1, s_1; \dots; \vec{r}_{n-2}, s_{n-2}; \vec{r}_n, s_n\rangle + \dots \\ &\quad \dots + (\pm 1)^{n-1}\delta(\vec{r} - \vec{r}_1)\delta_{ss_1}|\vec{r}_2, s_2; \dots; \vec{r}_n, s_n\rangle], \end{aligned} \quad (14.33)$$

wobei das + für Bosonen und – für Fermionen steht.

Das Skalarprodukt zweier Vielteilchenzuständen (wir lassen im folgenden die Spinindizes weg) ergibt

$$\langle \vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_{n'} | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n \rangle = \frac{\delta_{nn'}}{n!} \sum_{\widehat{P} \in \mathcal{S}_n} \zeta(\widehat{P}) \widehat{P} \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}'_1) \dots \delta(\vec{r}_n - \vec{r}'_n), \quad (14.34)$$

wobei  $\widehat{P}$  die Indizes der  $\vec{r}_j$  permutiert und

$$\zeta(\widehat{P}) = \begin{cases} 1 & \text{Bosonen} \\ \text{sgn}(\widehat{P}) & \text{Fermionen} \end{cases} \quad (14.35)$$

Den  $n$ -Teilchenzustand  $|\phi\rangle$  können wir ausdrücken durch

$$|\phi\rangle = \int d^3r_1 \dots d^3r_n \varphi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) |\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n\rangle \quad (14.36)$$

wobei  $\varphi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$  quadratintegrabel ist. Wie steht es nun mit der Vertauschungssymmetrie der Wellenfunktion?

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_n | \phi \rangle &= \int d^3r_1 \dots d^3r_n \varphi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \langle \vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_n | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n \rangle \\ &= \frac{1}{n!} \sum_{\widehat{P} \in \mathcal{S}_n} \zeta(\widehat{P}) \widehat{P} \varphi(\vec{r}'_1, \dots, \vec{r}'_n). \end{aligned} \quad (14.37)$$

Dies bedeutet, dass die Vielteilchen-Wellenfunktion, wie wir sie hier mit Hilfe der Feldoperatoren definiert haben, unabhängig von der Symmetrie von  $\varphi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$  die richtige Vertauschungssymmetrie hat.

*Fockraum:* Für jedes quantenmechanische System mit fixierter Teilchenzahl definieren wir den Hilbertraum  $\mathcal{H}_n$ , der einen vollständigen Vektorraum aller Zustände mit  $n$ -Bosonen oder  $n$ -Fermionen darstellt. Die Feldoperatoren verbinden Hilberträumen mit verschiedenen Teilchenzahlen.

$$\widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) : \mathcal{H}_n \rightarrow \mathcal{H}_{n+1} \quad \text{und} \quad \widehat{\Psi}_s(\vec{r}) : \mathcal{H}_n \rightarrow \mathcal{H}_{n-1} \quad (14.38)$$

Entsprechend benötigen wir einen erweiterten Raum, den man *Fockraum* nennt:

$$\mathcal{F} = \bigoplus_{n=0}^{\infty} \mathcal{H}_n. \quad (14.39)$$

$\mathcal{H}_0$  besteht nur aus dem Vakuum:  $|0\rangle$  mit  $\langle 0|0\rangle = 1$ . Vektoren im Fockraum sind Folgen der Form

$$|\Psi\rangle = \{|0\rangle_0, |\psi_1\rangle_1, |\psi_1, \psi_2\rangle_2, |\psi_1, \psi_2, \psi_3\rangle_3, \dots, |\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n\rangle_n, \dots\} \quad (14.40)$$

wobei  $|\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n\rangle_n \in \mathcal{H}_n$ . Die Norm solcher Vektoren ist

$$\langle \Psi' | \Psi \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n \langle \psi'_1, \psi'_2, \dots, \psi'_n | \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n \rangle_n \quad (14.41)$$

mit dem jeweiligen Skalarprodukt für jeden Hilbertraum  $\mathcal{H}_n$ .

### 14.3 Observablen in der zweiten Quantisierungsdarstellung

Wir werden nun einige observable Größen, die wir durch hermitesche Operatoren ausdrücken können, in die Sprache der zweiten Quantisierung übersetzen. Dies geschieht mit Hilfe von Operatoridentitäten, indem wir vergleichen wie Operatoren auf Zustände wirken, oder welche Erwartungswerte oder Matrixelemente sie ergeben. Als erstes Beispiel betrachten wir die Teilchendichte:

$$\widehat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \delta(\vec{r} - \widehat{\vec{r}}_i) \quad (14.42)$$

Wir drücken das Matrixelement  $\langle \phi' | \widehat{\rho}(\vec{r}) | \phi \rangle$  durch Einsetzen einer Eins in der Ortsraum-Basis aus ( $|\phi\rangle, |\phi'\rangle \in \mathcal{H}_n$ )

$$\begin{aligned} \langle \phi' | \widehat{\rho}(\vec{r}) | \phi \rangle &= \int d^3r_1 \cdots d^3r_n \langle \phi' | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n \rangle \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n | \sum_i \delta(\vec{r} - \widehat{\vec{r}}_i) | \phi \rangle \\ &= \int d^3r_1 \cdots d^3r_n \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \langle \phi' | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n \rangle \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n | \phi \rangle \\ &= n \int d^3r_1 \cdots d^3r_{n-1} \langle \phi' | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n-1}, \vec{r} \rangle \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n-1}, \vec{r} | \phi \rangle, \end{aligned} \quad (14.43)$$

wobei wir in der letzten Zeile davon Gebrauch gemacht haben, dass wir die Teilchen-Koordinaten für jeden Summanden nach einer Permutation neu nummerieren können. Dies gibt  $n$  identische Terme, denn das Fermion-Vorzeichen hebt sich immer weg.

Nun machen wir den Ansatz

$$\widehat{\rho}(\vec{r}) = \widehat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \widehat{\Psi}(\vec{r}), \quad (14.44)$$

wobei wir wiederum den Spinindex unterdrücken. Wir prüfen

$$\begin{aligned} \langle \phi' | \widehat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \widehat{\Psi}(\vec{r}) | \phi \rangle &= \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_{n-1} \langle \phi' | \widehat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n-1} \rangle \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n-1} | \widehat{\Psi}(\vec{r}) | \phi \rangle \\ &= n \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_{n-1} \langle \phi' | \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n-1}, \vec{r} \rangle \langle \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{n-1}, \vec{r} | \phi \rangle \end{aligned} \quad (14.45)$$

wobei wir (14.32) verwendet haben. Ein Vergleich mit (14.43) zeigt, dass die beiden Matrixelemente gleich sind und somit die Operator-Identität den Ansatz (14.44) bestätigt ist.

Nun können wir auch den Teilchenzahl-Operator definieren als

$$\widehat{N} = \int d^3 r \widehat{\rho}(\vec{r}) = \int d^3 r \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\vec{k}' \cdot \vec{r}} \widehat{a}_{\vec{k}'}^\dagger \widehat{a}_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}} \widehat{a}_{\vec{k}}^\dagger \widehat{a}_{\vec{k}}, \quad (14.46)$$

konsistent mit früheren Formulierungen. Beachte, dass  $\widehat{n}_{\vec{k}} = \widehat{a}_{\vec{k}}^\dagger \widehat{a}_{\vec{k}}$  der Zahloperator für die Teilchen im Einteilchenzustand mit Wellenvektor  $\vec{k}$  ist.

Ein weiterer wichtiger Operator ist die kinetische Energie  $\widehat{T}$ , die in Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren die natürliche Form hat

$$\widehat{T} = \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \widehat{a}_{\vec{k}}^\dagger \widehat{a}_{\vec{k}}. \quad (14.47)$$

Wir können nun die Transformation

$$\widehat{a}_{\vec{k}}^\dagger = \int d^3 r \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{\sqrt{V}} \widehat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \quad \text{und} \quad \widehat{a}_{\vec{k}} = \int d^3 r \frac{e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{\sqrt{V}} \widehat{\Psi}(\vec{r}) \quad (14.48)$$

benützen und (14.47) neu ausdrücken als

$$\begin{aligned} \widehat{T} &= \frac{1}{2mV} \sum_{\vec{k}} \int d^3 r d^3 r' \left( \hbar \vec{\nabla} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right) \left( \hbar \vec{\nabla}' e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}'} \right) \widehat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \widehat{\Psi}(\vec{r}') \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \int d^3 r (\vec{\nabla} \widehat{\Psi}^\dagger(\vec{r})) \cdot (\vec{\nabla} \widehat{\Psi}(\vec{r})). \end{aligned} \quad (14.49)$$

Man beachte, dass der letzte Ausdruck formal genauso aussieht wie der Erwartungswert der kinetischen Energie mit einer Einteilchen-Wellenfunktion  $\frac{\hbar^2}{2m} \int d^3 r \vec{\nabla} \varphi^*(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \varphi(\vec{r})$ .

Die Potentielle Energie  $\widehat{H}_{pot}$  kann in gleicher Weise dargestellt werden als

$$\widehat{H}_{pot} = \int d^3 r U(\vec{r}) \widehat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \widehat{\Psi}(\vec{r}) = \int d^3 r U(\vec{r}) \widehat{\rho}(\vec{r}) \quad (14.50)$$

In Analogie können wir nun weitere Einteilchen-Operator in zweiter Quantisierung darstellen. Zum Beispiel die Teilchenstromdichte

$$\widehat{\vec{J}}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{2mi} \left( \widehat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) (\vec{\nabla} \widehat{\Psi}(\vec{r})) - (\vec{\nabla} \widehat{\Psi}^\dagger(\vec{r})) \widehat{\Psi}(\vec{r}) \right) \quad (14.51)$$

oder die Spindichte, z.B. für Spin 1/2 Fermionen:

$$\widehat{\vec{S}}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{2} \sum_{ss'} \widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \vec{\sigma}_{ss'} \widehat{\Psi}_{s'}(\vec{r}), \quad (14.52)$$

wobei  $\vec{\sigma}_{ss'}$  die Pauli-Matrizen sind.



Diese Operatoren lassen sich auch im Impulsraum darstellen. Die Fouriertransformation ergibt:

$$\hat{\rho}_{\vec{q}} = \int d^3r e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k},s} \hat{a}_{\vec{k},s}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}+\vec{q},s} \quad (14.53)$$

$$\widehat{S}_{\vec{q}} = \frac{\hbar}{2} \sum_{\vec{k},s,s'} \hat{a}_{\vec{k},s}^\dagger \vec{\sigma}_{ss'} \hat{a}_{\vec{k}+\vec{q},s'} \quad (14.54)$$

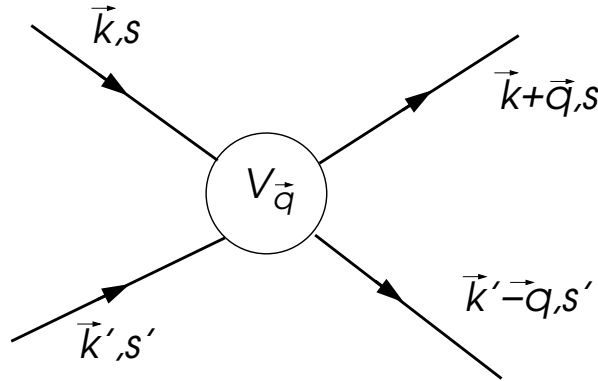
$$\widehat{J}_{\vec{q}} = \frac{\hbar}{m} \sum_{\vec{k},s} \left( \vec{k} + \frac{\vec{q}}{2} \right) \hat{a}_{\vec{k},s}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}+\vec{q},s} \quad (14.55)$$

Wir können weiter auch Zweiteilchen-Operatoren definieren. Das wichtigste Beispiel ist die Zweiteilchen-Wechselwirkung

$$\begin{aligned} \widehat{H}_{int} &= \frac{1}{2} \sum_{s,s'} \int d^3r d^3r' \widehat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \widehat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}') V(\vec{r} - \vec{r}') \widehat{\Psi}_{s'}(\vec{r}') \widehat{\Psi}_s(\vec{r}) \\ &= \frac{1}{2V} \sum_{\vec{k},\vec{k}',\vec{q}} \sum_{s,s'} V_{\vec{q}} \hat{a}_{\vec{k}+\vec{q},s}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}'-\vec{q},s'}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}',s'} \hat{a}_{\vec{k},s}, \end{aligned} \quad (14.56)$$

wobei der Faktor 1/2 das Problem der Doppelzählung der Wechselwirkung korrigiert und

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{q}} V_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}. \quad (14.57)$$



Die Formulierung mit Hilfe der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren kann auch bildlich verstanden werden, als die Vernichtung zweier Teilchen mit Wellenvektoren  $\vec{k}$  und  $\vec{k}'$  und die Erzeugung neuer Teilchen  $\vec{k} + \vec{q}$  und  $\vec{k}' - \vec{q}$ , wobei ein Impulsübertrag von  $\vec{q}$  stattgefunden hat.

## 14.4 Korrelationen für Fermionen

Wir betrachten ein Gas von  $N$  freien Fermionen mit  $S = 1/2$ . Der Grundzustand ist gegeben durch die Besetzung der niedrigsten Einteilchenenergiezustände mit je zwei Fermionen ( $\uparrow$  und  $\downarrow$ ). Die Einteilchenenergien sind durch  $\epsilon_{\vec{k}} = \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m$  gegeben. Daraus folgt für den Grundzustand:

$$|\Phi_0\rangle = \prod_{|\vec{k}| \leq k_F, s} \hat{a}_{\vec{k},s}^\dagger |0\rangle, \quad (14.58)$$

wobei

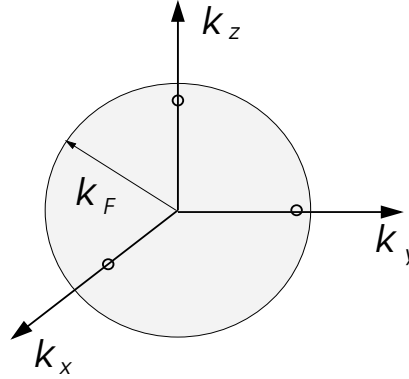
$$N = \sum_{\vec{k},s} \langle \Phi_0 | \underbrace{\hat{n}_{\vec{k}s}}_{\hat{a}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}s}} | \Phi_0 \rangle = \sum_{\vec{k},s} n_{\vec{k}s} \quad (14.59)$$

mit  $n_{\vec{k}s} = 1$  für  $|\vec{k}| \leq k_F$  und  $n_{\vec{k}s} = 0$  für  $|\vec{k}| > k_F$ . Dies definiert  $k_F$ , denn

$$N = \sum_{\vec{k},s} n_{\vec{k}s} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{|\vec{k}| \leq k_F} d^3k \cdot 1 = \frac{2V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3 \Rightarrow k_F = [3\pi^2 n]^{1/3} \quad (14.60)$$

mit der mittleren Teilchendichte  $n = N/V$ . Die Dichte der Fermionen ist konstant:

$$\langle \Phi_0 | \hat{\rho}(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle = \sum_s \langle \Phi_0 | \hat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}_s(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k},s} n_{\vec{k}s} = n. \quad (14.61)$$



*Einteilchen-Korrelationsfunktion:* Wir untersuchen die Amplitude dafür, dass wir am Ort  $\vec{r}'$  dem System ein Teilchen mit Spin  $s$  entnehmen und es bei  $\vec{r}$  wieder einfügen können. Dies wird durch die Korrelationsfunktion

$$G_s(\vec{r} - \vec{r}') = \langle \Phi_0 | \hat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}_s(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle = \frac{n}{2} g_s(\vec{r} - \vec{r}') \quad (14.62)$$

beschrieben:

$$\begin{aligned} G_s(\vec{r} - \vec{r}') &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r} + i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} \underbrace{\langle \Phi_0 | \hat{a}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}'s} | \Phi_0 \rangle}_{= n_{\vec{k}s} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}} = \int_{|\vec{k}| \leq k_F} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} dk k^2 \int_{-1}^{+1} d \cos \theta e^{ik|\vec{r} - \vec{r}'| \cos \theta} = \frac{1}{2\pi^2 |\vec{r} - \vec{r}'|} \int_0^{k_F} dk k \sin(k|\vec{r} - \vec{r}'|) \\ &= \frac{3n}{2} \frac{\sin x - x \cos x}{x^3} \Big|_{x=k_F|\vec{r} - \vec{r}'|} \end{aligned} \quad (14.63)$$

Es gilt  $G_s(\vec{r} \rightarrow 0) = n/2$  und  $G_s(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0$ . Die Einteilchen-Korrelationsfunktion  $g_s(\vec{r} - \vec{r}')$  entspricht dem Überlapp der beiden (normierten) Zustände

$$\sqrt{\frac{2}{n}} \hat{\Psi}_s(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle \quad \text{und} \quad \sqrt{\frac{2}{n}} \hat{\Psi}_s(\vec{r}') | \Phi_0 \rangle. \quad (14.64)$$

Paarkorrelationsfunktion: Wir definieren die Paarkorrelationsfunktion in folgender Weise:

$$\left(\frac{n}{2}\right)^2 g_{ss'}(\vec{r} - \vec{r}') = \langle \Phi_0 | \hat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}') \hat{\Psi}_{s'}(\vec{r}') \hat{\Psi}_s(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle. \quad (14.65)$$

Dies ist die Wahrscheinlichkeit, dem System zwei Teilchen entnehmen zu können, eines am Ort  $\vec{r}$  mit Spin  $s$  und das andere bei  $\vec{r}'$  mit Spin  $s'$ :

$$\left(\frac{n}{2}\right)^2 g_{ss'}(\vec{r} - \vec{r}') = \sum_{\mu} \left| \langle \Phi_{\mu}(N-2) | \hat{\Psi}_{s'}(\vec{r}') \hat{\Psi}_s(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle \right|^2, \quad (14.66)$$

wobei die Summe über alle um 2 Teilchen reduzierten Zustände läuft (durch Einsetzen einer Eins). Im Impulsraum (Besetzungszahlraum) lässt sich die Korrelationsfunktion wiederum einfach ausrechnen:

$$\left(\frac{n}{2}\right)^2 g_{ss'}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{V^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}, \vec{q}'} e^{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} e^{-i(\vec{q} - \vec{q}') \cdot \vec{r}'} \langle \Phi_0 | \hat{a}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}s'}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}'s'} \hat{a}_{\vec{k}'s} | \Phi_0 \rangle. \quad (14.67)$$

Beachte, dass der Erwartungswert auf der rechten Seite nur dann nicht verschwindet, wenn wir jedes Teilchen, das wir vernichten, auch wieder erzeugen. Betrachten wir den Fall  $s \neq s'$ , dann ergibt sich sofort, dass  $\vec{k} = \vec{k}'$  und  $\vec{q} = \vec{q}'$ , mit

$$\left(\frac{n}{2}\right)^2 g_{ss'}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{V^2} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \langle \Phi_0 | \hat{n}_{\vec{k}s} \hat{n}_{\vec{q}s'} | \Phi_0 \rangle = \left(\frac{n}{2}\right)^2, \quad (14.68)$$

d.h.  $g_{ss'}(\vec{r} - \vec{r}') = 1$  unabhängig vom Abstand. Fermionen mit ungleichem Spin (unterscheidbar) sind völlig unkorreliert.

Anders ist die Situation für den Fall  $s = s'$ , denn

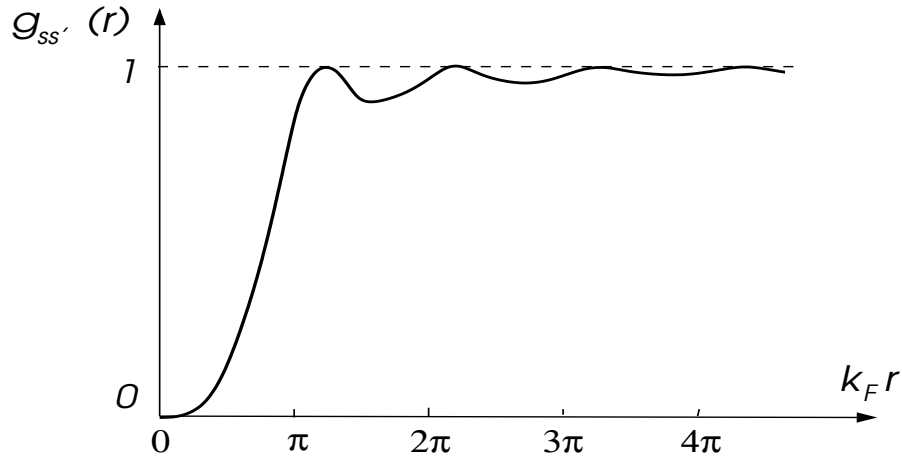
$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \hat{a}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}s}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}'s} \hat{a}_{\vec{k}'s} | \Phi_0 \rangle &= \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\vec{q}\vec{q}'} \langle \Phi_0 | \hat{a}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}s}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}s} \hat{a}_{\vec{k}s} | \Phi_0 \rangle \\ &\quad + \delta_{\vec{k}\vec{q}'} \delta_{\vec{q}\vec{k}'} \langle \Phi_0 | \hat{a}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}s}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}s} \hat{a}_{\vec{q}s} | \Phi_0 \rangle \\ &= (\delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\vec{q}\vec{q}'} - \delta_{\vec{k}\vec{q}'} \delta_{\vec{q}\vec{k}'} ) \langle \Phi_0 | \hat{a}_{\vec{k}s}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}s} \hat{a}_{\vec{q}s}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}s} | \Phi_0 \rangle \\ &= (\delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\vec{q}\vec{q}'} - \delta_{\vec{k}\vec{q}'} \delta_{\vec{q}\vec{k}'} ) n_{\vec{k}s} n_{\vec{q}s}. \end{aligned} \quad (14.69)$$

Damit folgt

$$\left(\frac{n}{2}\right)^2 g_{ss}(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{V^2} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \left(1 - e^{-i(\vec{k} - \vec{q}) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}\right) n_{\vec{k}s} n_{\vec{q}s} = \left(\frac{n}{2}\right)^2 [1 - g_s(\vec{r} - \vec{r}')^2], \quad (14.70)$$

so dass

$$g_{ss}(\vec{r} - \vec{r}') = 1 - \frac{9(\sin x - x \cos x)^2}{x^6} \Big|_{x=k_F|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (14.71)$$



Es entsteht ein sogenanntes Austauschloch für Fermionen des gleichen Spins – eine Manifestation des Pauli-Prinzips. Die gesamte Wahrscheinlichkeit ein anderes Fermion im Abstand  $\vec{r}$  eines Fermions zu finden ist

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{2}[g_{\uparrow\uparrow}(\vec{r}) + g_{\uparrow\downarrow}(\vec{r})]. \quad (14.72)$$

Die totale Dichtereduktion um ein Fermion ist daher

$$\begin{aligned} n \int d^3r (g(\vec{r}) - 1) &= -\frac{n}{2} \int d^3r \{g_s(\vec{r})\}^2 = -\frac{2}{n} \int d^3r \frac{1}{V^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} n_{\vec{k}s} n_{\vec{k}'s} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}} \\ &= -\frac{2}{nV} \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}s} = -1, \end{aligned} \quad (14.73)$$

d.h. das Austauschloch beinhaltet gerade ein einzelnes Fermion. Somit nimmt jedes Fermion im Raum ein gewisses Volumen (je nach Dichte  $n$ ) für sich in Anspruch. Der Radius, den ein Fermion einnimmt, ist definiert als

$$n = \frac{3}{4\pi d^3} \Rightarrow r_s = \frac{d}{a_0} = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{me^2}{\hbar^2 k_F} \quad (14.74)$$

wobei  $r_s$  den dimensionslosen Radius bezeichnet in Einheiten des Bohr-Radius  $a_0$ .

## 14.5 Grundzustandsenergie des Elektronengases

Wir führen nun eine einfache Abschätzung der Grundzustandsenergie eines geladenen Elektronengases durch. Jedes Elektron besitzt die Ladung  $-e$ . Um Divergenzen in der Energie zu vermeiden, führen wir eine uniforme, positive Ladungsdichte  $en$  als Hintergrund (ein ausgeschmiertes Ionengitter) ein, so dass das gesamte System ladungsneutral ist. Dieses System ist unter dem Namen “Jellium-Modell” bekannt.

Die Näherung, die wir hier anwenden, wird *Hartree-Fock-Methode* genannt. Der Hamilton-Operator ist gegeben durch

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{H}_{ion} + \hat{H}_{int} \quad (14.75)$$

wie definiert in Gleichung (14.49), (14.50) und (14.56), wobei wir für  $V(\vec{r}) = e^2/|\vec{r}|$  das Coulomb-Potential einsetzen und  $\hat{H}_{ion}$  der potentiellen Energie entspricht. Die Näherung besteht nun darin, dass wir die Energie durch den Erwartungswert mit dem Grundzustand des freien Elektronengases  $|\Phi_0\rangle$  abschätzen:  $E_{HF} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$ . Zunächst die kinetische Energie:

$$E_{kin} = \langle \Phi_0 | \hat{T} | \Phi_0 \rangle = \sum_{\vec{k}, s} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} n_{\vec{k}, s} = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{|\vec{k}| \leq k_F} d^3k \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = N \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = N \frac{3}{5} E_F = N \varepsilon_{kin}, \quad (14.76)$$

wobei  $E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$  die Fermi-Energie bezeichnet. Gehen wir nun weiter zum Wechselwirkungsterm, der die Form hat

$$\begin{aligned} E_{int} &= \langle \Phi_0 | \hat{H}_{int} | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' V(\vec{r} - \vec{r}') \sum_{ss'} \langle \Phi_0 | \hat{\Psi}_s^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}_{s'}^\dagger(\vec{r}') \hat{\Psi}_{s'}(\vec{r}') \hat{\Psi}_s(\vec{r}) | \Phi_0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' V(\vec{r} - \vec{r}') \underbrace{\sum_{ss'} \frac{n^2}{4} g_{ss'}(\vec{r} - \vec{r}')}_{\text{Hartree-Term}} - \underbrace{\sum_s G_s(\vec{r} - \vec{r}')^2}_{\text{Fock-Term}}. \end{aligned} \quad (14.77)$$

Der erste Term ist der direkte oder Hartree-Term:

$$E_{\text{Hartree}} = \frac{V}{2} n^2 V_0 = N \frac{n V_0}{2} \quad \text{mit} \quad V_0 = \int d^3r V(\vec{r}) \quad (14.78)$$

und der zweite ist der Austausch- oder Fock-Term:

$$\begin{aligned} E_{\text{Fock}} &= -\frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \sum_s G_s(\vec{r} - \vec{r}')^2 V(\vec{r} - \vec{r}') \\ &= -N \frac{9n}{4} \int d^3r V(\vec{r}) \left\{ \frac{\sin k_F |\vec{r}| - k_F |\vec{r}| \cos k_F |\vec{r}|}{(k_F |\vec{r}|)^3} \right\}^2 = N \epsilon_{ex} \end{aligned} \quad (14.79)$$

Dieser zweite Term ergibt eine Korrektur für die Wechselwirkungsenergie, die dadurch zustande kommt, dass die Fermionen vermeiden sich gegenseitig zu nahe zu kommen. Dadurch wird die Coulomb-Energie *erniedrigt*. Die Austauschwechselwirkung ergibt sich aus

$$\epsilon_{ex} = -\frac{9\pi n e^2}{k_F^2} \int_0^\infty dx \frac{(\sin x - x \cos x)^2}{x^5} = -\frac{3e^2}{4\pi} k_F. \quad (14.80)$$

Die Energie pro Elektron ist also

$$\frac{E}{N} = \varepsilon_{kin} + \frac{n V_0}{2} + \epsilon_{ex}. \quad (14.81)$$

Beachte jedoch, dass für das (langreichweitige) Coulomb-Potential  $V_0$  unendlich ist. Wenn wir nun zusätzlich die Wechselwirkung der Elektronen mit dem uniformen positiven Hintergrund berücksichtigen, erhalten wir einen zusätzlichen Beitrag

$$E_{ion} = -n \int d^3r d^3r' V(\vec{r} - \vec{r}') \langle \Phi_0 | \hat{\rho} | \Phi_0 \rangle = -N n V_0. \quad (14.82)$$

Zusätzlich hat der Ionen-Hintergrund noch eine elektrostatische Selbstenergie

$$E'_{ion} = \frac{n^2}{2} \int d^3r d^3r' V(\vec{r} - \vec{r}') = N \frac{n V_0}{2}, \quad (14.83)$$

womit sich der direkte Term mit den Hintergrundsbeiträgen gerade weghebt, d.h. der divergierende Beitrag ( $V_0 \rightarrow \infty$ ) ist nicht gefährlich.

Damit können wir nun die Energie pro Elektron ausdrücken als

$$\frac{E}{N} = \epsilon_{kin} + \epsilon_{ex} = \left[ \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} \right] Ry \quad (14.84)$$

unter Benutzung des Radius  $r_s$  in Einheiten von Rydberg ( $Ry = e^2/2a_0$ ). Unsere Näherung ist vernünftig für  $r_s$  von der Grössenordnung 1. Die minimale Energie ergibt sich für  $r_s = 4.83$ , ein Wert der sich gut mit Alkali-Metallen wie Na mit  $r_s = 3.96$  oder K mit  $r_s = 4.86$  vergleichen lässt. Korrelationseffekte, wie etwa die Abschirmung des Coulomb-Potentials durch Elektronen-Umverteilung (Korrekturen zu  $|\Phi_0\rangle$ ) ergeben weitere Terme

$$\frac{E}{Ry} = \frac{2.21}{r_s^2} - \frac{0.916}{r_s} + \underbrace{0.062 \ln r_s - 0.096}_{\text{Korrelationskorrektur}} + \dots \quad (14.85)$$

Die Berechnung dieser Korrekturen geht jedoch über die Zielsetzung dieser Vorlesung hinaus.

Wigner-Kristall: Im Jahre 1934 hat Eugene Wigner den Vorschlag gemacht, dass für sehr kleine Elektronendichten  $r_s \rightarrow \infty$  die Elektronen ein Gitter (Kristall) bilden würden. Dies kommt dadurch zustande, dass die kinetische Energie schneller abnimmt als die Coulomb-Energie, wenn  $r_s$  gross wird. Wenn schliesslich die Coulomb-Energie dominiert, strebt das Elektronengas eine statische regelmässige Ladungsverteilung an. Es ist sehr viel komplizierter die Energie dieses kristallinen Zustandes abzuschätzen. Eine Entwicklung, gültig für  $r_s \gg 10$ , ist gegeben durch <sup>1</sup>

$$\frac{E}{Ry} = -\frac{1.79}{r_s} + \frac{2.64}{r_s^{3/2}} + \dots \quad r_s \sim 40. \quad (14.90)$$

Der Wigner-Kristall ist bisher in dreidimensionalen Systemen nicht beobachtet worden. In zweidimensionalen Systemen findet jedoch die Kristallisation der Elektronen statt. Ein Beispiel sind Elektronen auf einer Helium-Oberfläche, wo sie ein Dreiecksgitter bilden (C.C. Grimes & G. Adams, Phys. Rev. Lett. 42, 795 (1979)) mit  $r_s \sim 10^4$ . Kürzlich beobachtete Metall-Isolator-Übergänge in zweidimensionalen Elektronengasen in Halbleiter-Heterojunctions können möglicherweise als Übergang zwischen einem Gas mobiler Elektronen und einem Wigner-Kristall eingefrorener (immobiler) Elektronen interpretiert werden.

<sup>1</sup>Eine einfache Betrachtung, die auf diesen Ausdruck bis auf numerische Abweichung führt, kann aus folgendem Modell hergeleitet werden. Wir betrachten ein Gitter lokalisierter Elektronen. Ein einzelnes Elektron beansprucht eine Kugel mit dem Radius  $r_0$ . Diese Kugel wird als uniform positiv geladen betrachtet (Hintergrundladung). Ausserhalb verschwindet die Ladung, da sich Hintergrundladung und die Ladung der andern Elektronen dort kompensieren. Dies ist eine etwas grobe Annahme, aber ergibt ein nützliches Bild. Wir berechnen nun die potentielle Energie des Elektrons (pro Volumen), wenn es sich um  $\vec{r}$  vom Kugelzentrum verschiebt ( $|\vec{r}| < r_0$ ):

$$V(\vec{r}) = \frac{3}{4\pi r_0^3} \left[ e \int_r^{r_0} \frac{d^3 r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + e \int_0^r \frac{d^3 r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] = \frac{3e}{2r_0} - \frac{er^2}{2r_0^3}. \quad (14.86)$$

Damit hat der Hamilton-Operator, der die Bewegung des "eingeschlossenen" Elektrons beschreibt, die Form

$$\hat{H}' = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{e^2 \hat{r}^2}{2r_0^3} - \frac{3e^2}{2r_0} \quad (14.87)$$

was einem harmonischen Oszillator und einer Konstante entspricht. Die Frequenz und die Grundzustandsenergie sind gegeben durch

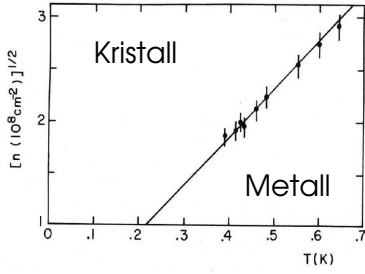
$$\omega^2 = \frac{e^2}{mr_0^3} \Rightarrow E = -\frac{3e^2}{2r_0} + \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (14.88)$$

In dimensionslosen Einheiten führt dies auf

$$\frac{E}{Ry} = -\frac{3}{r_s} + \frac{3}{r_s^{3/2}} \quad (14.89)$$

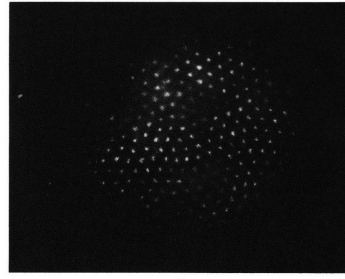
wobei der zweite Term den Beitrag der Nullpunktbewegungen des lokalisierten Elektrons einschliesst. Dies kann verglichen werden mit dem Resultat von R.A. Coldwell-Horsfall and A.A. Maradudin (J. Math. Phys. 1, 395 (1960)), welches aufgrund eines wesentlich verfeinerten Modells auf die Entwicklung (14.90) kommen.

Phasendiagramm



C.C. Grimes et al., Phys. Rev. Lett. 42, 795 (1979)

Wigner-Kristall von Elektronen auf He-Film



weisse Flecken: Eindrücke der Oberfläche durch Elektronen (Dreiecksgitter)

P. Leiderer et al., Surf. Sci. 113, 42 (1982)

## 14.6 Korrelationsfunktionen für Bosonen

Wir betrachten einen Zustand von  $N$  freien spinlosen Bosonen der Form

$$|\Phi\rangle = |n_{\vec{k}_0}, n_{\vec{k}_1}, \dots\rangle = \dots (\hat{a}_{\vec{k}_1}^\dagger)^{n_{\vec{k}_1}} (\hat{a}_{\vec{k}_0}^\dagger)^{n_{\vec{k}_0}} |0\rangle \quad (14.91)$$

wobei  $n_{\vec{k}_j} = 0, 1, 2, \dots$ . Der Erwartungswert der Teilchendichte ist dann

$$\langle \Phi | \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}(\vec{r}) | \Phi \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}} \underbrace{\langle \Phi | \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}'} | \Phi \rangle}_{n_{\vec{k}} \delta_{\vec{k} \vec{k}'}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}} = n, \quad (14.92)$$

konstant überall.

Charakteristisch ist auch der Paarkorrelationsfunktion

$$\begin{aligned} n^2 g(\vec{r} - \vec{r}') &= \langle \Phi | \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r}) | \Phi \rangle \\ &= \frac{1}{V^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}, \vec{q}'} e^{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r} - i(\vec{q} - \vec{q}') \cdot \vec{r}'} \langle \Phi | \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}'} \hat{a}_{\vec{k}'} | \Phi \rangle. \end{aligned} \quad (14.93)$$

Bei der Berechnung des Erwartungswertes müssen wir wiederum darauf achten, dass Teilchen, die wir vernichten, wieder erzeugt werden müssen. Damit kommen nur folgende Kombinationen von Wellenvektoren in Frage: ( $\vec{k} = \vec{k}'$ ,  $\vec{q} = \vec{q}'$ ) und ( $\vec{k} = \vec{q}'$ ,  $\vec{q} = \vec{k}'$ ), was nicht ausschliesst, dass alle Wellenvektoren gleich sind. Daher finden wir

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}'} \hat{a}_{\vec{k}'} | \Phi \rangle \\ &= (1 - \delta_{\vec{k} \vec{q}}) \left\{ \delta_{\vec{k} \vec{k}'} \delta_{\vec{q} \vec{q}'} + \delta_{\vec{k} \vec{q}'} \delta_{\vec{q} \vec{k}'} \right\} \underbrace{\langle \Phi | \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}}^\dagger \hat{a}_{\vec{q}} \hat{a}_{\vec{k}'} | \Phi \rangle}_{= n_{\vec{k}} n_{\vec{q}}} \\ &\quad + \delta_{\vec{k} \vec{q}} \delta_{\vec{k} \vec{k}'} \delta_{\vec{q} \vec{q}'} \underbrace{\langle \Phi | \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}} \hat{a}_{\vec{k}} | \Phi \rangle}_{= n_{\vec{k}} (n_{\vec{k}} - 1)}, \end{aligned} \quad (14.94)$$

woraus folgt, dass

$$\begin{aligned}
n^2 g(\vec{r} - \vec{r}') &= \frac{1}{V^2} \left[ \sum_{\vec{k}, \vec{q}} (1 - \delta_{\vec{k} \vec{q}}) \left( 1 + e^{-i(\vec{k} - \vec{q}) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \right) n_{\vec{k}} n_{\vec{q}} + \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}} (n_{\vec{k}} - 1) \right] \\
&= \frac{1}{V^2} \left[ \sum_{\vec{k}, \vec{q}} n_{\vec{k}} n_{\vec{q}} - \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}}^2 - \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}} + \left| \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} n_{\vec{k}} \right|^2 \right] \\
&= n^2 + \left| \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} n_{\vec{k}} \right|^2 - \frac{1}{V^2} \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}} (n_{\vec{k}} + 1)
\end{aligned} \tag{14.95}$$

Nun betrachten wir zwei Fälle: (I)  $n_{\vec{k}} = N \delta_{\vec{k} \vec{k}_0}$ , d.h. alle Bosonen belegen den gleichen Zustand mit  $\vec{k}_0$ . Daher finden wir sofort

$$n^2 g(\vec{r} - \vec{r}') = 2n^2 - \frac{1}{V^2} N(N+1) = \frac{N(N-1)}{V^2}, \tag{14.96}$$

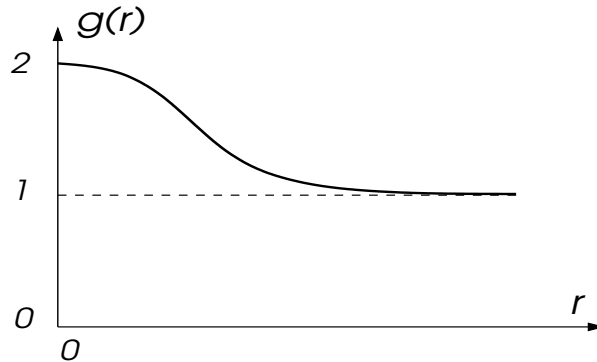
so dass keine Korrelation vorliegt. Die Wahrscheinlichkeit das erste Teilchen bei  $\vec{r}$  zu finden ist  $N/V$ , so dass die Wahrscheinlichkeit für das zweite Teilchen noch  $(N-1)/V$  beträgt.

(II) Gauss'sche Verteilung:

$$n_{\vec{k}} = \frac{(2\pi)^3 n}{(A\sqrt{\pi})^3} e^{-(\vec{k} - \vec{k}_0)^2 / A^2}. \tag{14.97}$$

Daraus folgt

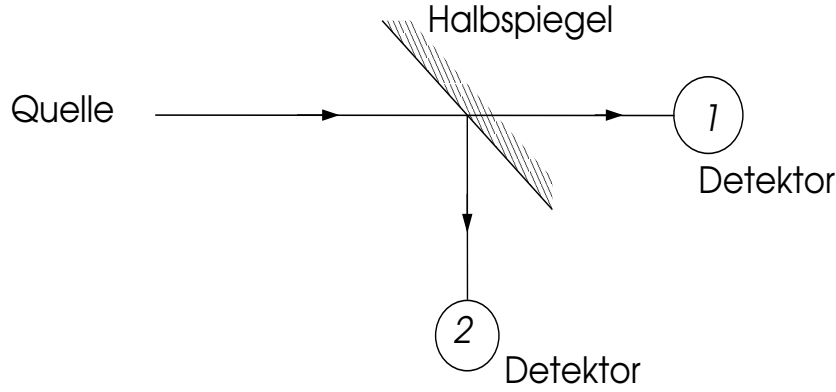
$$\begin{aligned}
n^2 g(\vec{r} - \vec{r}') &= n^2 + \left| \underbrace{\int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} n_{\vec{k}}}_{ne^{-A^2(\vec{r} - \vec{r}')^2/4} e^{-i\vec{k}_0 \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}} \right|^2 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{V}\right) \\
&= n^2 \left( 1 + e^{-A^2(\vec{r} - \vec{r}')^2/2} \right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{V}\right).
\end{aligned} \tag{14.98}$$



Wir sehen, dass die Wahrscheinlichkeit zwei Bosonen am selben Ort zu finden zweimal so gross ist als die beiden sehr weit voneinander anzutreffen. Damit ist klar, dass im Gegensatz zu Fermionen Bosonen die Tendenz haben, sich zusammenzuballen.

Hanbury-Brown and Twiss-Experiment: Photonen sind Bosonen, so dass man das Konzept der Paarkorrelation mit ihnen testen kann. Betrachte eine Anlage der folgenden Form:





wo ein Lichtstrahl aus einer inkohärenten Quelle an einem halbreflektierenden Spiegel in zwei Strahlen aufgespaltet wird, die dann in zwei verschiedenen Detektoren 1 und 2 nachgewiesen werden. Man betrachtet nun die zeitliche Korrelation der detektierten Photonen in den beiden Detektoren:

$$\overline{I_1(t)I_2(t+\tau)} = g(c\tau) \quad (14.99)$$

wobei über die Zeit  $t$  gemittelt wird und  $c\tau$  die räumliche Distanz der Photonen vor dem Spiegel angibt ( $c$ : Lichtgeschwindigkeit). Das Resultat dieser Messung kann innerhalb der klassischen Elektrodynamik diskutiert werden. Betrachten wir zwei Moden gleicher Polarisation, die aus der Quelle kommen:  $\alpha e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$  und  $\beta e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}}$ . An den beiden Detektoren wird eine Superposition der beiden beobachtet, deren Intensität gegeben ist durch

$$\begin{aligned} \bar{I}_j &= |\alpha e^{ikr_j} + \beta e^{ik'r_j}|^2 = |\alpha|^2 + |\beta|^2 + \underbrace{2\text{Re}\{\alpha^* \beta e^{i(k-k')r_j}\}}_{= 0 \text{ für inkohärente Strahlung}}, \quad (14.100) \\ &= 0 \text{ für inkohärente Strahlung} \end{aligned}$$

wobei  $j = 1, 2$  mit  $\vec{r}_j$  der Position des jeweiligen Detektors. Die Korrelation der beiden Signale ist jedoch

$$\overline{I_1 I_2} = |\alpha|^4 + |\beta|^4 + |\alpha\beta|^2 \left| e^{ikr_1 + ik'r_2} + e^{ik'r_1 + kr_2} \right|^2 = \bar{I}_1 \bar{I}_2 + 2|\alpha\beta|^2 \cos\{(k-k')(r_1-r_2)\}, \quad (14.101)$$

woraus klar wird, dass die Korrelation maximal wird, wenn  $r_1 = r_2$  ( $c\tau = |r_1 - r_2|$ , i.e. Distanz der Photonen, die im Zeitabstand  $\tau$  aus der Quelle emittiert werden). Wenn wir wiederum annehmen, dass die Verteilungsfunktion der Wellenvektoren Gauss'sche Form hat, dann ergibt sich die gleiche Korrelationsfunktion wie in (14.98). Damit wird gezeigt, dass die Photonen tatsächlich Bosonisches Verhalten zeigen. Andererseits wird auch klar, dass diese Bosonischen Eigenschaften im klassischen Superpositionsverhalten der elektromagnetischen Strahlung enthalten sind.

## 14.7 Bewegungsgleichungen für die Feldoperatoren

Als Operatoren können die Feldoperatoren natürlich auch in der Heisenberg-Darstellung diskutiert werden, d.h. wir können ihre Zeitabhängigkeit betrachten:

$$\hat{\Psi}(\vec{r}, t) = e^{i\hat{H}t/\hbar} \hat{\Psi}(\vec{r}) e^{-i\hat{H}t/\hbar}. \quad (14.102)$$

Damit können wir nun auch die Bewegungsgleichung des Feldoperators herleiten:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\Psi}(\vec{r}, t) = -[\hat{H}, \hat{\Psi}(\vec{r}, t)] = -e^{i\hat{H}t/\hbar} [\hat{H}, \hat{\Psi}(\vec{r})] e^{-i\hat{H}t/\hbar} \quad (14.103)$$

Für die kinetische Energie ergibt dies

$$\begin{aligned}
& \int d^3 r' \frac{\hbar^2}{2m} [(\vec{\nabla}' \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}')) \cdot (\vec{\nabla}' \hat{\Psi}(\vec{r}')), \hat{\Psi}(\vec{r})] \\
& = \int d^3 r' \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ -\vec{\nabla}' \delta(\vec{r} - \vec{r}') \cdot \vec{\nabla}' \hat{\Psi}(\vec{r}') \right\} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \hat{\Psi}(\vec{r})
\end{aligned} \tag{14.104}$$

und der Wechselwirkungsterm

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \left[ \int d^3 r' d^3 r'' \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}'') V(\vec{r}' - \vec{r}'') \hat{\Psi}(\vec{r}'') \hat{\Psi}(\vec{r}'), \hat{\Psi}(\vec{r}) \right] \\
& = \frac{1}{2} \int d^3 r' d^3 r'' \left[ \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}''), \hat{\Psi}(\vec{r}) \right] V(\vec{r}' - \vec{r}'') \hat{\Psi}(\vec{r}'') \hat{\Psi}(\vec{r}') \\
& = \frac{1}{2} \int d^3 r' d^3 r'' \left\{ \pm \delta(\vec{r}'' - \vec{r}) \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}') - \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}'') \delta(\vec{r}' - \vec{r}) \right\} V(\vec{r}' - \vec{r}'') \hat{\Psi}(\vec{r}'') \hat{\Psi}(\vec{r}') \\
& = - \int d^3 r' \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}') V(\vec{r} - \vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r}).
\end{aligned} \tag{14.105}$$

Daraus ergibt sich die Bewegungsgleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\Psi}(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \hat{\Psi}(\vec{r}, t) + \int d^3 r' \hat{\Psi}^\dagger(\vec{r}', t) V(\vec{r} - \vec{r}') \hat{\Psi}(\vec{r}', t) \hat{\Psi}(\vec{r}, t). \tag{14.106}$$

Diese Gleichung kann auch im Impulsraum geschrieben werden:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{a}_{\vec{k}}(t) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \hat{a}_{\vec{k}}(t) + \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}', \vec{q}} V_{\vec{q}} \hat{a}_{\vec{k}'+\vec{q}}^\dagger(t) \hat{a}_{\vec{k}'}(t) \hat{a}_{\vec{k}+\vec{q}}(t). \tag{14.107}$$

Beachte, dass wir in der ganzen Formulierung die Spinindizes unterdrückt haben.

Es ist im allgemeinen nicht einfach, diese Gleichungen zu lösen. Es gibt jedoch einige Näherungsmethoden, die wir zum Teil im nächsten Kapitel betrachten werden, oder die zum Repertoire der Quantenfeldtheorie gehören und über diese Vorlesung hinausgehen.

# Kapitel 15

## Die Atome und das Periodensystem

Die stationären Zustände des Wasserstoffs und wasserstoff-ähnlicher Atome können exakt bestimmt werden. Dies ist nicht mehr möglich, wenn wir Atome mit mehr als einem Elektron betrachten. Wir werden in diesem Kapitel die Struktur dieser komplizierteren Atome betrachten und einige Näherungen zu deren Beschreibung einführen.

Der grundlegende Hamilton-Operator für die Atome hat die folgende Form

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (15.1)$$

wobei  $Ze$  die Ladung des Kerns sein soll. Für neutrale Atome ist  $N = Z$ . Die Hauptschwierigkeit, eine Lösung des stationären Problems zu finden, liegt in der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, d.h. im letzten Term. Sonst würden einfach Produktzustände des wasserstoff-ähnlichen Atoms, die wir dann gemäss dem Pauli-Prinzip mit Elektronen besetzen können, das Spektrum und die Struktur des Atoms ergeben.

Schon der einfachste nicht-triviale Fall, das neutrale Helium-Atom mit  $Z = 2$ , bereitet Schwierigkeiten. Wir haben im Kap. 10 eine variationelle Lösung betrachtet, indem wir als Ansatz einen Produktzustand zweier Wasserstoff-Grundzustandswellenfunktionen eingeführt hatten.

$$\psi_0(1,2) = \phi_{1s}(\vec{r}_1)\phi_{1s}(\vec{r}_2) \underbrace{\chi_{0,0}(s_1, s_2)}_{\frac{1}{\sqrt{2}}\{|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle\}} \quad \text{mit} \quad \phi_{1s}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{\kappa^3}{\pi}} e^{-\kappa|\vec{r}|} \quad (15.2)$$

Das Pauli-Prinzip für Fermionen verlangt, dass die beiden Elektronen (beide sollen im niedrigsten Zustand ( $1s$ ) sein), eine Spin-Singulett-Konfiguration ( $S = 0$ ) einnehmen müssen. Die Minimierung des Energieerwartungswertes bezüglich  $\kappa$  ergibt  $E \approx -5.7Ry$ , was verglichen mit der tatsächlichen Energie  $E = -5.807Ry$  eine nicht so gute Näherung darstellt. Die Korrelation der Elektronen untereinander fehlt völlig, d.h. die Coulomb-Abstossung zwischen den Elektronen sollte zu einer Unterdrückung der Wellenfunktion führen, wenn  $\vec{r}_1 \approx \vec{r}_2$ . Wir werden hier zwei Verfahren vorstellen, die eine vernünftige Näherung liefern und einige interessante Diskussionen für komplexere Atome erlauben.

### 15.1 Thomas-Fermi-Näherung

Wir betrachten die Dichte der Elektronen  $n(\vec{r})$  als charakteristische Funktion des Atoms. Wir nehmen an, dass  $n(\vec{r})$  langsam variere (Längenskala  $R$ ), verglichen mit der de Broglie-Wellenlänge der Elektronen. Damit können wir die Elektronen lokal als Fermigas betrachten mit einer lokalen Fermi-Energie, die durch

$$E_F(\vec{r}) = \frac{\hbar^2 k_F(\vec{r})^2}{2m}, \quad k_F(\vec{r})^3 = 3\pi^2 n(\vec{r}) \quad (15.3)$$

definiert ist. In dieser Betrachtungsweise ist die Längenskala der Elektronen  $k_F^{-1}$ . Dies führt auf eine kinetische Energie

$$T = \int d^3r T(\vec{r}) = \int d^3r \frac{3}{5} E_F(\vec{r}) n(\vec{r}), \quad (15.4)$$

wobei  $T(\vec{r})$  die lokale kinetische Energiedichte darstellt. Analog lässt sich die potentielle Energie schreiben als

$$P = \int d^3r P(\vec{r}) = - \int d^3r \frac{Ze^2}{|\vec{r}'|} n(\vec{r}') + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') n(\vec{r}). \quad (15.5)$$

Dabei erscheint der Faktor 1/2 beim zweiten Term, um Doppelzählungen zu kompensieren. Die totale Energie  $E[n(\vec{r})] = T + P$  wird jetzt variationell bezüglich  $n(r)$  minimiert. d.h.

$$0 = \frac{\delta E}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\delta(T(\vec{r}) + P(\vec{r}))}{\delta n(\vec{r})} = E_F(\vec{r}) - \frac{Ze^2}{r} + \int d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} n(\vec{r}') = E_F(\vec{r}) + V(\vec{r}), \quad (15.6)$$

wobei  $V(\vec{r})$  das skalare Potential darstellt. Diese Gleichung kann nach  $n(\vec{r})$  aufgelöst werden:

$$n(\vec{r}) = \frac{[-2mV(\vec{r})]^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}. \quad (15.7)$$

Mit  $\nabla^2 |\vec{r}|^{-1} = -4\pi\delta(\vec{r})$  folgt, dass  $V(\vec{r})$  für  $|\vec{r}| > 0$  die Poisson-Gleichung erfüllt

$$\nabla^2 V(\vec{r}) = -4\pi e^2 n(\vec{r}). \quad (15.8)$$

Diese Gleichung soll die Randbedingungen erfüllen, dass

$$\begin{aligned} V(\vec{r}) &\rightarrow -\frac{Ze^2}{|\vec{r}|} \quad \text{für} \quad \vec{r} \rightarrow 0 \\ V(\vec{r}) &\rightarrow 0 \quad \text{für} \quad \vec{r} \rightarrow \infty, \end{aligned} \quad (15.9)$$

d.h. für kleine  $r$  sehen wir nur das Kernpotential und für grosse  $r$  verschwindet das Potential, weil das Gesamtatom neutral sein soll. Wir können davon ausgehen, dass im Grundzustand die Ladungsdichte rotationssymmetrisch um den Kern herum verteilt ist. Daher erhalten wir durch die Kombination von (15.7) und (15.8)

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} V(r) \right) = \frac{4e^2}{3\pi\hbar} \{-2mV(r)\}^{3/2}. \quad (15.10)$$

Wir reskalieren die Variablen

$$x = \frac{Z^{1/3} r}{b}, \quad \Phi(x) = -\frac{rV(r)}{Ze^2}, \quad b = \frac{a_0}{2} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{2/3}. \quad (15.11)$$

Damit lautet die reskalierte Differentialgleichung

$$x^{1/2} \frac{d^2 \Phi}{dx^2} = \Phi(x)^{3/2} \quad (15.12)$$

mit der ersten Randbedingung  $\Phi(0) = 1$ . Die numerische Lösung ergibt

$$\Phi(x) \approx \begin{cases} 1 - 1.6 x & x \rightarrow 0 \\ 144 x^{-3} & x \rightarrow \infty \end{cases} \quad (15.13)$$

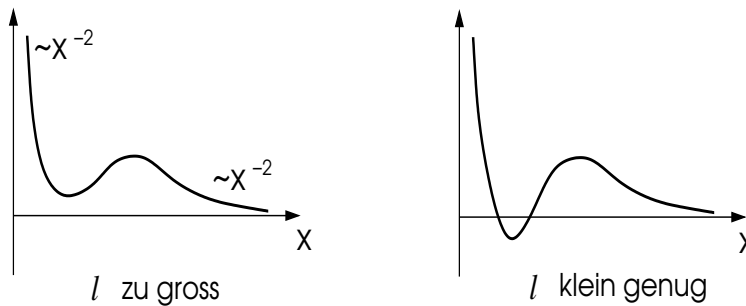
Die Grundzustandsenergie ergibt sich numerisch:  $E \approx 20.8Z^{7/3} \text{ eV}$ . Das Potenzverhalten bei grossen Distanzen ist natürlich inkorrekt, denn daraus folgt, dass  $n(r) \propto r^{-6}$  und nicht, wie es korrekter wäre, exponentiell zerfällt. Die Grenzen der Näherung werden einerseits für  $r \rightarrow \infty$  erreicht, da die kinetische Energie verschwindet ( $k_F(r) \rightarrow 0$ ), und andererseits für  $r \rightarrow 0$ , wo  $V(r) \propto r^{-1}$  zu schnell variiert. In beiden Grenzbereichen kann die Bedingung  $R \gg k_F^{-1}$  nicht mehr aufrecht erhalten werden.

Nichtsdestoweniger erlaubt die Thomas-Fermi-Näherung einige interessante Diskussionen. Der Radius des Atoms skaliert mit  $Z^{-1/3}$ , während  $\Phi(x)$  für alle Atome identisch ist. Daraus folgt, dass mit ansteigendem  $Z$  der Grossteil der Elektronen immer näher am Kern liegt. Wir können daraus auch eine grobe Abschätzung für die Gültigkeit der Thomas-Fermi-Näherung ableiten. Die typische Wellenlänge der Elektronen skaliert mit  $k_F \sim V^{1/2} \sim (Z/Z^{-1/3})^{1/2} \sim Z^{2/3}$  so dass  $k_F R \sim Z^{2/3} Z^{-1/3} = Z^{1/3}$ . Das bedeutet, dass die Näherung mit steigender Ladungszahl  $Z$  immer besser wird.

Drehimpulsschalen: Es ist auch instruktiv, den Drehimpuls in unsere Betrachtungen miteinzubeziehen. Wie wir früher gesehen haben, können wir ein effektives radialsymmetrisches Potential der Form (für  $l \neq 0$ )

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2(l+1/2)^2}{2mr^2} = \left(\frac{4Z}{3\pi}\right)^{2/3} \frac{4e^2}{a_0} \left[ -Z^{2/3} \frac{\Phi(x)}{x} + \frac{(l+1/2)^2}{x^2} \left(\frac{4}{3\pi}\right)^{2/3} \right] \quad (15.14)$$

schreiben, wobei wir hier für die quasiklassische Näherung  $l(l+1)$  durch  $(l+1/2)^2$  ersetzt haben.<sup>1</sup> Ein gebundener Zustand ist nur möglich, wenn  $V_{\text{eff}}$  einen attraktiven Teil hat. Wir können nun untersuchen, wie sich dieses Potential als Funktion von  $l$  und  $Z$  verhält. Um ein attraktives Potential zu erhalten, ist für gegebenen Wert von  $l$  die Grenzbedingung an  $Z$  dann erfüllt, wenn das Potential in den eckigen Klammern von (15.14) als Funktion von  $Z$  bei einem endlichen Wert von  $x$  verschwindet und dort auch eine verschwindende Ableitung hat (siehe Figur).



Diese Bedingung kann aus Gleichung (15.14) bestimmt werden. Das numerische Resultat ergibt

$$Z \approx 0.155(2l+1)^3. \quad (15.15)$$

Wenn wir jeweils zur nächsten ganzen Zahl abrunden, ergeben sich für  $Z(l)$  Grenzwerte, oberhalb derer die Thomas-Fermi-Atome mit Elektronen höherer Drehimpulse stabil sind. Dies ergibt die folgende Sequenz stabiler Atome:

Drehimpuls	$l = 0$	$l \leq 1$	$l \leq 2$	$l \leq 3$
TF-Atom	$Z \leq 4$	$5 \leq Z$	$20 \leq Z$	$54 \leq Z$
$l$	s	s & p	s, p & d	s, p, d & f
wirkliche Atome	s für $Z \geq 1$	p für $Z \geq 5$	d für $Z \geq 21$	f für $Z \geq 58$

<sup>1</sup>Für Details siehe Landau & Lifschitz, *Quantenmechanik* Band III, §49, 70 und 73.

Dies ergibt eine verblüffend gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Natur. Ferner findet man aus dieser einfachen Beziehung, dass für  $l = 4$   $Z \geq 113$  sein müsste. Dies liegt gerade um die Grenze der heute erreichbaren Ladungszahlen der künstlich erzeugbaren Elemente. Das höchste erreichte  $Z$  ist 118 und heisst zur Zeit "Ununoctium", was der Zahl 1-1-8 entspricht.

einer Ladungszahl oberhalb der Grenze der bekannten natürlichen und künstlich erzeugten Elemente ( $Z_{max} = 106$  für Unh, Unnilhexium).

## 15.2 Hartree-Näherung

Eine weitere Näherung, im wesentlichen basierend auf der Renormierung des Potentials  $V(r)$  durch die Elektronen, ist die Hartree-Näherung. Diese erlaubt eine bessere Behandlung der kinetischen Energie, da man ein effektives Einteilchen-Problem löst. Wir führen die Einteilchen-Wellenfunktionen  $\varphi_i(\vec{r})$  mit den Einteilchen-Energien  $\varepsilon_i$  ein. Die Elektronendichte, die wir vorher betrachtet hatten, ist

$$n(\vec{r}) = \sum_j^{\text{besetzt}} |\varphi_j(\vec{r})|^2. \quad (15.16)$$

Diese Wellenfunktion ist eine Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_i(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), \quad (15.17)$$

wobei das effektive Potential gegeben ist durch

$$V_i(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{r} + \int d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{j \neq i}^{\text{besetzt}} |\varphi_j(\vec{r}')|^2. \quad (15.18)$$

Dieses System von Differentialgleichungen (15.17) muss nun gelöst werden und die Lösungen wieder in (15.18) eingesetzt werden, bis iterativ eine selbstkonsistente Lösung gefunden wird, d.h. das effektive Potential wird durch Wellenfunktionen erzeugt, die Lösungen der Gleichungen (15.17) sind. Die Gesamtenergie ist dann

$$E_0 = \sum_i^{\text{besetzt}} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{i,j}^{\text{besetzt}} (1 - \delta_{ij}) |\varphi_i(\vec{r})|^2 |\varphi_j(\vec{r}')|^2. \quad (15.19)$$

In der Hartree-Näherung hat die Gesamtwellenfunktion daher die einfache Produktform

$$\Psi(1, \dots, N) = \varphi_1(1) \cdots \varphi_N(N), \quad (15.20)$$

wobei alle Einteilchenwellenfunktion orthogonal zueinander sind und den  $N$  tiefsten Energiewerten entsprechen, inklusive der Entartung für die beiden Spins (ohne Spin-Bahn-Kopplung). Damit haben wir zum Teil das Pauli-Prinzip berücksichtigt, dass keine zwei Elektronen im gleichen Zustand sein können. Wir haben jedoch hier nicht die total antisymmetrische Gesamtwellenfunktion benutzt, wie es für Elektronen eigentlich verlangt wird. Damit fehlt natürlich hier die Korrelation durch den Fermionen-Austausch.

## 15.3 Hartree-Fock-Näherung

Im nächsten Schritt wollen wir nun die Fermionen-Austausch-Eigenschaften in unsere Rechnung einschliessen. Das bedeutet, dass wir nicht nur eine einfache Produktform der Vielelektronen-Wellenfunktion betrachten, sondern eine Slater-Determinante wie in Kapitel 13 eingeführt,

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(1) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (15.21)$$

wobei  $\varphi_i(j)$  eine Einteilchenwellenfunktion bezeichnet für den Zustand mit Index  $i$  und den Koordinaten  $j$  ( $\rightarrow (\vec{r}_j, s_j)$ ). Wiederum sind für den Grundzustand die Einteilchenzustände mit niedrigster Energie sukzessive mit je einem Teilchen besetzt. Um die Einteilchen-Wellenfunktionen zu bestimmen, können wir wieder ein Differentialgleichungssystem aufstellen im gleichen Sinne wie bei der Hartree-Näherung. Es gibt verschiedene Methoden, diese herzuleiten. Wir wählen hier einen variationellen Zugang, indem wir die Energie mit der Wellenfunktion  $\Psi(1, 2, \dots, N)$  als Funktional aufschreiben:

$$\begin{aligned} E[\varphi_i] = \langle \hat{H} \rangle = & \sum_i \int d^3r \left\{ -\frac{|\hbar \vec{\nabla} \varphi_i(\vec{r})|^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}|} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \right\} - \sum_i \varepsilon_i \left( \int d^3r |\varphi_i(\vec{r})|^2 - 1 \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d^3r d^3r' V(\vec{r} - \vec{r}') |\varphi_i(\vec{r})|^2 |\varphi_j(\vec{r}')|^2 \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta_{s_i, s_j} \int \int d^3r d^3r' V(\vec{r} - \vec{r}') \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}') \varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}), \end{aligned} \quad (15.22)$$

wobei die Summen über die besetzten Zustände führen und  $\varepsilon_i$  als Lagrange-Multiplikator eingeführt wird, um die Normierung der Wellenfunktion zu garantieren. Das Minimum dieses Funktionals soll nun variationell bestimmt werden, was auf folgende Gleichungen führt,

$$\begin{aligned} \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) = & \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \right] \varphi_j(\vec{r}) \\ & + \int d^3r' V(\vec{r} - \vec{r}') \sum_i^{\text{besetzt}} \left\{ \underbrace{\varphi_i^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r})}_{\text{Hartree}} - \underbrace{\delta_{s_i, s_j} \varphi_i^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}')}_{\text{Fock}} \right\} \end{aligned} \quad (15.23)$$

Die resultierende Gleichung ist eine nichtlineare Integro-Differentialgleichung und kann nur numerisch gelöst werden. Dabei muss diese Gleichung auch wieder selbstkonsistent für alle Einteilchen-Wellenfunktionen gelöst werden wie bei der Hartree-Näherung. Der Eigenwert  $\varepsilon_j$  entspricht näherungsweise der Energie des Teilchens  $j$ , um es aus dem Atom zu entfernen. Dies wird Koopmans Theorem genannt. Offensichtlich erhält der Lagrange-Multiplikator hier die Bedeutung der Einteilchenenergie. Beachte, dass wir die Hartree-Näherung genau gleich herleiten können, indem wir den Austauschterm (Fock) weglassen.

Die Gleichung (15.23) beinhaltet zwar die fermionische Korrelation zwischen Elektronen mit gleichem Spin, aber nicht zwischen Elektronen mit verschiedenem Spin. Das bedeutet, dass hier die gegenseitige Coulomb-Abstoßung der Elektronen nicht zu einer zusätzlichen Korrelation (Elektronen stoßen sich gegenseitig ab) in der Vielteilchen-Wellenfunktion führt. Korrelationskorrekturen müssen durch andere Näherungsmethoden, z.B. störungstheoretisch, gefunden werden.

$$E = \underbrace{E_0}_{\text{Einteilchen}} + \underbrace{E_{\text{e-e-Coul}}}_{\text{Hartree}} + \underbrace{E_{\text{Austausch}}}_{\text{Fock}} + \underbrace{E_{\text{Korrelation}}}_{\text{andere Methoden}} \quad (15.24)$$

Mit der Hartree-Fock-Näherung können wir nun die Energien eines leichten Atoms mit der Genauigkeit von der Grössenordnung  $0.1 Ry \sim 1eV$  berechnen. Für viele Eigenschaften ist dies

jedoch nicht ausreichend. Hier einige Beispiele für die Energie (in Ry) in der Hartree-Fock-Näherung:

Atom	$E_{\text{TF}}$	$E_{\text{HF}}$	$E_{\text{exakt}}$
He	-7.7	-5.724	-5.808
Be	-39.8	-29.146	-29.334
Ne	-329.5	-257.1	-257.86

Während die Thomas-Fermi-Näherung nicht akzeptable Energiewerte liefert, ist immerhin die Skalierung der Energien mit  $Z^{7/3}$  nicht so schlecht, wie man leicht sehen kann.

## 15.4 Das Periodensystem

Die Energien  $\varepsilon_j$  können wegen der Rotationssymmetrie des Atoms, wie im Falle des Wasserstoff-Atoms, durch die Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $m$  ausgedrückt werden. Die Präsenz anderer Elektronen führt natürlich zur Deformation des Kern-Coulomb-Potentials, so dass die grosse Entartung der Energieniveaus des Wasserstoffspektrums teilweise aufgehoben wird. Die verbleibende Entartung (in der nicht-relativistischen Näherung) ist durch den Drehimpuls und die beiden Spinzustände des Elektrons gegeben:  $2 \times (2l + 1)$  für die Energie  $\varepsilon_j = \varepsilon_{nl}$ . Somit ergibt sich für jedes  $\varepsilon_{nl}$  eine sogenannte *Schale*, die mit Elektronen (je einem pro Zustand  $|n, l, m, s\rangle$ ) gefüllt werden kann:

s-Schale ( $l = 0$ )	2 Elektronen
p-Schale ( $l = 1$ )	6 Elektronen
d-Schale ( $l = 2$ )	10 Elektronen
f-Schale ( $l = 3$ )	14 Elektronen

Das Erhöhen der Kernladung  $Ze$  bewirkt die sukzessive Füllung dieser Schalen. Wie die Sequenz der Quantenzahlen  $n$  und  $l$  geordnet nach ihren Energien  $\varepsilon_{nl}$  aussieht, kann nicht durch einfache Argumentation, sondern nur durch komplizierte Rechnung oder Experimente bestimmt werden. Es gilt näherungsweise

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1s} < \varepsilon_{2s} < \varepsilon_{2p} < \varepsilon_{3s} < \varepsilon_{3p} < \varepsilon_{4s} < \varepsilon_{3d} < \varepsilon_{4p} < \varepsilon_{5s} \\ < \varepsilon_{4d} < \varepsilon_{5p} < \varepsilon_{6s} < \varepsilon_{4f} < \varepsilon_{5d} < \varepsilon_{6p} < \varepsilon_{7s} < \varepsilon_{5f} < \varepsilon_{6d} < \varepsilon_{7p} \end{aligned} \quad (15.25)$$

Damit lässt sich das Periodensystem der Elemente beinahe zusammenstellen. Die Auffüllung der Energieschalen gestaltet sich folgendermassen:



Elemente	Ladungszahl $Z$	zu füllende Schalen: $n, l$
H - He	1 - 2	1s
Li - Be	3 - 4	2s
B - Ne	5 - 10	2p
Na - Mg	11 - 12	3s
Al - Ar	13 - 18	3p
K - Ca	19 - 20	4s
Sc - Zn	21 - 30	3d
Ga - Kr	31 - 36	4p
Rb - Sr	37 - 38	5s
Y - Cd	39 - 48	4d
In - Xe	49 - 54	5p
Cs - Ba	55 - 56	6s
La - Lu	57 - 71	5d 4f
Hf - Hg	72 - 80	5d
Tl - Rn	81 - 86	6 p
Fr - Ra	87 - 88	7s
Ac - Lr	89 - 103	6d 5f
Rf - Rg	104 - 111	6d 7s
Uun, Uuu, Uub	110 - 112	6d 7s ?
Uuq, Uuh, Uuo	114, 116, 118	7p ?

Wir nennen Elemente mit teilweise gefüllten s-Schalen *Alkali-Metalle*, mit teilweise gefüllten 3d-, 4d- oder 5d-Schalen *Übergangsmetalle* und mit teilweise gefüllten 4f- oder 5f-Schalen *Seltene Erden*.

Periodensystem der Elemente

Gruppe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	Schale	
	I	II											III	IV	V	VI	VII	VIII		
Periode																				
1	1 H																		2 He	K
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		L
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		M
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		N
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		O
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		P
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo		Q
Lanthanoide				58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
Actinoide				90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

Alkalimetalle	Erdalkalimetalle	Lanthanoide	Actinoide	Übergangsmetalle
Metalle	Halbmetalle	Halogene	Edelgase	Nichtmetalle

Periodensystem: Wikipedia <http://de.wikipedia.org/wiki/Periodensystem>

*Chemische Eigenschaften:* Die chemischen Eigenschaften werden von den äussersten Elektronen bestimmt. Elemente mit denselben Konfigurationen der äussersten Schale sitzen in der gleichen Spalte der Periodentabelle und haben dieselben chemischen Eigenschaften.

- teilweise gefüllte s- und p-Schalen sind äusserst wichtig für chemische Bindungen, da sich diese Orbitale weit ausdehnen. Insbesondere sind Elemente die nur ein s-Elektron besitzen

besonders reaktiv (H und die Alkali-Metalle Li - Fr). Grosse Reaktivität finden wir auch für Elemente, die ihre p-Schale bis auf ein Elektron aufgefüllt haben (Halogene F - At).

- vollständig gefüllte s- und p-Schale finden wir für die Edelgase He, Ne, Ar, Kr, Xe und Rn. Diese gehen keine chemischen Bindungen ein.
- teilweise gefüllte d-Schalen der Übergangsmetalle sind chemisch nicht so relevant, da sie nahe beim Kern liegen. Sie führen jedoch zu magnetischen Eigenschaften, wie etwa dem Ferromagnetismus von Fe, Ni und Co oder zu Antiferromagnetismus in Cr.
- teilweise gefüllte f-Schalen werden bei den seltenen Erden realisiert (Lanthanide und Actinide). Diese sind so nahe am Kern gebunden, dass sie chemisch eine sehr untergeordnete Rolle spielen. Sie können jedoch lokalisierte magnetische Momente erzeugen und sind verantwortlich für Magnetismus in vielen Festkörpern.

## 15.5 Hund'sche Regeln

Für Elektronen mit teilweise gefüllten p-, d- oder f-Schalen stellt sich die Frage, wie sich die Elektronen dieser Schalen im Grundzustand anordnen. Diese Frage kann am einfachsten am Beispiel des Kohlenstoff-Atoms ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ) mit zwei 2p-Elektronen illustriert werden. Die Elektronen in der p-Schale haben 6 Zustände zur Verfügung:

$$|\psi_p\rangle = \begin{pmatrix} |p_x\rangle \\ |p_y\rangle \\ |p_z\rangle \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \end{pmatrix} \quad (15.26)$$

Die beiden Elektronen können unter 15 verschiedenen Konfigurationen "auswählen" ( $5 \cdot 6/2!$ ). Die Energie der Zustände wird durch den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_c + \hat{H}_{so} \quad (15.27)$$

mit

$$\hat{H}_0 = \sum_i \left\{ \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + V(\hat{r}_i) \right\} \quad (15.28)$$

bestimmt, wobei  $V(\hat{r}_i)$  das effektive Potential in der Hartree-Näherung beschreibt, mit entarteten Einteilchenzuständen in der p-Schale. Die weiteren Terme spalten diese Entartung auf. Der Korrelationsterm ist gegeben durch

$$\hat{H}_c = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\hat{r}_i - \hat{r}_j|} - \sum_i \left( \frac{Ze^2}{\hat{r}_i} + V(\hat{r}_i) \right) \quad (15.29)$$

und die (relativistische) Spin-Bahn-Kopplung durch

$$\hat{H}_{so} = A \sum_i \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \sum_i \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i. \quad (15.30)$$

Die beiden Terme  $\hat{H}_c$  und  $\hat{H}_{so}$  sind klein für kleine  $Z$ . Man kann sie grob abschätzen: Die Korrektur zur Energie pro Elektron für den Korrelationsterm wird variationell durch die Varianz abgeschätzt

$$E_c \sim \sqrt{\langle \hat{H}_c^2 \rangle} \sim 0.1 \frac{e^2 \sqrt{Z}}{a_0} \sim 1 \text{eV} \sqrt{Z}, \quad (15.31)$$

da der variationelle Erwartungswert der Hartree-Näherung  $\langle \widehat{H}_c \rangle = 0$  ergibt. Der Spin-Bahn-Kopplungsanteil hingegen folgt aus

$$\langle \widehat{H}_{so} \rangle \approx \frac{1}{2m^2c^2} \underbrace{\left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle}_{Ze^2/a=Z^2e^2/a_0^3} \underbrace{\left\langle \widehat{\vec{L}}_i \cdot \widehat{\vec{S}}_i \right\rangle}_{\hbar^2} \sim \alpha^2 \frac{e^2}{2a_0} Z^2 \sim 10^{-3} \text{eV} Z^2. \quad (15.32)$$

wobei das Thomas-Fermi-Resultat  $a = Z^{-1/3}a_0$  verwendet wurde. Damit ist klar, dass für kleine  $Z$  der Korrelationsterm dominiert, während die Spin-Bahn-Kopplung mit steigendem  $Z$  rasch zunimmt und für grosse  $Z$  den führenden Beitrag gibt. Die Grenze liegt ungefähr bei  $Z = 80$  Pb (Blei).

Wir kehren zurück zum Kohlenstoff-Atom ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ), um den Fall kleiner  $Z$  zu illustrieren. Wir konzentrieren uns zunächst auf den Effekt des Korrelationsterms  $\widehat{H}_c$ . Um die Multipletts zu beschreiben, die sich nach der Aufspaltung der Entartung ergeben, kombinieren wir den orbitalen Drehimpuls und den Spin der beiden p-Elektronen durch Addition. Im ersten Schritt finden wir für den Drehimpuls

$$\mathcal{D}_1 \otimes \mathcal{D}_1 = \mathcal{D}_0 \oplus \mathcal{D}_1 \oplus \mathcal{D}_2, \quad (15.33)$$

d.h. Drehimpulse  $L$  von 0 bis 2. Für den Spin erhalten wir

$$\mathcal{D}_{\frac{1}{2}} \otimes \mathcal{D}_{\frac{1}{2}} = \mathcal{D}_0 \oplus \mathcal{D}_1, \quad (15.34)$$

was natürlich der Spin-Singulett- und Spin-Triplett-Konfiguration entspricht. Ferner lassen sich nun Drehimpuls  $L$  und Spin  $S$  wiederum in einen Gesamtdrehimpuls  $J$  zusammenziehen. Unter Verwendung der Tatsache, dass die Wellenfunktion der beiden Elektronen unter Vertauschung antisymmetrisch sein muss, können wir nun die folgenden  $L$ - $S$ -Multipletts erzeugen:

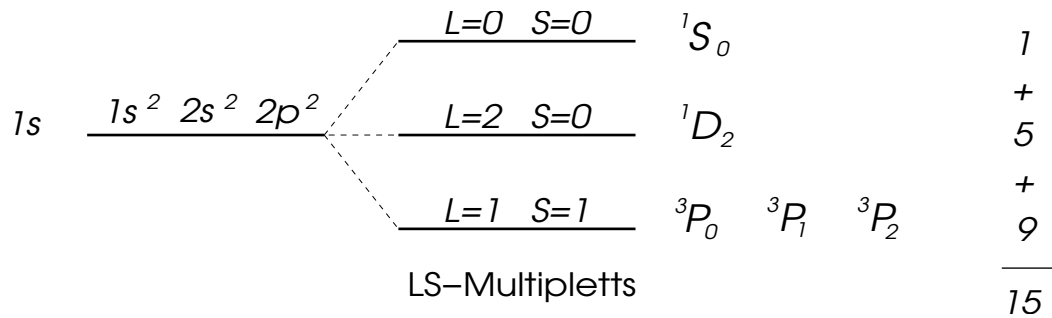
orbitaler Drehimpuls	Spin	Gesamtdrehimpuls	$^{2S+1}L_J$	Entartung
$L = 2$ symmetrisch	$S = 0$ antisymmetrisch	$J = 2$	$^1D_2$	5
$L = 1$ antisymmetrisch	$S = 1$ symmetrisch	$J = 0, 1, 2$	$^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$	9
$L = 0$ symmetrisch	$S = 0$ antisymmetrisch	$J = 0$	$^1S_0$	1

Beachte, dass die Vertauschungssymmetrie der orbitalen Wellenfunktionen von der Parität bestimmt wird (symmetrisch für gerade  $L$  und antisymmetrisch für ungerade  $L$ ), und für den Spin ist das Singulett (Triplett) die antisymmetrische (symmetrische) Konfiguration. Beachte, dass die Gesamtzahl der in diese Multipletts aufgespaltenen Zustände wiederum 15 ist. Für die  $L$ - $S$ -Multipletts verwenden wir die Notation

$$^{2s+1}L_J, \quad (15.35)$$

d.h. die Multiplizität des Spin ( $2S + 1$ ), den orbitalen und Gesamtdrehimpuls. Der orbitale Drehimpuls wird durch die Grossbuchstaben  $S, P, D, F, G, H, I, \dots$  für  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$  bezeichnet.

Für das C-Atom ergibt sich daraus die folgende Aufspaltung:



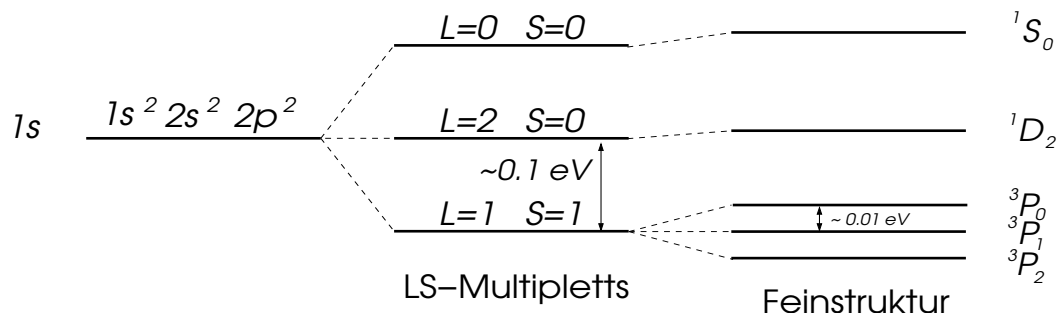
Es zeigt sich, dass das  $L = S = 1$ -Multiplett die niedrigste Energie hat. Eine weitere Aufspaltung der Multipletts ergibt sich, wenn wir die Spin-Bahn-Kopplung einschalten. Dann verlieren  $L$  und  $S$  ihre unabhängige Bedeutung, und nur  $J$  bleibt eine gute Quantenzahl. Wir führen daher die  $(J, M)$ -Basis ein

$$|NLSM_L M_S\rangle \rightarrow |NLSJM\rangle \quad (15.36)$$

mit  $M$  als Index für die Konfiguration ( $M = M_L + M_S$ ). Wenn wir  $\widehat{H}_{so}$  in der  $L$ - $S$ -Multiplett-Basis ausdrücken, können wir ihn schreiben als

$$\sum_i a \widehat{\vec{L}}_i \cdot \widehat{\vec{S}}_i \rightarrow A \widehat{\vec{L}} \cdot \widehat{\vec{S}} = \frac{A}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)], \quad (15.37)$$

wobei  $A$  von  $L$  und  $S$  abhängt. Man findet, dass  $A$  in unserem Fall positiv ist und daher  $J = 0$  dem tiefsten Energiezustand entspricht. Die Multiplett-Aufspaltung erfolgt daher in der Form:



Die tiefste Konfiguration für das Kohlenstoff-Atom ist  ${}^3P_0$ . Die Aufspaltung durch Spin-Bahn-Kopplung nennt man *Feinstruktur*.

Für leichte Atome erhalten wir also die Multiplett-Konfiguration über die  $L$ - $S$ -Multipletts des totalen orbitalen Drehimpulses und Spins, die durch  $\widehat{H}_c$  aufgespalten werden. Diese werden dann durch die schwache Spin-Bahn-Kopplung in einen totalen Spin  $J$  kombiniert.

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i, \quad \vec{S} = \sum_i \vec{S}_i \xrightarrow{\widehat{H}_c} L\text{-}S\text{-Multipletts} \xrightarrow{\widehat{H}_{so}} \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \text{ Feinstruktur} \quad (15.38)$$

Wenn wir zu schweren Atomen übergehen ( $Z > 80$ ), dann sind beide Korrekturen nicht mehr klein und eine störungsmässige Betrachtungsweise ist nicht mehr angebracht. Die Spin-Bahn-Kopplung ist nun dominierend, so dass wir als Ausgangspunkt die Einteilchenzustände in ihrer Gesamtdrehimpuls-Basis betrachten müssen,  $\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i$ . Der Korrelationsterm gibt dann eine Kopplung für die  $\vec{J}_i$  und definiert den Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  des Atoms ( $jj$ -Kopplung).

$$\vec{L}_i, \vec{S}_i \xrightarrow{\hat{H}_{so}} \vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i \xrightarrow{\hat{H}_c} \vec{J} = \sum_i \vec{J}_i \quad (15.39)$$

Hund'sche Regeln: Wir formulieren nun die Hund'schen Regeln für die Konfiguration der teilweise gefüllten Schalen, die empirisch hergeleitet wurden. Es lassen sich jedoch auch einige Plausibilitätsargumente finden, um diese Regeln zu begründen.

1. Das  $L$ - $S$ -Multipllett mit dem grössten Spin  $S$  hat die kleinste Energie.
2. Falls mehrere  $L$  mit dem gleichen  $S$  möglich sind, hat das grösste  $L$  die niedrigste Energie.
3. Die Spin-Bahn-Kopplung ergibt folgenden Gesamtdrehimpuls:  $J = |L - S|$  für halb und weniger als halb gefüllte Schalen, und  $J = L + S$  für mehr als halb gefüllte Schalen.

Wir geben nun einige Argumente für diese Regeln:

1. Der maximale Spin  $S$  führt auf eine vollständig symmetrische Spinwellenfunktion, so dass die orbitale Wellenfunktion vollständig antisymmetrisch sein muss. Die Elektronen kommen sich wegen der Austauschkorrelation nicht so nahe. Der Effekt der abstossenden Coulomb-Wechselwirkung wird auf diese Weise reduziert.
2. Für maximalen Drehimpuls  $L$  sind die Elektronen weiter vom Kern entfernt und haben folglich eine kleinere Dichte. Auch dies reduziert die Coulomb-Energie. Zudem ergibt sich diese Eigenschaft auch direkt aus der Antisymmetrisierung der orbitalen Wellenfunktion.
3. Für die Spin-Bahn-Kopplung betrachten wir zunächst den Fall, dass die Schale halb oder weniger als halbgefüllt ist. Dann sind alle Spins parallel, d.h. für diesen Hilbertunterraum gilt

$$a \sum_i \widehat{L}_i \cdot \widehat{S}_i \sim a \sum_i \widehat{L}_i \cdot \frac{\widehat{S}}{n} \approx \frac{a}{n} \widehat{L} \cdot \widehat{S} = A \widehat{L} \cdot \widehat{S}, \quad (15.40)$$

so dass  $A \approx a/n > 0$  und  $J = |L - S|$  die Energie minimiert ( $2S = n =$  Anzahl Elektronen in der Schale). Für mehr als halbgefüllte Schalen können wir das folgende Manöver durchführen. Wir addieren den Beitrag für die nicht besetzten Spins (ergibt ganz gefüllte Schale) und subtrahieren ihn wieder. Da die gefüllte Schale verschwindende Spin-Bahn-Kopplung hat (Spin-Singulett) verbleibt der subtrahierte Term  $-a \sum_i \widehat{L}_i \cdot \widehat{S}_i$ . Nun können die Spins und Drehimpulse als "Loch"-Spin und -Drehimpuls aufgefasst werden mit  $\widehat{S} = -\sum_i \widehat{S}_i$  und  $\widehat{L} = -\sum_i \widehat{L}_i$ . Da diese wiederum ausgerichtet sind, erhalten wir  $A \approx -a/n < 0$  mit ( $2S = n =$  Anzahl fehlender Elektronen in der Schale). Damit wird natürlich  $J = L + S$  der Gesamtdrehimpuls minimaler Energie.

Diese Argumente basieren auf der Betrachtungsweise für leichte Atome. Die Hund'schen Regeln gelten aber für alle Atome. Wir wenden sie hier für zwei einfache Beispiele an:

- *Stickstoff* ( $N$ ) mit der Elektronkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^3$  ( $Z=7$ ): Dies ist eine halbgefüllte  $p$ -Schale. (1) der maximale Spin ist  $S = 3/2$  und (2) der maximale mögliche Drehimpuls ist  $L = 0 (= 1 + 0 - 1)$ . Daraus ergibt sich mit der Spin-Bahn-Kopplung (3)  $J = |L - S| = 3/2$ . Die resultierende Konfiguration ist  $^4S_{3/2}$ .
- *Samarium* ( $Sm$ ) mit der Elektronkonfiguration  $[Xe]6s^2 4f^6$  ( $Z=62$ ): Dies ist eine weniger als halbgefüllte Schale. (1) der maximale Spin ist  $S = 6 \times 1/2 = 3$  und (2) der maximal mögliche Drehimpuls ist  $L = 3 (= 3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2)$ . (3) die Spin-Bahn-Kopplung ergibt  $J = |L - S| = 0$ . Die Konfiguration ist daher  $^7F_0$ .

Grundzustandskonfigurationen für d-Schale nach der Hund'schen Regel:

$n$	$l_z = 2$	1	0	-1	-2	$S$	$L =  \sum l_z $	$J = \begin{cases}  L - S  & n < 5 \\ L + S & n > 5 \end{cases}$	Symbol
1	↓					1/2	2	3/2	${}^2D_{3/2}$
2	↓	↓				1	3	2	${}^3F_2$
3	↓	↓	↓			3/2	3	3/2	${}^4F_{3/2}$
4	↓	↓	↓	↓		2	2	0	${}^5D_0$
5	↓	↓	↓	↓	↓	5/2	0	5/2	${}^6S_{5/2}$
6	↑↓	↓	↓	↓	↓	2	2	4	${}^5D_4$
7	↑↓	↑↓	↓	↓	↓	3/2	3	9/2	${}^4F_{9/2}$
8	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓	1	3	4	${}^3F_4$
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	1/2	2	5/2	${}^2D_{5/2}$
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	${}^1S_0$

Grundzustandskonfigurationen für f-Schale nach der Hund'schen Regel:

$n$	$l_z = 3$	2	1	0	-1	-2	-3	$S$	$L =  \sum l_z $	$J = \begin{cases}  L - S  & n < 7 \\ L + S & n > 7 \end{cases}$	Symbol
1	↓							1/2	3	5/2	${}^2F_{5/2}$
2	↓	↓						1	5	4	${}^3H_4$
3	↓	↓	↓					3/2	6	9/2	${}^4I_{9/2}$
4	↓	↓	↓	↓				2	6	4	${}^5I_4$
5	↓	↓	↓	↓	↓			5/2	5	5/2	${}^6H_{5/2}$
6	↓	↓	↓	↓	↓	↓		3	3	0	${}^7F_0$
7	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	7/2	0	7/2	${}^8S_{7/2}$
8	↑↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	3	3	6	${}^7F_6$
9	↑↓	↑↓	↓	↓	↓	↓	↓	5/2	5	15/2	${}^6H_{15/2}$
10	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓	↓	↓	2	6	8	${}^5I_8$
11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓	↓	3/2	6	15/2	${}^4I_{15/2}$
12	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	↓	1	5	6	${}^3H_6$
13	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↓	1/2	3	7/2	${}^2F_{7/2}$
14	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	${}^1S_0$

## 15.6 Zeeman-Effekt und magnetisches Moment

Atome mit teilweise gefüllten Elektron-Schalen haben ein magnetisches Moment, an das das Magnetfeld koppeln kann. Dies wird durch den Hamilton-Operator

$$\hat{H}_Z = \frac{e}{2mc}(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z)B_z = \frac{e}{2mc}(\hat{J}_z + \hat{S}_z)B_z \quad (15.41)$$

beschrieben. Die Multipllett-Zustände des Atoms sind Eigenzustände des Gesamtdrehimpulses  $\hat{J} : |NLSJM\rangle$ . Daher können wir den Erwartungswert  $\langle \hat{S}_z \rangle$  nicht so einfach wie  $\langle \hat{J}_z \rangle = M$  ausdrücken. Es zeigt sich jedoch, dass  $\langle \hat{S}_z \rangle \propto \langle \hat{J}_z \rangle$  ist. Dies ergibt sich aus folgenden Beziehungen:

$$\widehat{S}(\widehat{L} \cdot \widehat{S}) - (\widehat{L} \cdot \widehat{S})\widehat{S} = -i\hbar \widehat{S} \times \widehat{L} \quad (15.42)$$

wobei wir verwendet haben, dass  $\widehat{S} \times \widehat{S} = i\hbar \widehat{S}$ . Durch das Vektorprodukt mit  $\widehat{J}$  erhalten wir

$$\begin{aligned}
\widehat{S} \times \widehat{J} (\widehat{L} \cdot \widehat{S}) - (\widehat{L} \cdot \widehat{S}) \widehat{S} \times \widehat{J} &= -i\hbar (\widehat{S} \times \widehat{L}) \times \widehat{J} \\
&= -i\hbar \{ \widehat{L} (\widehat{S} \cdot \widehat{J}) - \widehat{S} (\widehat{L} \cdot \widehat{J}) \} = i\hbar \{ -\widehat{J} (\widehat{S} \cdot \widehat{J}) + \widehat{S} \widehat{J}^2 \}.
\end{aligned} \tag{15.43}$$

Da  $|NLSJM\rangle$  ein Eigenzustand von  $\widehat{L} \cdot \widehat{S}$  ist, muss der Erwartungswert von (15.43) verschwinden, so dass folgt

$$\langle \widehat{S} \widehat{J}^2 \rangle = \langle \widehat{J} (\widehat{S} \cdot \widehat{J}) \rangle. \tag{15.44}$$

Daraus können wir herleiten, dass

$$\langle \widehat{S}_z \rangle = \langle \widehat{J}_z \rangle \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \tag{15.45}$$

denn

$$\widehat{S} \cdot \widehat{J} = \frac{1}{2} (\widehat{J}^2 + \widehat{S}^2 - \widehat{L}^2). \tag{15.46}$$

Somit ist die Zeeman-Energie

$$E_Z = \mu_B g_J M B_z, \tag{15.47}$$

mit dem Landé-Faktor

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \tag{15.48}$$

Damit folgt auch, dass das magnetische Moment eines Atoms mit Gesamtdrehimpuls  $\vec{J}$  ausgedrückt wird als

$$\widehat{\mu} = \frac{\mu_B}{\hbar} g_J \widehat{J}. \tag{15.49}$$

Zum Beispiel hat Stickstoff ein magnetisches Moment der Grösse  $\mu = 3\mu_B$  und Samarium  $\mu = 0$ .

Beachte, dass für leichte Atome und starke Felder die Zeeman-Energie die Feinstruktur-Aufspaltung überschreiten kann. Dann können wir  $\widehat{L}$  und  $\widehat{S}$  wieder als unabhängig betrachten. In diesem Grenzfall sind  $S, S_z, L, L_z$  und  $J_z$  Konstanten der Bewegung, nicht jedoch der Gesamtdrehimpuls  $J$ :

$$E_Z = \mu_B B_z (M_L + 2M_S) + A M_L M_S. \tag{15.50}$$

Dies wird auch *Paschen-Back-Effekt* genannt.

# Kapitel 16

## Moleküle und chemische Bindungen

Moleküle, bestehend aus mehreren Atomen, sind Konglomerate von Kernen und Elektronen. Die Stabilität dieser Gebilde führt unweigerlich auf die Diskussion der chemischen Bindungen, die auf quantenmechanischen Prinzipien aufbauen. Wir unterscheiden zwei wesentliche Typen von solchen Bindungen, *heteropolare* und die *homöopolare* Bindungen.

Heteropolare Bindungen kommen zustande, wenn zwei verschiedene Atome zusammenkommen, wobei das eine dem anderen ein oder mehrere Elektronen überträgt. Damit besitzen wir ein positiv und ein negativ geladenes Ion, die sich gegenseitig elektrostatisch anziehen. Man spricht dann auch von ionischen Bindungen oder, im Falle von Festkörpern, von einem Ionengitter. Kochsalz NaCl ist ein typischer Fall einer Ionenverbindung, wobei Na ein Elektron an Cl abgibt, so dass  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  sich anziehen. Dieser Vorgang kann nur innerhalb der quantenmechanischen Beschreibung der Atome verstanden werden. Na hat ein  $3s$ -Elektron in der äussersten Schale, während Cl 5  $3p$ -Elektronen besitzt. Dadurch, dass ein Elektron von Na an Cl übergeht, besitzen beide Atome nur komplett gefüllte Schalen. Im Endeffekt können wir diese Ionen näherungsweise als wechselwirkende geladene Teilchen ansehen, die einen gebundenen Zustand annehmen.

Homöopolare Bindungen basieren auf dem Prinzip der geteilten Elektronen. Dazu gehören alle diatomischen Verbindungen aus gleichen Atomen, wie etwa das Wasserstoff-Molekül  $\text{H}_2$ , das uns im Folgenden beschäftigen wird. Die Beschreibung der homöopolaren Moleküle ist um einiges komplexer als die der Atome, da sie die Dynamik der Kerne und der Elektronen beinhaltet, wobei sehr viel weniger Symmetrien als bei Atomen vorliegen. Während wir bei der Diskussion der Atome uns auf die Elektronen konzentriert und den Kern nur als Potentialquelle betrachtet haben, ist das Problem der Moleküle ein echtes Vielteilchenproblem mit *verschiedenen Teilchensorten*. Es zeigt sich jedoch, dass wir die Dynamik der Kerne und der Elektronen separieren dürfen, da diese sehr unterschiedliche Massen haben.

### 16.1 Separation der Energieskalen

Wir wollen einige einfache Abschätzungen machen, um die Separierung der beiden Energieskalen für Kerne und Elektronen aufzuzeigen. Der ausschlaggebende Punkt liegt im grossen Unterschied der Masse von Elektronen und Kernen,  $m$  bzw.  $M$ :

$$\frac{m}{M} \approx 10^{-3} - 10^{-5}. \quad (16.1)$$

Damit lassen sich die Bewegung der Elektronen und Kerne unabhängig voneinander betrachten. Die Elektronen bewegen sich so schnell, dass die sich langsam verändernden Kernkonfigurationen von ihnen als quasistatisch empfunden werden. Andererseits wird die Wechselwirkung der Kerne und ihre Dynamik durch stationäre Elektronenzustände bestimmt (adiabatische Anpassung der Elektronen).



Vergleichen wir einige Energien für ein diatomisches Molekül aus zwei identischen Atomen. Das Molekül hat die charakteristische Ausdehnung  $R$  ( $\sim$  Abstand der Kerne). Die typische Elektronenenergie

$$E_e \sim \frac{p^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2mR^2} \quad (16.2)$$

ergibt sich aus der Unschärferelation. Die Kernbewegungen des Moleküls beinhalten Translationen, Vibrationen und Rotationen. Relevant sind für den Vergleich nur die letzten beiden. Die Vibration kann als Bewegung in einem harmonischen Potential aufgefasst werden (Federmodell des Moleküls). Die potentielle Energie  $M\omega^2 r^2/2$  ( $r$ : Auslenkung vom Gleichgewichtsabstand  $R$ ) hängt mit  $E_e$  zusammen. Eine Auslenkung des Moleküls um  $R$  würde einer Energie vergleichbar mit  $E_e$  entsprechen. Daher können wir  $\omega$  abschätzen durch:

$$M\omega^2 R^2 \sim \frac{\hbar^2}{mR^2} \Rightarrow E_{vib} = \hbar\omega \sim \frac{\hbar^2}{\sqrt{Mm}R^2} \sim \sqrt{\frac{m}{M}} E_e. \quad (16.3)$$

Die Energie der Vibration führt auf

$$\frac{P^2}{2M} = \frac{\hbar\omega}{2} \Rightarrow v_K = \frac{P}{M} \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{3/4} v_e, \quad (16.4)$$

die Kerngeschwindigkeit, die viel kleiner ist als die Elektronengeschwindigkeit. Auch die charakteristische Auslenkung der Molekülschwingungen,

$$\delta R = \left(\frac{\hbar}{M\omega}\right)^{1/2} \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4} R, \quad (16.5)$$

ist viel kleiner als die Moleküldimension  $R$ .

Die Rotationsenergie wird vom Trägheitsmoment  $I = MR^2$  bestimmt,

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} \sim \frac{\hbar^2}{MR^2} \sim \frac{m}{M} E_e, \quad (16.6)$$

und ist auch viel kleiner als  $E_e$ . Wir finden die Hierarchie

$$E_e \gg E_{vib} \gg E_{rot}, \quad (16.7)$$

die wir im letzten Abschnitt noch einmal etwas detaillierter betrachten werden.

## 16.2 Born-Oppenheimer-Näherung

Wir wollen nun die adiabatische Formulierung von Born und Oppenheimer betrachten. Die Schrödinger-Gleichung für unser Vielteilchenproblem hat die Form

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 - \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \vec{\nabla}_{\vec{R}_j}^2 + V \right\} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (16.8)$$

Dabei bezeichnet  $V = V_{ee} + V_{eK} + V_{KK}$  die Coulombpotentiale zwischen Elektronen, zwischen Elektronen und Kernen, und zwischen Kernen. Zur Vereinfachung der Notation verwenden wir  $\vec{r}$  für  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  und  $\vec{R}$  für  $(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ , die Elektron- bzw. Kernkoordinaten. Nun führen wir den Ansatz

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = u_{\vec{R}}(\vec{r})w(\vec{R}) \quad (16.9)$$

ein, wobei  $u_{\vec{R}}(\vec{r})$  die Lösung der Gleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 + V \right\} u_{\vec{R}}(\vec{r}) = U(\vec{R}) u_{\vec{R}}(\vec{r}) \quad (16.10)$$

für gegebene Kernkonfiguration  $\vec{R}$  ist. Dies ist das elektronische Problem, wobei  $U(\vec{R})$  den Eigenwert der Lösungen darstellt. Wir nehmen an, dass sowohl  $u_{\vec{R}}(\vec{r})$  als auch  $U(\vec{R})$  eine stetige Abhängigkeit von  $\vec{R}$  haben. Dann können wir die Schrödingergleichung (16.8) neu schreiben als

$$\left\{ -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \vec{\nabla}_{\vec{R}_j}^2 + U(\vec{R}) - E \right\} \psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0 \quad (16.11)$$

oder

$$\begin{aligned} u_{\vec{R}}(\vec{r}) \left\{ -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \vec{\nabla}_{\vec{R}_j}^2 + U(\vec{R}) - E \right\} w(\vec{R}) \\ = \sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \left\{ w(\vec{R}) \vec{\nabla}_{\vec{R}_j}^2 u_{\vec{R}}(\vec{r}) + 2(\vec{\nabla}_{\vec{R}_j} w(\vec{R})) \cdot (\vec{\nabla}_{\vec{R}_j} u_{\vec{R}}(\vec{r})) \right\}. \end{aligned} \quad (16.12)$$

Wir multiplizieren die Gleichung mit  $u_{\vec{R}}(\vec{r})^*$  und integrieren über alle Elektronenkoordinaten  $\vec{r}$ . Der resultierende Term auf der rechten Seite der Gleichung ist sehr viel kleiner als die linke Seite. Zunächst gilt

$$\int d^3r u_{\vec{R}}(\vec{r})^* \vec{\nabla}_{\vec{R}_j} u_{\vec{R}}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{\nabla}_{\vec{R}_j} \int d^3r |u_{\vec{R}}(\vec{r})|^2 = 0, \quad (16.13)$$

da die Wellenfunktion des gebundenen Zustandes reell gewählt werden kann und unabhängig von  $\vec{R}$  normiert ist. Ferner findet man

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \int d^3r u_{\vec{R}}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_{\vec{R}_j}^2 u_{\vec{R}}(\vec{r}) \sim -\frac{\hbar^2}{2MR^2} \int d^3r |u_{\vec{R}}(\vec{r})|^2 = -\frac{m}{M} E_e \ll E_e. \quad (16.14)$$

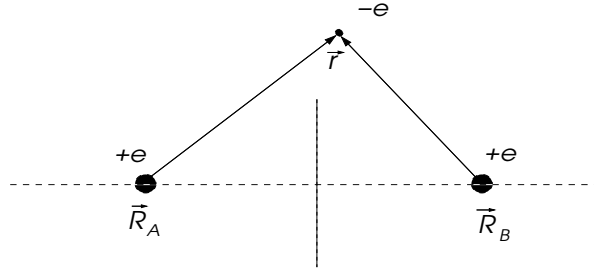
Damit dürfen wir die Terme der rechten Seite vernachlässigen und erhalten die Gleichung für die Kerndynamik:

$$\left\{ -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \vec{\nabla}_{\vec{R}_j}^2 + U(\vec{R}) \right\} w(\vec{R}) = E w(\vec{R}). \quad (16.15)$$

Beachte, dass der Born-Oppenheimer-Ansatz (16.9) nicht berücksichtigt, dass durch die Kernbewegung Matrixelemente zu anderen elektronischen Zuständen auftauchen. Diese können auch abgeschätzt werden und sind um einen Faktor  $(m/M)^{1/2}$  unterdrückt, so dass wir auch diese vernachlässigen können.

### 16.3 Das $\text{H}_2^+$ -Ion

Wir wollen nun das wohl einfachste Beispiel betrachten: zwei Protonen und ein Elektron, d.h. das  $\text{H}_2^+$ -Ion. Es gibt als Symmetrie den Spiegelungspunkt in der Mitte der Verbindungsachse der beiden Protonen an den Positionen  $\vec{R}_A$  und  $\vec{R}_B$ .



Der Hamilton-Operator ohne die kinetische Energie der Protonen hat die Form

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} + \frac{e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \quad (16.16)$$

Wir gehen nun das Problem variationell an, indem wir für die Elektronenwellenfunktion die Superposition zweier 1s Wasserstoff-Zustände annehmen:

$$u_{\vec{R}}(\vec{r}) = a\phi_A(\vec{r}) + b\phi_B(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad \phi_{A,B}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-|\vec{r} - \vec{R}_{A,B}|/a_0}, \quad (16.17)$$

wobei  $\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$ . Wegen der Spiegelsymmetrie können wir Zustände mit gerader oder ungerader Parität bezüglich der Spiegelung unterscheiden:

$$u_{\vec{R}\pm}(\vec{r}) = C_{\pm} \{ \phi_A(\vec{r}) \pm \phi_B(\vec{r}) \} \quad (16.18)$$

Die Normierung liefert

$$C_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S(R))}} \quad \text{mit} \quad S(R) = \int d^3r \phi_A(\vec{r})^* \phi_B(\vec{r}) = \left\{ 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2} \right\} e^{-R/a_0}, \quad (16.19)$$

wobei  $R = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ . Wir berechnen nun die variationelle Energie

$$\epsilon_{\pm}(R) = \langle \pm | \hat{H} | \pm \rangle = \frac{\langle A | \hat{H} | A \rangle + \langle B | \hat{H} | B \rangle \pm 2 \langle A | \hat{H} | B \rangle}{2(1 \pm S)} = \frac{\langle A | \hat{H} | A \rangle \pm \langle A | \hat{H} | B \rangle}{1 \pm S}. \quad (16.20)$$

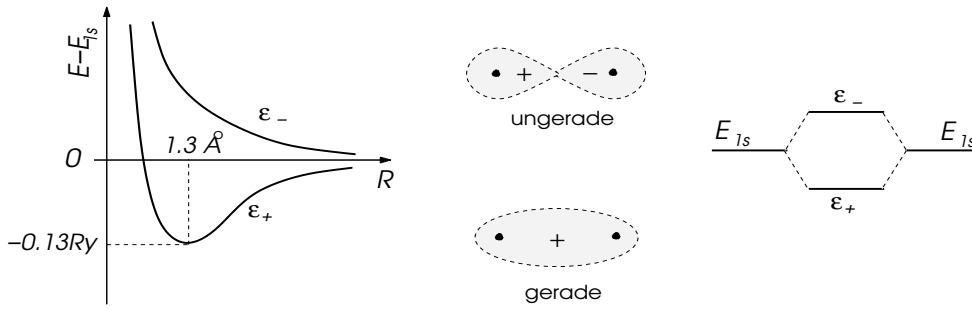
Die Matixelemente sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \langle A | \hat{H} | A \rangle &= \int d^3r \phi_A(\vec{r})^* \hat{H} \phi_A(\vec{r}) = E_0 + \frac{e^2}{R} - \int d^3r |\phi_A(\vec{r})|^2 \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} \\ &= E_0 + \frac{e^2}{R} \left( 1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-2R/a_0} \end{aligned} \quad (16.21)$$

und

$$\begin{aligned} \langle A | \hat{H} | B \rangle &= \int d^3r \phi_A(\vec{r})^* \hat{H} \phi_B(\vec{r}) = \left( E_0 + \frac{e^2}{R} \right) S - \int d^3r \phi_A(\vec{r})^* \phi_B(\vec{r}) \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} \\ &= \left( E_0 + \frac{e^2}{R} \right) S - \frac{e^2}{a_0} \left( 1 + \frac{R}{a_0} \right) e^{-R/a_0}, \end{aligned} \quad (16.22)$$

wobei  $E_0 = -1Ry$  die Bindungsenergie des Elektrons im isolierten Wasserstoff-Atom ist. Die Variationsenergie verhält sich korrekt für den Grenzfalle  $R \rightarrow \infty$ , denn  $\epsilon_{\pm} \rightarrow E_0$ . Hingegen ergibt sich für  $R \rightarrow 0$   $\epsilon_{+} - e^2/R \rightarrow -3Ry$  und nicht  $-4Ry$ , wie für das  $\text{He}^+$ -Ion nötig wäre.



Der Zustand gerader Parität hat ein Minimum bei  $R_{min} = 1.3 \text{ \AA}$  mit  $\epsilon_+ = -1.13Ry$ . Der korrekte Wert ist  $R_{min} = 1.06 \text{ \AA}$  und  $\epsilon_+ = -1.21Ry$ . Für den Zustand ungerader Parität existiert kein Minimum. Am stabilsten ist daher ein gebundener Zustand mit den beiden Kernen auf der Distanz  $R_{min}$ , die von einem Elektron umkreist und zusammengehalten werden. Worin liegt der Energiegewinn für das Elektron? Es wird von zwei Kernen angezogen und kann kinetische Energie gewinnen, indem es einen weiteren Bereich der Bewegung hat. Um jedoch davon zu profitieren, dürfen die Kerne nicht zu weit von einander entfernt sein. Dieser Energiegewinn muss mit der abstossenden Coulombwechselwirkung aufgewogen werden.

## 16.4 Das Wasserstoff-Molekül $H_2$

Nun betrachten wir 2 Protonen und 2 Elektronen. Der Hamilton-Operator hat die Form

$$\hat{H} = \sum_{i=1,2} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_B|} \right\} + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad (16.23)$$

Die Elektronen-Wellenfunktion muss antisymmetrisch sein. Es gibt zwei wichtige Ansätze für diese Wellenfunktion:

Hund-Mullikan-Molekülorbital-Ansatz: Dieser Ansatz entspricht im wesentlichen zwei Elektronen im  $u_+$ -Zustand des  $H_2^+$ -Ions. Dies erfordert, dass die Spinkonfiguration ein Singulett ist.

$$\begin{aligned} u_{HM}(1,2) &= u_{\vec{R}_+}(\vec{r}_1) u_{\vec{R}_+}(\vec{r}_2) \chi_0(s_1, s_2) = \frac{1}{2(1+S)} \{ \phi_A(\vec{r}_1) + \phi_B(\vec{r}_1) \} \{ \phi_A(\vec{r}_2) + \phi_B(\vec{r}_2) \} \chi_0(s_1, s_2) \\ &= \frac{\chi_0(s_1, s_2)}{2(1+S)} \left[ \underbrace{\{ \phi_A(\vec{r}_1) \phi_A(\vec{r}_2) + \phi_B(\vec{r}_1) \phi_B(\vec{r}_2) \}}_{\text{Term 1}} + \underbrace{\{ \phi_A(\vec{r}_1) \phi_B(\vec{r}_2) + \phi_A(\vec{r}_2) \phi_B(\vec{r}_1) \}}_{\text{Term 2}} \right] \end{aligned} \quad (16.24)$$

Dabei entspricht der Term 1 der Situation, in der beide Elektronen mit demselben Atom assoziiert sind, während im Term 2 die Elektronen je einem Atom zugehören. Eigentlich sollte für  $R \rightarrow \infty$  nur Term 2 vorhanden sein, da  $H + H$  energetisch günstiger ist als  $H^+ + H^-$ . Dies ist also ein Nachteil dieses Ansatzes. Auch für  $R \rightarrow 0$  hat der Ansatz kein optimales Verhalten, die Wellenfunktionen entsprechen zwei 1s-Wasserstoff- anstelle von 1s-Helium-Wellenfunktionen.

Heitler-London-Ansatz: Ein Ansatz, der wenigstens den Limes  $R \rightarrow \infty$  verbessert, hat folgende Form:

$$u_s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [ \phi_A(\vec{r}_1) \phi_B(\vec{r}_2) + \phi_B(\vec{r}_1) \phi_A(\vec{r}_2) ] \chi_s(s_1, s_2) \quad (16.25)$$

für die Singulett- und

$$u_t(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} [\phi_A(\vec{r}_1)\phi_B(\vec{r}_2) - \phi_B(\vec{r}_1)\phi_A(\vec{r}_2)] \chi_t(s_1, s_2) \quad (16.26)$$

für die Triplett-Konfiguration. Im ersten Fall ist der orbitale Teil gerade und im zweiten ungerade. Wir berechnen nun für diesen Ansatz die variationelle Energie:

$$\epsilon_{\pm}(R) = \frac{\langle AB | \hat{H} | AB \rangle \pm \langle BA | \hat{H} | AB \rangle}{1 \pm S^2} \quad (16.27)$$

Die Matrixelemente sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \langle AB | \hat{H} | AB \rangle &= \int d^3r_1 d^3r_2 \phi_A(\vec{r}_1)^* \phi_B(\vec{r}_2)^* \hat{H} \phi_A(\vec{r}_1) \phi_B(\vec{r}_2) \\ &= 2E_0 + \frac{e^2}{R} + V_c(R), \end{aligned} \quad (16.28)$$

$$\begin{aligned} \langle BA | \hat{H} | AB \rangle &= \int d^3r_1 d^3r_2 \phi_B(\vec{r}_1)^* \phi_A(\vec{r}_2)^* \hat{H} \phi_A(\vec{r}_1) \phi_B(\vec{r}_2) \\ &= S^2 \left( 2E_0 + \frac{e^2}{R} \right) + V_{ex}(R), \end{aligned} \quad (16.29)$$

wobei die direkte Wechselwirkung durch

$$V_c(R) = \int d^3r_1 d^3r_2 |\phi_A(\vec{r}_1)|^2 |\phi_B(\vec{r}_2)|^2 \left\{ \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_B|} \right\} \quad (16.30)$$

und die Austauschwechselwirkung durch

$$V_{ex}(R) = \int d^3r_1 d^3r_2 \phi_B(\vec{r}_1)^* \phi_A(\vec{r}_2)^* \phi_A(\vec{r}_1) \phi_B(\vec{r}_2) \left\{ \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_2 - \vec{R}_A|} - \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_B|} \right\} \quad (16.31)$$

definiert wird. Die Energie ist folglich

$$\epsilon_{\pm} = 2E_0 + \frac{e^2}{R} + \frac{V_c(R) \pm V_{ex}(R)}{1 \pm S^2}. \quad (16.32)$$

Es gibt ein Minimum für  $\epsilon_+$  bei  $R_{min} = 0.78\text{\AA}$  mit  $\epsilon_+ = -2.2Ry$ . Verglichen mit den exakten Werten  $R_{min} = 0.74\text{\AA}$  und  $\epsilon = -2.35Ry$ , also nicht so schlecht, allerdings entspricht die Energiedifferenz von 0.15 Ry in Temperatur ausgedrückt ca. 20000 K.

*Symmetrie der Molekül-Zustände:* Obwohl die Molekülorbital-Näherung in den Grenzbereichen versagt, ist sie nicht so schlecht für  $R \approx 1.5a_0$ , also im relevanten Bereich des Kernabstandes. Sie hat zudem den Vorteil, dass sie mehrere Varianten für elektronische Orbitale zulässt. Wir untersuchen hier die möglichen Kombinationen, wobei wir eine Klassifizierung der Zustände nach ihren Symmetrien vornehmen. Analog zu den Atomen führen wir für die Zustände diatomischer Moleküle die folgende Notation ein:

$${}^{2S+1}\Lambda_p \quad (16.33)$$

$2S+1$  entspricht der Entartung des Spins. Die orbitale Symmetrie wird durch  $\Lambda$  definiert, d.h. die Rotationssymmetrie um die Verbindungsachse zwischen den beiden Kernen. Die Verbindungsachse wird als Rotationsachse verwendet und führt auf Quantenzahlen  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Diese

werden durch die Symbole  $\Lambda = \Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  analog zu  $s, p, d, \dots$  für die Kugelsymmetrie bezeichnet. Die Parität  $p$  bezüglich des Spiegelungspunktes zwischen den beiden Kernen ist entweder gerade ( $g$ ) oder ungerade ( $u$ ).

Damit können wir nun für die atomare  $1s$ -Schale die verschiedenen Molekül-Zustände für zwei Elektronen katalogisieren:

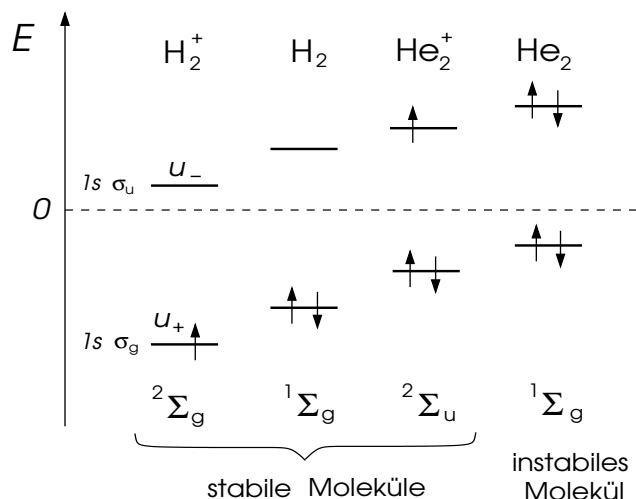
Symmetrie	Zustand
$^1\Sigma_{g+}$	$u_{R+}(\vec{r}_1)u_{R+}(\vec{r}_2)\chi_s$
$^1\Sigma_{g-}$	$u_{R-}(\vec{r}_1)u_{R-}(\vec{r}_2)\chi_s$
$^3\Sigma_u$	$\{u_{R+}(\vec{r}_1)u_{R-}(\vec{r}_2) - u_{R-}(\vec{r}_1)u_{R+}(\vec{r}_2)\}\chi_t$
$^1\Sigma_u$	$\{u_{R+}(\vec{r}_1)u_{R-}(\vec{r}_2) + u_{R-}(\vec{r}_1)u_{R+}(\vec{r}_2)\}\chi_s$

Wir können nun unter diesen 6 Zuständen nach dem energetisch günstigsten suchen, wobei wir wieder das Variationsprinzip anwenden. Zustände gleicher Symmetrie dürfen dabei überlagert werden. Daher betrachten wir auch die Kombination der Zustände  $|\pm\rangle$  von  $^1\Sigma_{g\pm}$ :

$$|\psi\rangle = a_+|+\rangle + a_-|-\rangle, \quad (16.34)$$

wobei die Koeffizienten  $a_{\pm}$  einen weiteren Variationsfreiheitsgrad bedeuten. Tatsächlich ergibt diese Kombination den energetisch günstigsten Zustand ( $^1\Sigma_g$ ), der im Vergleich zum Heitler-London-Zustand ( $E_{HL} = -2.226Ry$ ) eine leicht tiefere Energie hat,  $E_{1\Sigma_g} = -2.229Ry$  mit  $a_- = 0.12a_+$ . Die Verbesserung ist klein verglichen mit der exakten Energie  $E = -2.35Ry$ .

Die hier beschriebene chemische Bindung für homöopolare Moleküle ist eine sogenannte *kovalente Bindung* und ist möglich zwischen Atomen mit teilweise gefüllten Schalen. Für He ist die  $1s$ -Schale komplett. Wenn wir die Molekülorbitale sukzessive auffüllen, können wir wegen des Pauli-Prinzips nur zwei Elektronen im energetisch günstigsten Orbital unterbringen. Die anderen beiden müssten das nächst höhere Orbital besetzen, was  $^3\Sigma_u$  in unserer Liste entspricht. Dies führt jedoch zu einem Energieverlust, so dass das  $\text{He}_2$ -Molekül nicht existiert. Beachte jedoch, dass wenn wir ein Elektron entfernen, das resultierende Molekül  $\text{He}_2^+$  stabil ist, da sich nur ein Elektron im ungünstigen Molekülorbital befindet. Die Symmetrie des Moleküls entspricht  $^2\Sigma_u$ , da das dritte Elektron einen Spin  $S = 1/2$  mitbringt und ein Orbital ungerader Parität besetzt.<sup>1</sup>



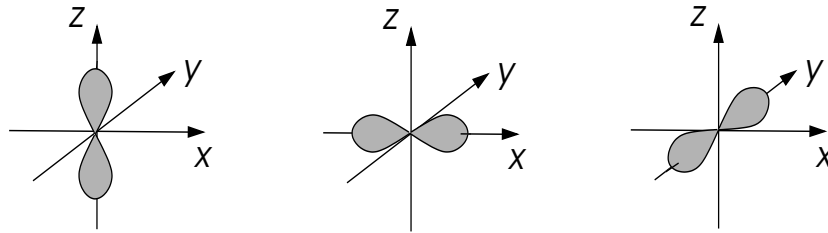
<sup>1</sup>Es bleibt noch zu erwähnen, dass wir hier immer die Van der Waals-Wechselwirkung ignoriert haben, die wir in Kapitel 10 betrachtet hatten. Diese ist relevant für Abstände, die wesentlich grösser sind als diejenigen der kovalenten Bindungen. Es bleibt zu erwähnen, dass die Van der Waals-Wechselwirkung für die He-Atome eine gewisse Rolle spielt, ohne jedoch zu Molekülen zu führen. Diese Wechselwirkung ist jedoch mitverantwortlich dafür, dass sich die fermionischen  $^3\text{He}$ -Atome zu sogenannte Cooperpaaren binden und unterhalb von  $T = 2mK$  eine Supraflüssigkeit bilden.

## 16.5 Strukturen kovalenter Molekülbindungen

Wir haben uns bisher mit den einfachsten der Moleküle beschäftigt, den diatomischen mit einer einfach besetzten  $1s$ -Schale. Für teilweise gefüllte  $p$ - oder  $d$ -Schalen gibt es eine grössere Vielfalt der Molekülorbitale. Damit wird es auch wichtig, die Einelektron-Zustände des Moleküls analog zu den Zuständen im Atom nach ihren Symmetrien (Quantenzahlen) zu charakterisieren.

Zur Verallgemeinerung der kovalenten Bindung betrachten wir hier den Fall teilweise gefüllter  $p$ -Schalen. Die  $p$ -Zustände der beiden Atome werden nach den Ausrichtungen ihrer Wellenfunktion bezeichnet ( $|l, m\rangle$ ):

$$|1, 0\rangle = |p_z\rangle \quad \text{und} \quad |1, \pm 1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|p_x\rangle \pm i|p_y\rangle) \quad (16.35)$$

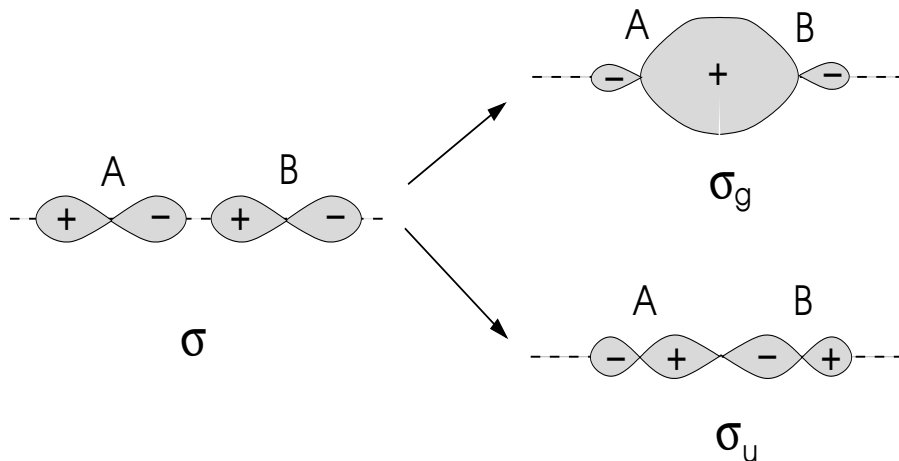


Wir klassifizieren die Molekülorbitale wieder bezüglich ihrer Rotationssymmetrie um die Verbindungsachse des diatomischen Moleküls und bezüglich der Parität unter Inversion am Schwerpunkt des Moleküls. Die Rotationssymmetrie ergibt sich aus der Quantenzahl des Drehimpulses  $m_l \rightarrow \lambda$  um die Verbindungsachse. Analog zu den Atomen mit  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - und  $f$ -Orbitalen unterscheiden wir hier  $\lambda = \sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -Bindungen für  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Wir verwenden nun die Notation  $nl\lambda_p$  ( $nl$ : Index für das beteiligte Atomorbital, z.B.  $1s, 2p, \dots$ ;  $p$ : Parität bezüglich des Spiegelungspunktes auf der Verbindungsachse).

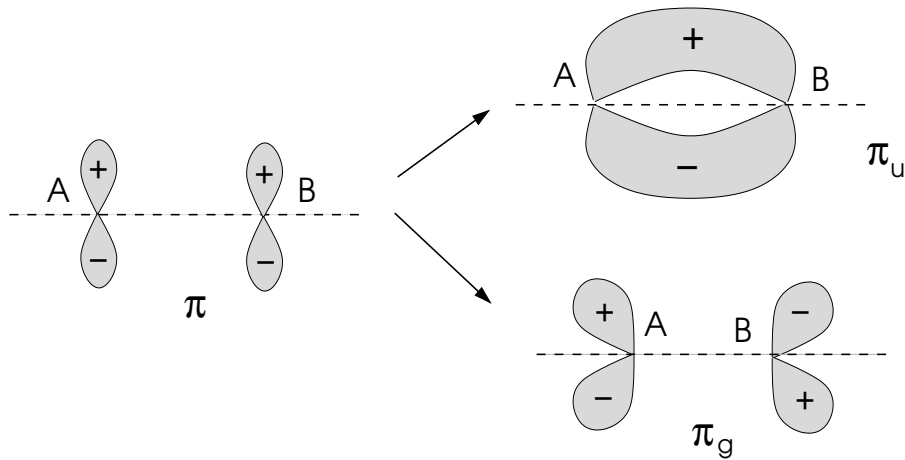
$\sigma$ -Bindungen: Bereits im  $H_2^+$ - und  $H_2$ -Molekül finden wir  $\sigma$ -Bindungen, beschrieben durch die Einteilchenwellenfunktion  $u_{\vec{R}\pm}(\vec{r})$ . Diese werden bezeichnet als

$$u_{\vec{R}+}(\vec{r}) \rightarrow 1s\sigma_g \quad \text{bzw.} \quad u_{\vec{R}-}(\vec{r}) \rightarrow 1s\sigma_u. \quad (16.36)$$

Auch die Bindungen aus atomaren  $p$ -Orbitalen können  $\sigma$ -Charakter haben, wenn die beiden  $p$ -Wellenfunktionen aufeinander zuzeigen.



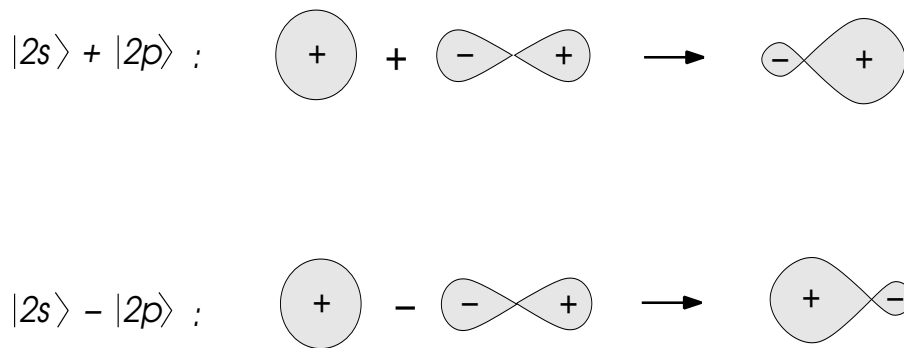
Diese Bindung ist auch vollständig rotationssymmetrisch um die Bindungsachse ( $m_l = 0 \rightarrow \sigma$ ).  
 $\pi$ -Bindungen: Dieser Typ von Bindung lässt sich nicht aus atomaren  $s$ -Orbitalen erhalten. Im Falle von  $p$ -Orbitalen liegen diese parallel und zeigen nicht aufeinander zu.



Diese Bindung entspricht der Rotationssymmetrie  $m_l = 1$  um die Bindungsachse ( $m_l = 1 \rightarrow \pi$ ).  $p$ -Orbitale, die senkrecht aufeinander stehen, können keine kovalente Bindung erzeugen, da ihre Wellenfunktionen orthogonal sind (keine Matrixelemente).

Der Molekülzustand ergibt sich nun aus der Besetzung dieser Orbitale. Ähnlich wie bei Atomen finden wir bei diatomischen Molekülen das Bild von Schalen wieder, die durch Elektronen sukzessive aufgefüllt werden können. In welcher Sequenz die Molekülorbitale gefüllt werden, ist nicht so einfach ersichtlich, da auch die Coulombabstossung der Elektronen berücksichtigt werden muss.

*Hybridisierung:* Betrachten wir als Beispiel die Situation, dass die  $|2s\rangle$  und  $|2p\rangle$  im Atom nur einen geringen Energieunterschied haben. Beide können eine  $\sigma$ -Bindung bilden. Daher ist es aus Symmetriegründen möglich, die beiden zu überlagern, um eine stärkere (gerichtete) Bindung zu erhalten. Eine solche Überlagerung entspricht zum Beispiel:



Damit kann sich in einer  $\sigma$ -Bindung ein grösserer Überlapp zwischen den Elektronenwellenfunktionen beider Atome ergeben.

*Elektronenzustände in den diatomischen Molekülen:* Wir verwenden nun dies für die Analyse der relevanten Molekülorbitale des  $C_2$ -Moleküls. Kohlenstoff hat die atomare Schalenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Dabei liegt die gefüllte  $1s$ -Schale energetisch tief genug, um irrelevant für die Bindung zu sein. Nichtsdestoweniger lassen sich diese als gerade und ungerade  $\sigma$ -Bindungen  $1s\sigma_g$  bzw.  $1s\sigma_u$  klassifizieren, die je mit zwei Elektronen belegt sind. Wir charakterisieren nun die Zustände der verbleibenden 8 Elektronen in  $C_2$  (Verbindungsachse  $\parallel z$ ):

Elektronenzahl	Molekülorbital	Elektronenzustand
2	$2s\sigma_g$	$\{ A, 2s\rangle + c A, 2p_z\rangle\} + \{ B, 2s\rangle - c B, 2p_z\rangle\}$
2	$2s\sigma_u$	$\{ A, 2s\rangle + c A, 2p_z\rangle\} - \{ B, 2s\rangle - c B, 2p_z\rangle\}$
4	$2p\pi_u$	$ A, 2p_x\rangle +  B, 2p_x\rangle,  A, 2p_y\rangle +  B, 2p_y\rangle$



wobei im Symbol  $2s\sigma_p$   $2s$  als der dominante Charakter des atomaren Orbitals gekennzeichnet wird, obwohl eine Hybridisierung mit  $2p$  stattfindet. Die  $\sigma_{g,u}$ -Orbitale werden durch die  $2s$ -Atomzustände dominiert mit einer Hybridisierung der  $2p_z$ -Atomorbitale zur Verstärkung der  $\sigma$ -Bindung. Keine Hybridisierung findet für das  $\pi_u$ -Orbital statt.<sup>2</sup> Interessant ist, dass für die  $2p$ -Atomorbitale das  $\pi_u$ -Molekülorbital energetisch tiefer liegt als das  $\sigma_g$ -Molekülorbital. In der Gesamtsymmetrie ist das  $C_2$ -Molekül vom Typ  ${}^1\Sigma_g$ .

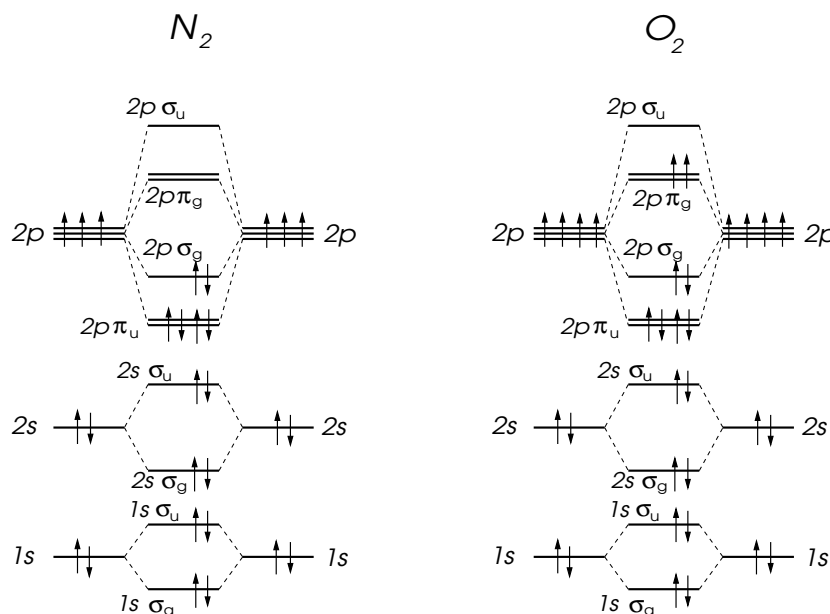
Für  $N_2$  ( $1s^2 2s^2 2p^3$ ) ergibt sich analog folgende Sequenz der insgesamt 10 Elektronen in der zweiten Atomshell:

Elektronenzahl	Bindungstyp	Bemerkung
2	$2s\sigma_g$	mehr $ 2s\rangle$ - als $ 2p_z\rangle$ -Anteil
2	$2s\sigma_u$	mehr $ 2s\rangle$ - als $ 2p_z\rangle$ -Anteil
4	$2p\pi_u$	$ 2p_x\rangle,  2p_y\rangle$
2	$2p\sigma_g$	mehr $ 2p\rangle$ - als $ 2s\rangle$ -Anteil

Hier wurde nun auch das  $\sigma_g$ -Orbital der  $2p$ -Atomorbitale gefüllt. Dieses Molekülorbital basiert auf dem  $2p_z$ -Orbital, das mit dem  $2s$ -Orbital hybridisiert. Auch  $N_2$  hat die Symmetrie  ${}^1\Sigma_g$ .

Alle Molekülorbitale in  $C_2$  und  $N_2$  sind komplett gefüllt. Die  $\pi$ -Bindungen können 4 Elektronen aufnehmen, da wir zwei  $p$ -Orbitale senkrecht zur Verbindungssachse haben.

Das  $O_2$ -Molekül hat über die Konfigurationen von  $N_2$  hinaus auch noch zwei Elektronen im  $\pi_g$ -Molekülorbital, das einem Antibonding-Zustand entspricht. Mit 2 Elektronen ist dieser Zustand aber nur halb gefüllt. Wie bei Atomen können wir nun die Hund'sche Regel anwenden. Wir finden, dass die Spins der beiden Elektronen in die Triplet-Konfiguration gehen, so dass die zwei  $p$ -Orbitale je einmal besetzt sind. Daher ist das  $O_2$ -Molekül vom Typ  ${}^3\Sigma_g$ . Mit  $S = 1$  hat  $O_2$  ein magnetisches Moment und ist daher paramagnetisch. Beachte, dass auch  $B_2$  mit  $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$  eine halbgefüllte  $\pi_u$ -Schale der Molekülorbitale besitzt und sich daher analog im Triplet-Zustand befindet, d.h.  ${}^3\Sigma_g$ .



Hier geben wir die Liste der stabilen diatomischen Moleküle mit ihrer Molekülorbitalbesetzung und der Symmetrie des Grundzustandes.

<sup>2</sup>Im Prinzip wäre eine Hybridisierung mit einem  $3d$ -Orbital möglich. Diese liegen jedoch energetisch so hoch, dass sie vernachlässigbar sind.

Molekül	1s $\sigma_g$	1s $\sigma_u$	2s $\sigma_g$	2s $\sigma_u$	2p $\pi_u$	2p $\sigma_g$	2p $\pi_g$	2p $\sigma_u$	Symmetrie $^{2S+1}\Lambda_p$
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	↑								$^2\Sigma_g$
H <sub>2</sub>	↑↓								$^1\Sigma_g$
He <sub>2</sub> <sup>+</sup>	↑↓	↑							$^2\Sigma_u$
Li <sub>2</sub>	↑↓	↑↓	↑↓						$^1\Sigma_g$
B <sub>2</sub>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↑				$^3\Sigma_g$
C <sub>2</sub>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↑↓↓				$^1\Sigma_g$
N <sub>2</sub>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↑↓↓	↑↓			$^1\Sigma_g$
O <sub>2</sub>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↑↓↓	↑↓	↑↑		$^3\Sigma_g$
F <sub>2</sub>	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↑↓↓	↑↓	↑↑↓↓		$^3\Sigma_g$

Beachte, dass das letzte Molekülorbital  $2p\sigma_u$  bei Ne<sub>2</sub> zum Zuge kommen würde. Analog zu He ist dies jedoch ein Edelgas, das keine chemische Bindung eingeht. Der Energiegewinn ist zu gering, um die gefüllte Atomorbitalschale aufzugeben. Analog gibt es auch kein Be<sub>2</sub>, bei dem die 2s-Schale gefüllt ist. Beryllium kommt zwar nicht als diatomisches Molekül vor, kann aber durchaus in komplexere chemische Verbindungen integriert werden.

Vielfalt der Kohlenstoff-Verbindungen: Kohlenstoff eignet sich aufgrund seiner Elektron-Konfiguration nicht nur für das diatomische Molekül, sondern kann sehr stabile Bindungsstrukturen im dreidimensionalen Raum (tetrahedral) und in der Ebene erzeugen. Die tetrahedrale Bindung wird ermöglicht durch folgende Hybridisierung:

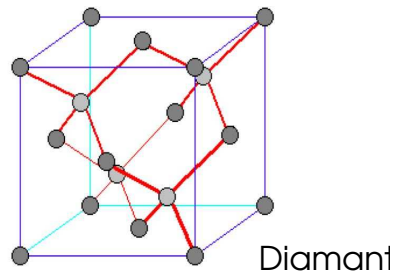
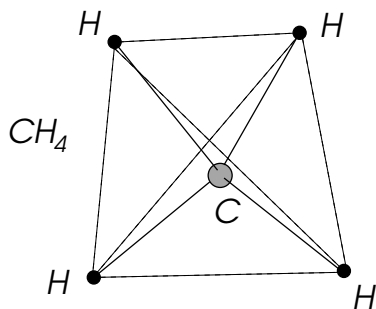
$$|\chi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{4}}\{|2s\rangle + |2p_x\rangle + |2p_y\rangle + |2p_z\rangle\} \quad \text{ausgerichtet nach } [111]$$

$$|\chi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{4}}\{|2s\rangle + |2p_x\rangle - |2p_y\rangle - |2p_z\rangle\} \quad \text{ausgerichtet nach } [1\bar{1}\bar{1}]$$

$$|\chi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{4}}\{|2s\rangle - |2p_x\rangle + |2p_y\rangle - |2p_z\rangle\} \quad \text{ausgerichtet nach } [\bar{1}1\bar{1}]$$

$$|\chi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{4}}\{|2s\rangle - |2p_x\rangle - |2p_y\rangle + |2p_z\rangle\} \quad \text{ausgerichtet nach } [\bar{1}\bar{1}1]$$

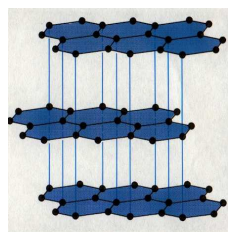
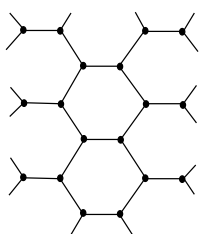
Mit diesen Orbitalen lässt sich die Struktur des Diamanten aufbauen, indem C-Atom entlang dieser vier Achsen miteinander verbunden werden. Aber auch Methan CH<sub>4</sub> hat die tetrahedrale Struktur, wobei je ein Wasserstoff-Atom an jedes "Bein" des Kohlenstoffs bindet. Diese sind vom  $\sigma_g$ -Typ.



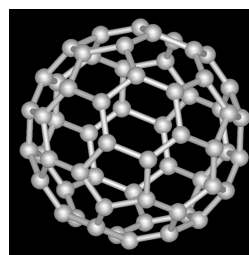
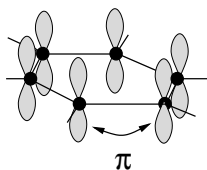
Der andere wichtige Typ ergibt drei hybridisierte Bindungsrichtungen in einer Ebene:

$$\begin{aligned}
 |\psi_1\rangle &= |2p_z\rangle \\
 |\psi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|2p_x\rangle \\
 |\psi_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|2p_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|2p_y\rangle \\
 |\psi_4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|2p_x\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|2p_y\rangle
 \end{aligned}$$

Die drei Orbitale  $|\psi_{2,3,4}\rangle$  liegen in der Ebene und können  $\sigma$ -Bindungen eingehen, während  $|\psi_1\rangle$  (unhybridisiert) aus der Ebene hinausragt und für  $\pi$ -Bindung verantwortlich ist. Aus diesen Orbital-Konfigurationen lässt sich Graphit aufbauen, ein Kohlenstoffgitter mit Bienenwabens-Struktur. Die  $\pi$ -Orbitale ergeben dabei ein semimetallisches Band anstelle einer kovalenten Bindung. Graphit ist auch die Grundlage für die Fullereene, d.h. der Buckyball  $C_{60}$  (Fussball) und seine Verwandten oder die Nanoröhren (nanotubes). Die niederenergetischen elektronischen Eigenschaften werden in diesen Systemen durch die  $\pi$ -Elektronen dominiert.

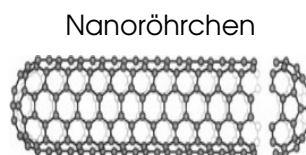


Graphit



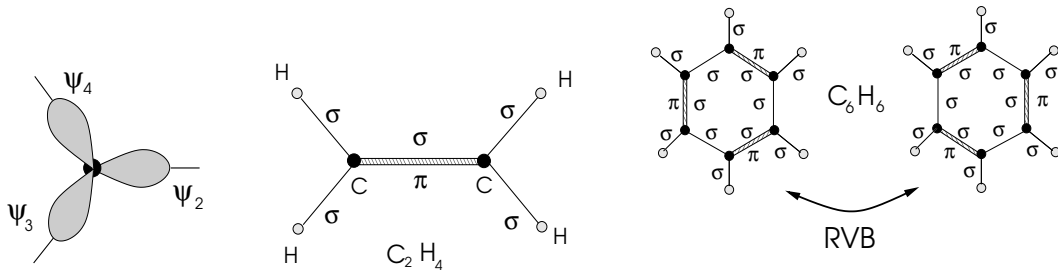
$C_{60}$

Fullerene



Nanoröhren

Diese ebenen Bindungsformen sind aber auch wichtig für heteroatomare Moleküle wie Ethylen  $C_2H_4$  oder Benzol  $C_6H_6$ , in denen die  $\pi$ -Bindungen auch eine wichtige Rolle spielen. Im Falle des Benzols ist der Grundzustand eine Überlagerung von zwei Konfigurationen der kovalenten  $\pi$ -Bindungen, ein sogenannter resonating valence bond (RVB) Zustand.



## 16.6 Anregungsspektrum des diatomischen Moleküls

Wir betrachten nun zwei Arten von Molekülanregungen. Die eine bezieht sich auf elektronische Anregungen analog zu den Atomen. Die andere Form der Anregung ergibt sich aus der Kerndynamik. Beide werden hier für das  $\text{H}_2$ -Molekül diskutiert.

*Elektronische Anregungen:* Im Grundzustand des  $\text{H}_2$ -Moleküls befindet sich beide Elektronen im  $1s \sigma_g$ -Zustand und bilden ein Spin-Singulett. Unter Einbezug der atomaren  $2s$ - und  $2p$ -Orbitale erhalten wir folgendes Spektrum für die niedrigsten Anregungen:

Zustand	Symmetrie	$1s \sigma_g$	$1s \sigma_u$	$2s \sigma_g$	$2p \pi_u$
Grundzustand	$1\Sigma_g$	$\uparrow\downarrow$			
1. angeregter Zustand	$1\Sigma_u$	$\uparrow$	$\downarrow$		
2. angeregter Zustand	$3\Pi_u$	$\uparrow$			$\uparrow$
3. angeregter Zustand	$3\Sigma_g$	$\uparrow$		$\uparrow$	
4. angeregter Zustand	$1\Pi_u$	$\uparrow$			$\downarrow$
5. angeregter Zustand	$1\Sigma_g$	$\uparrow$		$\downarrow$	

Beachte, dass der angeregte Zustand  $3\Sigma_u$  ( $1s \sigma_g \uparrow; 1s \sigma_u \uparrow$ ) auf kein stabiles Molekül führt, da die Energie als Funktion von  $R$  kein Minimum hat (die dissoziierten Wasserstoff-Atome haben niedrigere Energie). Die Energien dieser Anregungen liegen ca. 1 - 1.5 Ry über der Grundzustandsenergie. Natürlich hat jeder angeregte Zustand eine andere Bindungslänge. Optische Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen sind analog zu denjenigen in Atomen dominiert durch den elektrischen Dipolübergang. Die Auswahlregel für Atome basiert auf den Drehimpulsquantenzahlen. Die analogen Auswahlregeln sind

$$\delta\Lambda = 0, \pm 1 \quad \text{und} \quad \text{Wechsel der Parität} \quad u \leftrightarrow g. \quad (16.37)$$

Erlaubt sind also zum Beispiel:  $\Sigma_g \leftrightarrow \Sigma_u$ ,  $\Sigma_g \leftrightarrow \Pi_u$  und  $\Sigma_u \leftrightarrow \Pi_g$ .

*Dynamik der Kerne:* Die wichtigen Komponenten der Kernbewegung sind die Vibration und die Rotation. Der Hamilton-Operator der beiden Kerne hat analog zu (16.15) die Form

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\tilde{M}} \nabla_{\vec{R}}^2 + U_n(\vec{R}) \right] w_{n\tilde{n}}(\vec{R}) = E_{n\tilde{n}} w_{n\tilde{n}}(\vec{R}) \quad (16.38)$$

wobei  $U_n(R)$  die Kern-Kern-Coulomb-Abstossung und die Energie des  $n$ -ten elektronischen Molekülzustandes enthält und  $\tilde{n}$  die Quantenzahlen der stationären Quantenzustände der Kernkonfiguration bezeichnet. Wir haben die Translationsbewegung weggelassen und betrachten nur die Relativbewegung mit  $\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$ . Dabei ist  $\tilde{M} = M/2$  die reduzierte Kernmasse. Der Hamilton-Operator ist symmetrisch unter Vertauschung der beiden Kerne, die Fermionen sind, und hat Rotationssymmetrie. Wir machen daher folgenden Ansatz:

$$w(\vec{R}) = Y_{lm}(\theta, \phi) \frac{\chi(R)}{R}. \quad (16.39)$$

Durch Einsetzen ergibt sich folgende Schrödinger-Gleichung für die Radialfunktion  $\chi(R)$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\tilde{M}} \frac{d^2}{dR^2} \chi(R) + \underbrace{\left\{ U(R) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\tilde{M}R^2} \right\}}_{\approx U(R_l) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\tilde{M}R_l^2} + \frac{\tilde{M}\omega_l^2}{2} (R - R_l)^2} \chi(R) = E\chi(R). \quad (16.40)$$

Wir können das effektive Potential um sein Minimum bei  $R = R_l$  ( $l$ -abhängig) entwickeln und erhalten in niedrigster Ordnung ein harmonisches Potential, was eine gute Näherung für niedrige Vibrationsenergien ist. Die Eigenenergien sind dann

$$E = U(R_l) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\tilde{M}R_l^2} + \hbar\omega_l \left( n' + \frac{1}{2} \right) \quad n' = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (16.41)$$

Zunächst untersuchen wir die Symmetrie der Zustände. Die Drehimpuls-Quantenzahl  $l$  bestimmt die Parität  $(-1)^l$ . Damit folgt die Beziehung zwischen Drehimpuls und Kern-Spinquantenzahl  $S$

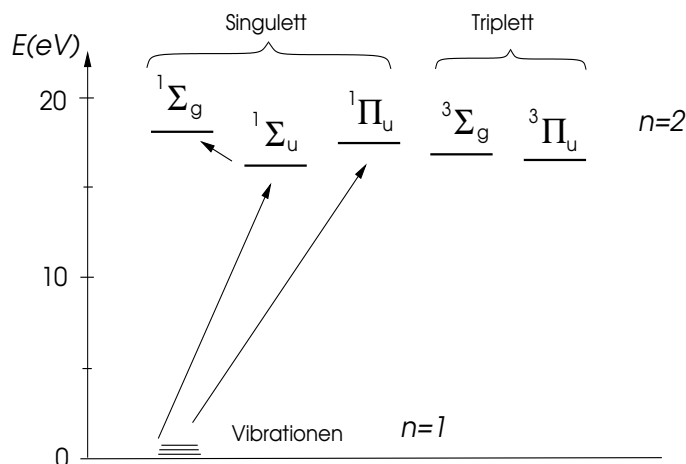
$l = 0, 2, 4, \dots$  gerade  $\Rightarrow$  Spin-Singulett  $S = 0$  Para-Wasserstoff

$l = 1, 3, 5, \dots$  ungerade  $\Rightarrow$  Spin-Triplett  $S = 1$  Ortho-Wasserstoff

Die Rotationsenergie entspricht für  $l = 1$  ungefähr  $E_{rot} \approx \hbar^2/2MR_l^2 \sim 8 \text{ meV} \sim 85\text{K}$  ( $E_{rot} \sim E_e(m/M)$ ). Das heisst bei Temperaturen  $T \ll 85\text{K}$  ist fast ausschliesslich Para-Wasserstoff realisiert, während für  $T \gg 85\text{K}$  eine Mischung von  $\frac{1}{4}$  Para +  $\frac{3}{4}$  Ortho vorhanden ist.

Die Energie der Vibrationen liegt einiges höher,  $\hbar\omega \sim E_e \sqrt{m/M} \sim (0.1 - 0.3)eV \sim 1000 - 3000\text{K}$ . Man muss daher beachten, dass die molekularen Freiheitsgrade, 3 der Translation, 2 der Rotation und 2 der Vibration, die nach dem Äquipartitionsgesetz für die spezifische Wärme  $7k_B/2$  ergeben, nur bei sehr hohen Temperaturen komplett zur Verfügung stehen. Unterhalb der Temperatur entsprechend  $\hbar\omega$  sind die Vibrationsbeiträge "ausgefroren" und unterhalb von 85K verlieren wir auch die Rotationen. <sup>3</sup> Vibrations- und Rotationsmoden lassen sich durch Ramanspektroskopie untersuchen (Kap.12).

Abschliessend zeigen wir hier das Spektrum der einfachsten Molekülanregungen. Offensichtlich sind die Anregungen, die aus der Kerndynamik resultieren viel niedriger in der Energie, als die rein elektronischen Anregungen. Es gilt eben  $E_e \gg E_{vib} \sim E_e \sqrt{m/M} \gg E_{rot} \sim E_e m/M$ .



<sup>3</sup>Vibrationen können in grösseren Molekülen und in Kristallgittern auch viel kleinere Energieskalen annehmen (Phononen) und die spezifische Wärme bis zu sehr tiefen Temperaturen beeinflussen (N.B.: Debyes  $T^3$ -Gesetz für die spezifische Wärme der Phononen in einem Kristall, d.h. Gitterschwingungen, die beliebig kleine Energien annehmen können).

# Kapitel 17

## Relativistische Quantenmechanik - Klein-Gordon Gleichung

Die Quantenmechanik, wie wir sie bisher behandelt haben, basiert auf der nicht-relativistischen Mechanik und wurde mit Hilfe des Korrespondenzprinzips hergeleitet. Damit waren wir in der Lage, einen wichtigen Teil der Quantenphysik erfolgreich zu erklären. Interessante und fundamental neue Gesichtspunkte eröffnen sich, wenn wir die Spezielle Relativitätstheorie in unsere Formulierung der Quantenmechanik miteinbeziehen. Die relativistische Erweiterung der Quantenmechanik ist die Grundlage der Hochenergiephysik.

### 17.1 Korrespondenzprinzip und die Klein-Gordon-Gleichung

*Galilei-Invarianz und nicht-relativistische Quantenmechanik:* Die nicht-relativistische Mechanik und Quantenmechanik sind invariant unter Galilei-Transformationen zwischen Inertialsystemen:

$$\vec{x} \rightarrow \vec{x}' = \vec{x} - \vec{v}t \quad \text{und} \quad t \rightarrow t' = t, \quad (17.1)$$

wobei  $\vec{v}$  die Relativgeschwindigkeit ist. Energie und Impuls sind durch die Beziehung  $E = \vec{p}^2/2m$  verknüpft, so dass die Galilei-Transformation auf

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p}' = \vec{p} - m\vec{v} \quad \text{und} \quad E \rightarrow E' = E - \vec{p} \cdot \vec{v} + \frac{1}{2}m\vec{v}^2 = \frac{(\vec{p}')^2}{2m} \quad (17.2)$$

führt d.h. die Energie ist forminvariant unter Galilei-Transformationen. Das Korrespondenzprinzip besagt, dass

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad \text{und} \quad \vec{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}. \quad (17.3)$$

Die Galilei-invariante Beziehung zwischen Impuls und Energie ergibt die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi. \quad (17.4)$$

Wenn ein elektromagnetisches Feld ins Spiel kommt, werden Skalar- und Vektorpotential eingeführt:

$$E \rightarrow E - e\Phi \quad \text{und} \quad \vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}, \quad (17.5)$$

was die Schrödingergleichungen eichinvariant lässt.

Lorentz-Invarianz und relativistische Quantenmechanik: Die Lorentz-Transformation in Raum-Zeit hat die Form

$$\begin{aligned} x_1 \rightarrow x'_1 &= \frac{x_1 - v_1 t}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, & x_2 \rightarrow x'_2 &= x_2, & x_3 \rightarrow x'_3 &= x_3 \\ t \rightarrow t' &= \frac{t - vx_1/c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \end{aligned} \quad (17.6)$$

wobei die räumliche Achse 1 parallel zur Relativgeschwindigkeit  $\vec{v}$  gewählt wurde. Damit wird  $x^\mu = (ct, \vec{x})$  ein kontravarianter Vierer-Vektor. Daher gilt  $x^\mu x_\mu = c^2 t^2 - \vec{x}^2 = konst.$ , was einer invarianten Länge entspricht ( $x_\mu$  als kovarianter Vierer-Vektor). Auch Energie und Impuls verbinden sich zu einem kontravarianten Vierer-Vektor

$$p^\mu = \left( \frac{E}{c}, \vec{p} \right) \quad \text{mit} \quad p^\mu p_\mu = \frac{E^2}{c^2} - \vec{p}^2 = m^2 c^2 = konst. \quad (17.7)$$

Dies führt auf eine invariante Energie-Impuls-Beziehung, die wir verwenden können, um via dem Korrespondenz-Prinzip die relativistische Quantenmechanik herzuleiten. Führen wir  $p^\mu$  in einen Operator über, der in der Ortsraumdarstellung die kontravariante Form hat:

$$p^\mu \rightarrow \hat{p}^\mu = i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu} \quad (17.8)$$

Damit können wir einen ersten Versuch starten. Aus (17.7) ergibt sich der folgende Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \sqrt{\hat{\vec{p}}^2 c^2 + m^2 c^4}, \quad (17.9)$$

was dann auf die Wellengleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \sqrt{-\hbar^2 c^2 \vec{\nabla}^2 + m^2 c^4} \psi = mc^2 \left[ 1 + \left( \frac{\hbar \vec{\nabla}}{imc} \right)^2 \right]^{1/2} \psi = mc^2 \left[ 1 - \lambda_C^2 \vec{\nabla}^2 \right]^{1/2} \psi \quad (17.10)$$

führt. Dieser Ansatz wirft jedoch schwerwiegende Probleme auf. Zunächst werden Raum und Zeit verschieden behandelt, und beide treten nicht offensichtlich als kovarianter Vierer-Vektor auf. Ein weiteres Problem stellt die Wurzel dar, die wir in der Ableitung  $\vec{\nabla}$  bis zu unendlicher Ordnung entwickeln müssen. Dies bedeutet, dass die Gleichung eine nicht-lokale Theorie beschreibt, mit einer charakteristischen Längenskala  $\lambda_C = \hbar/mc = \alpha a_0 \approx 3.8 \times 10^{-13} m$ , der Comptonwellenlänge. Damit würde auch die Kausalität verletzt, da die rechte Seite der Gleichung den Punkt  $\vec{x}$  durch die Ableitung mit Punkten (instantan) verknüpft, die sich ausserhalb des kausalen Lichtkegels befinden. Aus diesen Gründen muss der obige Ansatz verworfen werden. Das Problem der Kovarianz und Nichtlokalität wird auf einen Schlag gelöst, wenn wir vom Quadrat der Energie ausgehen, d.h.

$$\hat{H}^2 = \hat{\vec{p}}^2 c^2 + m^2 c^4, \quad (17.11)$$

welches als Wellengleichung die Form hat

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi = \left( -\hbar^2 c^2 \vec{\nabla}^2 + m^2 c^4 \right) \psi. \quad (17.12)$$

Diese Gleichung lässt sich dann in der kovarianten Form schreiben

$$\left[ \square + \left( \frac{mc}{\hbar} \right)^2 \right] \psi = [\square + \lambda_C^{-2}] \psi = 0 \quad (17.13)$$

mit dem d'Alembert-Operator

$$\square = \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{\partial}{\partial x^\mu} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \vec{\nabla}^2. \quad (17.14)$$

Diese Wellengleichung ist eine Differentialgleichung zweiter Ordnung in der Zeitableitung. Dies bedeutet, dass wir als Anfangsbedingung nicht nur die Wellenfunktion, sondern auch ihre erste Ableitung nach  $t$  festlegen müssen. Dies wird zu einem grösseren Set von Lösungen führen.

Ebene Wellen: Wie schon bei der Schrödingergleichung, betrachten wir hier als einfachstes Beispiel das freie Teilchen, das durch eine ebene Welle beschrieben wird:

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t} \quad (17.15)$$

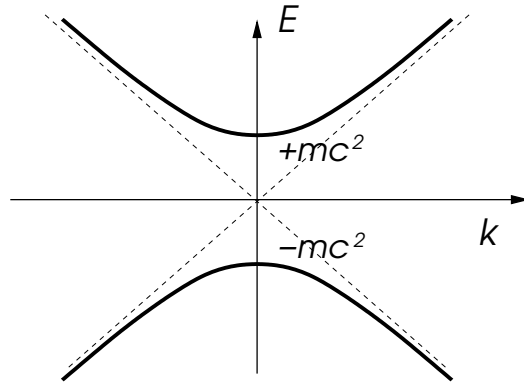
(ohne Normierung). Man sieht leicht, dass

$$E = \hbar\omega = \pm \sqrt{\hbar^2 c^2 \vec{k}^2 + m^2 c^4} \quad (17.16)$$

beide Vorzeichen haben kann. Für denselben Wellenvektor resultieren zwei Wellenfunktionen mit positiver bzw. negativer Energie:

$$\psi_1 = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\sqrt{\hbar^2 c^2 \vec{k}^2 + m^2 c^4} t/\hbar} \quad \text{und} \quad \psi_2 = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} + i\sqrt{\hbar^2 c^2 \vec{k}^2 + m^2 c^4} t/\hbar}. \quad (17.17)$$

Dies ist eine Konsequenz der erweiterten Anfangsbedingungen.



Es gibt also negative Energiezustände mit nach unten unbeschränkten Energien. Ferner ist es offensichtlich, dass mit  $\psi_1$  und  $\psi_2$  auch ihre Komplexkonjugierten,  $\psi_1^*$  und  $\psi_2^*$ , Lösungen von (17.13) sind. Daher gilt die Beziehung

$$\psi^* \left[ \square + \left( \frac{mc}{\hbar} \right)^2 \right] \psi - \psi \left[ \square + \left( \frac{mc}{\hbar} \right)^2 \right] \psi^* = 0, \quad (17.18)$$

was sich zusammenziehen lässt zu

$$\frac{\partial}{\partial x_\mu} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x^\mu} \right) = 0. \quad (17.19)$$

Dies entspricht der Kontinuitätsgleichung  $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$ , wobei

$$\rho = \frac{i\hbar}{2mc^2} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) \quad \text{die Dichte und} \quad (17.20)$$

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2mi} \left( \psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^* \right) \quad \text{die Stromdichte} \quad (17.21)$$



und  $j^\mu = (c\rho, \vec{j})$  ein Vierer-Vektor ist mit  $\frac{\partial j^\mu}{\partial x^\mu} = 0$ . Die Dichte hat eine andere Form als in der nicht-relativistischen Formulierung:

$$\rho = \frac{|E_{\vec{p}}|}{mc^2} \quad \text{und} \quad \vec{j} = \frac{\vec{p}}{m} = \frac{\vec{p}c^2}{|E_{\vec{p}}|}\rho \quad (17.22)$$

mit  $E_{\vec{p}} = +\sqrt{c^2\vec{p}^2 + m^2c^4}$  und

$$\rho = \frac{-|E_{\vec{p}}|}{mc^2} \quad \text{und} \quad \vec{j} = \frac{-\vec{p}}{m} = \frac{\vec{p}c^2}{|E_{\vec{p}}|}\rho \quad (17.23)$$

mit  $E_{\vec{p}} = -\sqrt{c^2\vec{p}^2 + m^2c^4}$ . Offenbar ist die Dichte  $\rho$  negativ für Wellenfunktionen mit negativer Energie. Daraus ergibt sich, dass in dieser Formulierung die Erhaltung der Teilchenzahl nicht gewährleistet ist.

Man kann diesen Sachverhalt so interpretieren, dass die Dichte einer Ladungsdichte  $e\rho$  entspricht, und daher Teilchen positiver und negativer Energie unterschiedliche Ladung haben. Damit gilt die Kontinuitätsgleichung für die Ladungs-, aber nicht für die Teilchendichte. Wie wir gleich sehen werden, führt die Klein-Gordon-Gleichung einen ganz neuen Aspekt in die Quantenmechanik ein, der sich zuerst einmal durch den Zusammenbruch der Einteilchentheorie manifestiert. In quantenmechanischen Prozessen kann die Teilchenzahl sich verändern, während die Gesamtladung erhalten bleibt. Da kündigt sich das Konzept an, dass für jedes Teilchen ein entsprechendes *Antiteilchen* existiert, das die Ladung und die Energie mit umgekehrtem Vorzeichen besitzt. Tatsächlich eignet sich die Klein-Gordon-Gleichung dafür, bosonische Teilchen, wie etwa die  $\pi$ -Mesonen, zu beschreiben.

## 17.2 Kleinsches Paradox

Das Bild des Teilchens und Antiteilchens lässt sich mit Hilfe der Streuung eines Teilchens an einer Potentialstufe illustrieren. Das Potential sei

$$V(x) = e\Phi(x) = e\Phi_0\Theta(x), \quad (17.24)$$

wobei  $e$  die Ladung und  $\Phi_0$  ein konstantes Skalarpotential ist. Potentiale werden wie bei der Kopplung an elektromagnetische Felder in die Theorie integriert:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\Phi(\vec{r}) \quad \text{und} \quad \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} \rightarrow \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} - \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r}) \quad (17.25)$$

Daher ergibt sich für die Klein-Gordon-Gleichung des Potentialstufenproblems

$$\left\{ \left( i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - e\Phi(x) \right)^2 + \hbar^2c^2\frac{\partial^2}{\partial x^2} - m^2c^4 \right\} \psi(x) = 0, \quad (17.26)$$

welche wir mit dem stationären Ansatz lösen wollen

$$\psi_1(x, t) = Ae^{i(px-Et)/\hbar} + Be^{-i(px+Et)/\hbar} \quad (17.27)$$

$$\psi_2(x, t) = Ce^{i(p'x-Et)/\hbar}. \quad (17.28)$$

Dabei gilt  $\psi_1$  für  $x < 0$  und  $\psi_2$  für  $x > 0$  und

$$p = \frac{\sqrt{E^2 - m^2c^4}}{c} \quad \text{und} \quad p' = \frac{\sqrt{(e\Phi_0 - E)^2 - m^2c^4}}{c}. \quad (17.29)$$

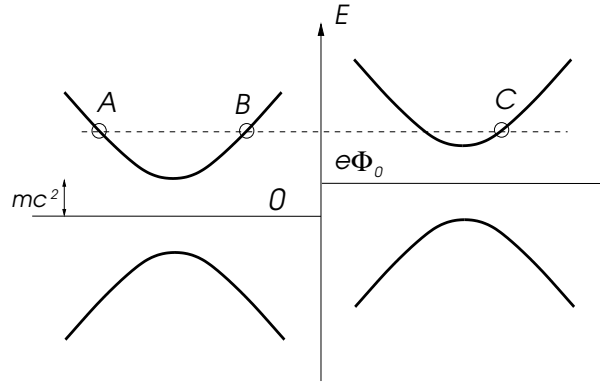
Der Ansatz beschreibt ein Teilchen der Energie  $E$ , das von links auf die Potentialstufe einfällt. Für die stationäre Lösung sind die Anfangsbedingungen nicht wesentlich (dies ist anders bei

einem Wellenpaket), sondern wir werden nun wieder die Wellenfunktionen  $\psi_1$  und  $\psi_2$  bei  $x = 0$  zusammensetzen müssen, d.h. Stetigkeit der Wellenfunktion und ihrer Ableitung nach  $x$ . Daraus folgt

$$A + B = C \quad \text{und} \quad (A - B)p = Cp' \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} B = \frac{p - p'}{p + p'} A \\ C = \frac{2p}{p + p'} A \end{cases} \quad (17.30)$$

Wir betrachten nun verschiedene Fälle:

$E - e\Phi_0 > mc^2$ : Damit ist  $p'$  reell. Die ebene Welle kann sowohl auf der linken wie auch auf der rechten Seite propagieren. Wir haben daher einen einfallenden, reflektierten und transmittierten Anteil, deren Ströme wir vergleichen können.



$$j_e = |A|^2 \frac{p}{m}, \quad j_r = -|B|^2 \frac{p}{m}, \quad j_t = |C|^2 \frac{p'}{m} \quad \Rightarrow \quad j_e + j_r = j_t \quad (17.31)$$

Daraus ergibt sich der Reflektions- und der Transmissionskoeffizient

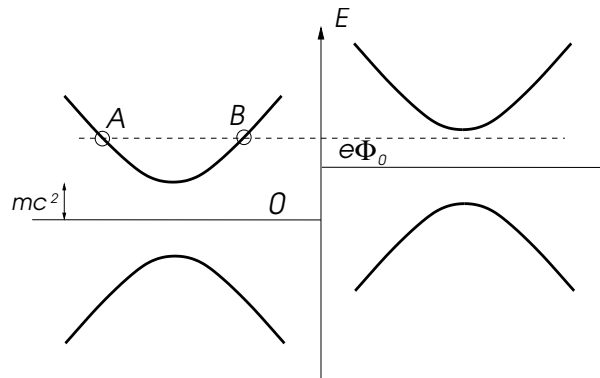
$$R = \left| \frac{j_r}{j_e} \right| = \left| \frac{p - p'}{p + p'} \right|^2 \quad \text{und} \quad T = \left| \frac{j_t}{j_e} \right| = \frac{4pp'}{(p + p')^2} \quad (17.32)$$

so dass offensichtlich  $R + T = 1$ , d.h. die Teilchenzahl ist erhalten.

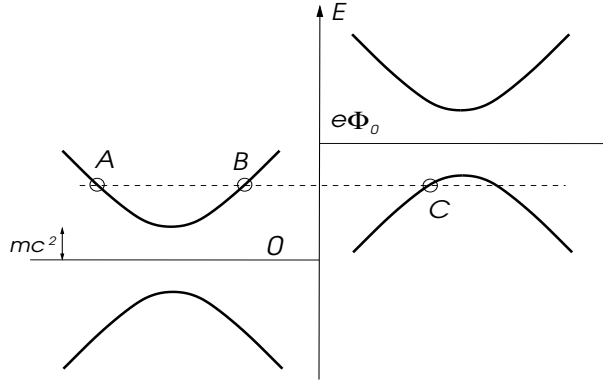
$mc^2 > E - e\Phi_0 > -mc^2$ : Damit wird  $p'$  rein imaginär ( $p' = iq$ ), d.h. auf der rechten Seite erhalten wir eine exponentiell zerfallende Welle (verbotene Region). Dies bedeutet Totalreflexion wie wir es in Kapitel 4 gesehen haben. Wir können nun die Dichte der Wellenfunktion auf der rechten Seite betrachten:

$$\rho(x) = \frac{E - e\Phi_0}{mc^2} |C|^2 e^{-2qx} \quad (17.33)$$

Wir sehen, dass diese abklingende Welle eine positive oder negative Dichte (Ladungsdichte) hat, je nachdem ob  $(E - e\Phi_0)$  grösser oder kleiner als Null ist. Dies hängt damit zusammen, dass die Wellenfunktion für  $x > 0$  den Charakter eines virtuellen Teilchens ( $E - e\Phi_0 > 0$ ) oder eines virtuellen Antiteilchens ( $E - e\Phi_0 < 0$ ) hat.



$E - e\Phi_0 < -mc^2$ : Damit wird  $p'$  wieder reell und die rechte Seite ist nicht mehr verboten. Im Vergleich zum nicht-relativistischen Fall betreten wir hier Neuland. Aus



$$(E - e\Phi_0)^2 = p'^2 c^2 + m^2 c^4 \quad \xrightarrow{\frac{\partial}{\partial p'}} \quad 2(E - e\Phi_0) \frac{\partial E}{\partial p'} = 2p' c^2 \quad (17.34)$$

erhalten wir die Gruppengeschwindigkeit für  $x > 0$

$$v = \frac{\partial E}{\partial p'} = \frac{p' c^2}{E - e\Phi_0}. \quad (17.35)$$

Da für die transmittierte Welle die Gruppengeschwindigkeit positiv ist, müssen wir  $p' < 0$  wählen. Damit wird klar, dass die transmittierte Welle einem Antiteilchen entspricht. Man beachte auch, dass die Region  $x > 0$  zwar für Teilchen verboten ist, dass jedoch für Antiteilchen mit umgekehrter Ladung das Potential  $e\Phi_0$  negativ ist. Berechnen wir den Strom auf beiden Seiten, so finden wir

$$R = \left| \frac{j_r}{j_e} \right| = \left( \frac{p - p'}{p + p'} \right)^2 > 1 \quad (17.36)$$

und

$$\frac{j_t}{j_e} = \frac{4pp'}{(p + p')^2} < 0. \quad (17.37)$$

Die Gruppengeschwindigkeit für die reflektierte Welle ist negativ, so dass es sich tatsächlich um zurückfliegende Teilchen handelt. Hingegen ist die Gruppengeschwindigkeit positiv für die transmittierte Welle, während der Strom negativ ist. Das bedeutet, dass es sich dabei um ein nach rechts fliegendes Antiteilchen mit umgekehrter Ladung handelt. Es ist einfach zu sehen, dass die Ladungsstrom-Erhaltung gilt, d.h.:

$$j_e = j_r + j_t \quad (17.38)$$

Andererseits ist die Teilchenzahl nicht erhalten, es wird mehr reflektiert als eingefallen ist. Damit zeigt sich, dass bei der Streuung an der Stufe ein Teilchen-Antiteilchen-Paar erzeugt werden konnte. Dieser Prozess läuft ab, ohne dass diese Erzeugung Energie kostet. Man würde aus der Relativitätstheorie erwarten, dass die Energie  $2mc^2$  aufgebracht werden müsste. Man muss sich natürlich hier auch die Frage stellen, ob das einfallende Teilchen wirklich nötig ist, oder ob es möglich ist, bei genügend grosser Potentialstufe scheinbar "aus dem Nichts" Teilchen-Antiteilchen-Paare zu generieren. Diese Ungereimtheit wird *Kleinsches Paradox* genannt. Ein wichtiger Schluss ist hier, dass innerhalb der relativistischen Quantenmechanik das Einteilchen-Konzept zusammenbricht (siehe auch den Abschnitt 17.5).

## 17.3 Klein-Gordon-Gleichung erster Ordnung

Eine Differentialgleichung zweiter Ordnung kann in zwei Differentialgleichungen erster Ordnung verwandelt werden. Wir werden dies hier für die Klein-Gordon-Gleichung durchführen. Die Dynamik, die dadurch beschrieben wird, ist formal wieder ähnlich zu unserer ursprünglichen nicht-relativistischen Quantenmechanik und viele Techniken, die wir damals gebraucht hatten, können übernommen werden. Ferner ist es damit auch möglich, den Limes zum nicht-relativistischen Fall zu erhalten. Die neuformulierte Gleichung soll also die Form haben

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi = \hat{H} \Phi \quad (17.39)$$

wobei  $\hat{H}$  einer  $2 \times 2$ -Matrix entspricht und  $\Phi$  einem Zweier-Vektor. Anstelle der üblichen Wahl  $\Phi = (\Psi, \partial_t \Psi)$  verwenden wir eine symmetrische Form

$$\Phi = \begin{pmatrix} \varphi_+ \\ \varphi_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{i\hbar}{mc^2} \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi \\ \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{i\hbar}{mc^2} \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi \end{pmatrix} \quad (17.40)$$

Der Hamilton-Operator besitzt die Form einer  $2 \times 2$ -Matrix

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + mc^2 & \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} \\ -\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} & -\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} - mc^2 \end{bmatrix}. \quad (17.41)$$

Man kann  $\hat{H}$  auch mit Hilfe der Pauli-Matrizen schreiben, wobei wir hier auch noch die Kopplung an elektromagnetische Potentiale mit einbeziehen:

$$\hat{H} = \left\{ \frac{(\hat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A})^2}{2m} + mc^2 \right\} \tau_3 + \frac{(\hat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A})^2}{2m} i\tau_2 + e\phi\tau_0 \quad (17.42)$$

mit

$$\tau_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \tau_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \tau_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (17.43)$$

Nun betrachten wir die Definition der Dichte  $\rho$ ,

$$\rho = \frac{i\hbar}{2mc^2} \left\{ \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right\}, \quad (17.44)$$

die wir ausdrücken können durch

$$\left. \begin{array}{l} \psi = \varphi_+ + \varphi_- \\ \frac{i\hbar}{mc^2} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \varphi_+ - \varphi_- \end{array} \right\} \Rightarrow \rho = \varphi_+^* \varphi_+ - \varphi_-^* \varphi_- = \bar{\Phi} \Phi. \quad (17.45)$$

Wir definieren die KG-adjungierte Form der Wellenfunktion (KG=Klein-Gordon) durch

$$\bar{\Phi} = \Phi^\dagger \tau_3 = (\varphi_+^*, -\varphi_-^*). \quad (17.46)$$

Damit erhält die Dichte die Standardform, und wir können auch allgemein das Skalarprodukt zweier Zustände bilden:

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle_{KG} = \int d^3r \bar{\Phi}_1(\vec{r}) \Phi_2(\vec{r}) \quad (17.47)$$

Analog können wir auch die KG-adjungierte Form von Operatoren definieren

$$\widehat{A} = \tau_3(\widehat{A}^T)^* \tau_3 = \tau_3 \widehat{A}^+ \tau_3 \quad (17.48)$$

mit  $\langle \psi_1 | \widehat{A} | \psi_2 \rangle_{KG} = \langle \psi_2 | \widehat{A} | \psi_1 \rangle_{KG}^*$ . Während  $\widehat{H} \neq \widehat{H}^+$  (nicht hermitesch), ist er jedoch KG-hermitesch im Sinne, dass gilt  $\widehat{H} = \widehat{\widehat{H}} = \tau_3 \widehat{H}^+ \tau_3$ .

Ebene Wellen: Wir betrachten die stationären Zustände für freie Teilchen mit dem Ansatz

$$\Phi_{\vec{p}}^{(\pm)} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} \mp Et)/\hbar}, \quad (17.49)$$

der die Gleichung

$$\begin{pmatrix} \pm E - mc^2 - \frac{\vec{p}^2}{2m} & -\frac{\vec{p}^2}{2m} \\ \frac{\vec{p}^2}{2m} & \pm E + mc^2 + \frac{\vec{p}^2}{2m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0 \quad (17.50)$$

erfüllt und auf das Spektrum  $E^2 = m^2c^4 + \vec{p}^2c^2$  führt. Die resultierenden Zustände sind

$$\Phi_{\vec{p}}^{(+)} = \frac{E + mc^2}{2\sqrt{mc^2EV}} \begin{pmatrix} 1 \\ -\frac{\vec{p}^2c^2}{(E + mc^2)^2} \end{pmatrix} e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)/\hbar} \quad (17.51)$$

$$\Phi_{\vec{p}}^{(-)} = \frac{E + mc^2}{2\sqrt{mc^2EV}} \begin{pmatrix} -\frac{\vec{p}^2c^2}{(E + mc^2)^2} \\ 1 \end{pmatrix} e^{-i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)/\hbar} \quad (17.52)$$

mit den KG-Normierungen  $\langle \Phi_{\vec{p}}^{(\pm)} | \Phi_{\vec{p}}^{(\pm)} \rangle_{KG} = \pm 1$ .

Ladungskonjugation: Die Klein-Gordon-Gleichung hat die Eigenschaft, dass sie ein Spektrum besitzt, das aus Zuständen mit symmetrisch positiver und negativer Energie besteht. Es folgt daher, dass hier eine spezielle Symmetrie vorhanden ist, die es im nicht-relativistischen Fall nicht gibt. Diese Symmetrie, die *Ladungskonjugation* führt die beiden Spektren ineinander über.

Betrachten wir eine Lösung der Klein-Gordon-Gleichung, zum Beispiel, mit negativer Energie und negativer Norm,  $\Phi^{(-)}$ . Dann ist  $\Phi_c = \tau_1 \Phi^{(-)*}$  eine Lösung der ladungsinvertierten Gleichung ( $e \rightarrow -e$ ) mit positiver Norm. Unter Benutzung von  $\widehat{\vec{p}}^* = -\widehat{\vec{p}}$  finden wir aus (17.42)

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \widehat{H}(e)\Phi \quad \Rightarrow \quad -i\hbar \frac{\partial \Phi^*}{\partial t} = \left\{ \left[ \frac{(\widehat{\vec{p}} + \frac{e}{c}\vec{A})^2}{2m} + mc^2 \right] \tau_3 + \frac{(\widehat{\vec{p}} + \frac{e}{c}\vec{A})^2}{2m} i\tau_2 + e\phi\tau_0 \right\} \Phi^*. \quad (17.53)$$

Wenn wir die zweite Gleichung mit  $-\tau_1$  multiplizieren, finden wir

$$i\hbar \frac{\partial \Phi_c}{\partial t} = \left\{ \left[ \frac{(\widehat{\vec{p}} + \frac{e}{c}\vec{A})^2}{2m} + mc^2 \right] \tau_3 + \frac{(\widehat{\vec{p}} + \frac{e}{c}\vec{A})^2}{2m} i\tau_2 - e\phi\tau_0 \right\} \Phi_c = \widehat{H}(-e)\Phi_c. \quad (17.54)$$

Die ladungskonjugierte Lösung  $\Phi_c$  hat die umgekehrte (positive) Norm. Also gilt

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \widehat{H}(e)\Phi \quad \Leftrightarrow \quad i\hbar \frac{\partial \Phi_c}{\partial t} = \widehat{H}(-e)\Phi_c \quad (17.55)$$

mit  $\langle \Phi | \Phi \rangle_{KG} = -\langle \Phi_c | \Phi_c \rangle_{KG}$ .

## 17.4 Nicht-relativistischer Grenzfall

Wir betrachten nun den Grenzfall, dass die Geschwindigkeit der Teilchen viel kleiner ist als die Lichtgeschwindigkeit  $c$ , d.h.  $\vec{p}^2 c^2 \ll m^2 c^4$ . Für die Verbindung zur nicht-relativistischen Quantenmechanik eignet sich die Klein-Gordon-Gleichung erster Ordnung besser als die Originalform zweiter Ordnung. Wir führen die Energie  $\varepsilon = E - mc^2$  ein. Die Wellenfunktion sei durch den Ansatz

$$\Phi = \begin{pmatrix} \varphi_+ \\ \varphi_- \end{pmatrix} e^{-iEt/\hbar} \quad (17.56)$$

gegeben, den wir nun in (17.42) einsetzen:

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{(\widehat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A})^2}{2m} + e\phi \right\} \varphi_+ + \frac{(\widehat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A})^2}{2m} \varphi_- &= \varepsilon \varphi_+ \\ -\frac{(\widehat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A})^2}{2m} \varphi_+ - \left\{ \frac{(\widehat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A})^2}{2m} - e\phi \right\} \varphi_- &= (2mc^2 + \varepsilon) \varphi_- \end{aligned} \quad (17.57)$$

Wenn wir die zweite Gleichung durch  $mc^2$  dividieren, können wir  $\varphi_-$  in führender Ordnung ausdrücken als

$$\varphi_- = -\frac{(\widehat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A})^2}{4m^2 c^2} \varphi_+ + \mathcal{O} \left[ \left( \frac{\varepsilon}{mc^2} \right)^2 \right]. \quad (17.58)$$

Dies nun in der ersten Gleichung eingesetzt ergibt

$$\varepsilon \varphi_+ \approx \underbrace{\left\{ \frac{(\widehat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A})^2}{2m} + e\phi \right\} \varphi_+}_{\text{Schrödinger-Gleichung}} - \underbrace{\frac{(\widehat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A})^4}{8m^3 c^2} \varphi_+}_{\text{rel. Korrektur}}, \quad (17.59)$$

wobei die relativistische Korrektur von der Ordnung  $(v/c)^2$  ist. Mit  $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$  und der Eichung  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$  erhalten wir für ein konstantes Magnetfeld

$$i\hbar \frac{\partial \varphi_+}{\partial t} = \left[ \frac{\widehat{\vec{p}}^2}{2m} - \frac{\widehat{\vec{p}}^4}{8m^3 c^2} - \frac{e \vec{B} \cdot \widehat{\vec{L}}}{2mc} \left( 1 - \frac{\widehat{\vec{p}}^2}{2m^2 c^2} \right) + e\phi \right] \varphi_+. \quad (17.60)$$

Wir finden den orbitalen Zeeman-Effekt mit einer relativistischen Korrektur, die sich aus der Massenrenormierung ergibt, d.h.:

$$m^* = \frac{m}{\sqrt{1 - (v/c)^2}} \approx m \left( 1 + \frac{\vec{p}^2}{2m^2 c^2} \right) \quad (17.61)$$

Ein Spin taucht im Zeeman-Term nicht auf, denn die Klein-Gordon-Gleichung beschreibt Bosonen mit Spin 0. Beachte auch, dass das KG-Skalarprodukt in das Standardskalarprodukt übergeht:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \Phi \rangle_{KG} &= \int d^3r \bar{\Phi}(\vec{r}) \Phi(\vec{r}) = \int d^3r \{ \varphi_+(\vec{r})^* \varphi_+(\vec{r}) - \varphi_-(\vec{r})^* \varphi_-(\vec{r}) \} \\ &= \langle \varphi_+ | 1 - \left( \frac{\widehat{\vec{p}}^2}{4m^2 c^2} \right)^2 | \varphi_+ \rangle = \langle \varphi_+ | \varphi_+ \rangle + \mathcal{O}(v^4/c^4) \end{aligned} \quad (17.62)$$

Damit haben wir aus der Klein-Gordon-Gleichung die nicht-relativistische Quantenmechanik wiederhergestellt mit den relativistischen Korrekturen niedrigster Ordnung.

## 17.5 Potentialstreuung

Als ein abschliessendes Beispiel der Klein-Gordon-Formulierung der relativistischen Quantenmechanik betrachten wir Potentialstreuung, die wir hier bis zur zweiten Born'schen Näherung untersuchen werden. Es stellt sich heraus, dass das Einteilchen-Konzept unzureichend ist, um den Streuprozess vollständig zu beschreiben. Der Einfachheit halber beschränken wir uns auf ein Potential, das nur s-Wellenstreuung zulässt:  $V(\vec{r}) = u_0 \delta(\vec{r})$ . Das einfallende Teilchen werde beschrieben durch die ebene Welle  $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ . Der Endzustand ist dann natürlich wieder ein Teilchen mit  $\psi_{\vec{k}_f}^{(+)}$ . Wir betrachten nun die zeitliche Evolution des einfallenden Teilchens und berechnen den Übergang in den Endzustand. Als Kurznotation führen wir ein  $|i\rangle = |\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$  als Anfangszustand zur Zeit  $t_0$  und  $|f\rangle = |\psi_{\vec{k}_f}^{(+)}\rangle$ . In erster Ordnung in  $u_0$  erhalten wir

$$\langle f|\psi(t)\rangle_{KG}^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 e^{-iE_f(t-t_1)/\hbar} \langle f|\widehat{V}|i\rangle_{KG} e^{-iE_i(t_1-t_0)/\hbar} \quad (17.63)$$

wie wir durch die Verallgemeinerung der in Kapitel 11 eingeführten Störungstheorie herleiten können. Es ist nicht schwierig, das Matrixelement auszurechnen und die Zeitintegration durchzuführen. Wir setzen für  $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r})$  und  $\psi_{\vec{k}_f}^{(+)}(\vec{r})$  die ebenen Wellen von (17.50) ein und finden

$$\begin{aligned} \langle f|\widehat{V}|i\rangle_{KG} &= \int d^3r \psi_{\vec{k}_f}^+(\vec{r}) \tau_3 u_0 \delta(\vec{r}) \psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) \\ &= \frac{u_0}{V} \frac{(E_f + mc^2)(E_i + mc^2)}{4mc^2 \sqrt{E_f E_i}} \left( 1 \quad \frac{\vec{p}_f^2 c^2}{(E_f + mc^2)^2} \right) \left( \begin{array}{c} 1 \\ \frac{\vec{p}_i^2 c^2}{(E_i + mc^2)^2} \end{array} \right) \\ &= \frac{u_0}{V} \frac{E_f + E_i}{2\sqrt{E_f E_i}}, \end{aligned} \quad (17.64)$$

wobei wir verwendet haben, dass

$$(E_f + mc^2)^2 (E_i + mc^2)^2 - \vec{p}_f^2 \vec{p}_i^2 c^4 = 2mc^2 (E_f + mc^2)(E_i + mc^2)(E_f + E_i). \quad (17.65)$$

Wir können damit nun die Übergangsrate von  $|i\rangle$  nach  $|f\rangle$  bestimmen, indem wir die Goldene Regel anwenden:

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{\partial}{\partial t} |\langle f|\psi(t)\rangle^{(1)}|^2 = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|\widehat{V}|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (17.66)$$

Daraus können wir nun den differentiellen Streuquerschnitt bestimmen,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{V}{j_e} \int \frac{dk_f k_f^2}{(2\pi)^3} \Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{u_0^2 E^2}{c^4 \hbar^4 (2\pi)^2}, \quad (17.67)$$

wobei wir verwendet haben, dass der einfallende Strom  $j_e = v/V$  mit  $v = dE/dp = pc^2/E$  und

$$k_f^2 dk_f = \frac{1}{\hbar^3} p^2 dp = \frac{p E_f}{c^2 \hbar^3} dE_f. \quad (17.68)$$

N.B.: für den nicht-relativistischen Grenzfall von kleinen Geschwindigkeiten geht der Wirkungsquerschnitt (17.67) tatsächlich in die erste Born'sche Näherung  $d\sigma/d\Omega = u_0^2 m^2 / (2\pi)^2 \hbar^4$  aus Kapitel 9 über.

Das Matrixelement  $\langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \widehat{V} | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle_{KG}$  kann auch wie oben berechnet werden,

$$\langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \widehat{V} | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle_{KG} = \frac{u_0}{V} \frac{E_f - E_i}{2\sqrt{E_f E_i}}, \quad (17.69)$$

und ergibt eingesetzt in die Goldene Regel

$$\Gamma_{i^{(+)} \rightarrow f^{(-)}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \widehat{V} | \psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle_{KG}|^2 \delta(E_f - E_i) = 0 \quad (17.70)$$

Offensichtlich gibt es keine Streuung von einem Teilchen in ein Antiteilchen, denn dies würde die Ladungserhaltung verletzen.

Nun wenden wir uns der zweiten Ordnung zu:

$$\langle f | \psi(t) \rangle_{KG}^{(2)} = \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \sum_{\nu} e^{-iE_f(t-t_1)/\hbar} \langle f | \widehat{V} | \nu \rangle_{KG} e^{-iE_{\nu}(t_1-t_2)/\hbar} \langle \nu | \widehat{V} | i \rangle_{KG} e^{-iE_i(t_2-t_0)/\hbar}. \quad (17.71)$$

Es kommen also virtuelle Zwischenzustände  $|\nu\rangle$  ins Spiel. Beachte, dass die Zustände für ebene Wellen eine Eins ergeben nach

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{k}} \left\{ |\psi_{\vec{k}}^{(+)}\rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(+)}| - |\psi_{\vec{k}}^{(-)}\rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(-)}| \right\} &= \widehat{1} \\ \Rightarrow \sum_{\vec{k}} \left\{ \psi_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}) \bar{\psi}_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}') - \psi_{\vec{k}}^{(-)}(\vec{r}) \bar{\psi}_{\vec{k}}^{(-)}(\vec{r}') \right\} &= \widehat{1} \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \end{aligned} \quad (17.72)$$

Unter Verwendung dieser Relation können wir nun (17.71) berechnen:

$$\begin{aligned} \langle f | \psi(t) \rangle_{KG}^{(2)} &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \Theta(t_1 - t_2) \sum_{\vec{k}} e^{-iE_f(t-t_1)/\hbar} e^{iE_i(t_2-t_0)/\hbar} \times \\ &\quad \left[ \langle f | \widehat{V} | \psi_{\vec{k}}^{(+)} \rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(+)} | \widehat{V} | i \rangle_{KG} e^{-iE_{\vec{k}}(t_1-t_2)/\hbar} \right. \\ &\quad \left. - \langle f | \widehat{V} | \psi_{\vec{k}}^{(-)} \rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(-)} | \widehat{V} | i \rangle_{KG} e^{iE_{\vec{k}}(t_1-t_2)/\hbar} \right] \end{aligned} \quad (17.73)$$

Beachte, dass Zustände  $|\psi_{\vec{k}}^{(-)}\rangle$  negative Energie  $-E_{\vec{k}} = -(\hbar^2 \vec{k}^2 c^2 + m^2 c^4)^{1/2}$  besitzen. Es treten also auch Antiteilchenzustände in den Zwischenzuständen auf, die in der Zeit propagieren mit  $e^{iE_{\vec{k}} t/\hbar}$ . Wir führen nun die Zeitparametrisierung  $\tilde{t} = (t_1 + t_2)/2$  und  $\vartheta = t_1 - t_2$  ein, mit  $t_0 \rightarrow -\infty$  und  $t \rightarrow +\infty$ . Damit folgt

$$\begin{aligned} \langle f | \psi(t) \rangle_{KG}^{(2)} &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{t} \int_{-\infty}^{+\infty} d\vartheta \Theta(\vartheta) \sum_{\vec{k}} \left[ \langle f | \widehat{V} | \psi_{\vec{k}}^{(+)} \rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(+)} | \widehat{V} | i \rangle_{KG} e^{-i\frac{\vartheta}{\hbar} \{E_{\vec{k}} - (E_i + E_f)/2\}} \right. \\ &\quad \left. - \langle f | \widehat{V} | \psi_{\vec{k}}^{(-)} \rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(-)} | \widehat{V} | i \rangle_{KG} e^{i\frac{\vartheta}{\hbar} \{E_{\vec{k}} + (E_i + E_f)/2\}} \right] e^{i(E_f - E_i)\tilde{t}/\hbar} \\ &= -\frac{2\pi}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \Theta(t) \sum_{\vec{k}} \left[ \langle f | \widehat{V} | \psi_{\vec{k}}^{(+)} \rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(+)} | \widehat{V} | i \rangle_{KG} e^{-i(E_{\vec{k}} - E_i)t/\hbar} \right. \\ &\quad \left. - \langle f | \widehat{V} | \psi_{\vec{k}}^{(-)} \rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(-)} | \widehat{V} | i \rangle_{KG} e^{i(E_{\vec{k}} + E_i)t/\hbar} \right] \end{aligned} \quad (17.74)$$



$$\begin{aligned}
&= -\frac{2\pi}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \sum_{\vec{k}} \left[ \langle f | \widehat{V} | \psi_{\vec{k}}^{(+)} \rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(+)} | \widehat{V} | i \rangle_{KG} \Theta(t) e^{-i(E_{\vec{k}} - E_i)t/\hbar} \right. \\
&\quad \left. + \langle f | \widehat{V} | \psi_{\vec{k}}^{(-)} \rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(-)} | \widehat{V} | i \rangle_{KG} \Theta(-t) e^{i(E_{\vec{k}} + E_i)t/\hbar} \right], \tag{17.75}
\end{aligned}$$

wobei die letzte Gleichung dadurch zustande kommt, dass

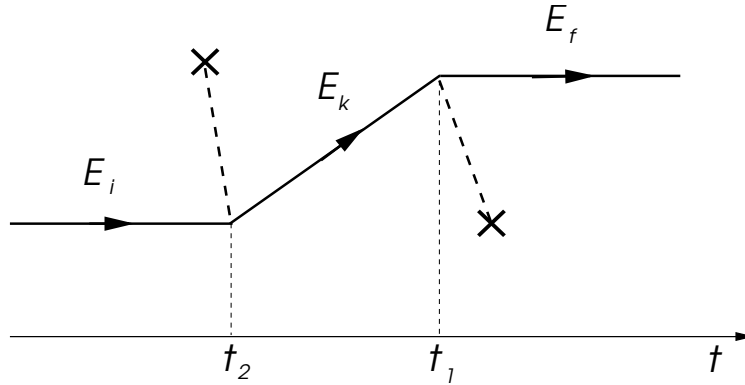
$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(E_{\vec{k}} + E_i)t/\hbar} = 0, \tag{17.76}$$

da  $E_{\vec{k}} + E_i \neq 0$ . Daraus ergeben sich konsistente Interpretationen für die beiden Zwischenprozesse, die in den beiden Termen enthalten sind.

Betrachten wir die Propagation der einzelnen Zustände und tragen sie in einem (Feynman) Diagramm auf.

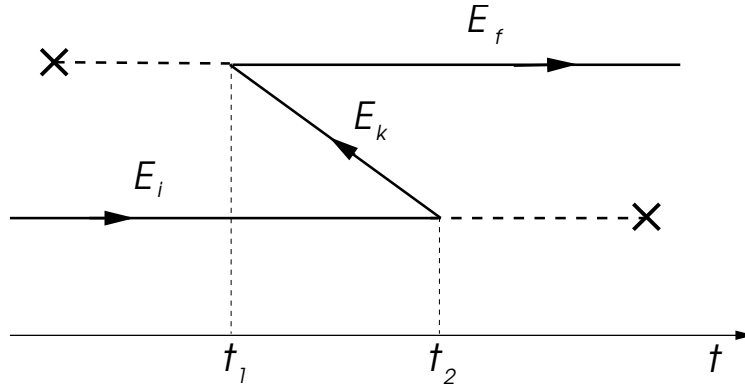
Erster Term:

$$e^{-iE_f(t-t_1)/\hbar} e^{-iE_{\vec{k}}(t_1-t_2)/\hbar} e^{-iE_i(t_2-t_0)/\hbar}$$



Zweiter Term:

$$e^{-iE_f(t-t_1)/\hbar} e^{iE_{\vec{k}}(t_1-t_2)/\hbar} e^{-iE_i(t_2-t_0)/\hbar}$$



Der erste Term entspricht einem Teilchen im Zwischenzustand, das in der Zeit vorwärts propagiert, also nur ein Zwischenzustand des gestreuten Teilchens selber. Andererseits finden wir im zweiten Term einen Zwischenzustand, den wir als rückwärts propagierendes Antiteilchen auffassen ( $t_2 > t_1$ ). Damit entpuppt sich die Prozess-Sequenz als eine Paarerzeugung bei  $t_1$  und eine Paarvernichtung bei  $t_2$ . In dieser Weise wird die Ladung erhalten, nicht aber die Energie, was wegen des virtuellen Charakters des Zwischenzustandes keine Probleme macht.

Wir führen nun noch die Zeitintegrale aus:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \Theta(t) e^{-i(E_{\vec{k}} - E_i)t/\hbar} = \int_0^{+\infty} dt e^{-i(E_{\vec{k}} - E_i)t/\hbar} e^{-\eta t/\hbar} = \frac{-i\hbar}{E_{\vec{k}} - E_i - i\eta} \quad (17.77)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \Theta(-t) e^{-i(E_{\vec{k}} - E_i)t/\hbar} = \int_{-\infty}^0 dt e^{i(E_{\vec{k}} + E_i)t/\hbar} e^{\eta t/\hbar} = \frac{-i\hbar}{E_{\vec{k}} + E_i - i\eta} \quad (17.78)$$

mit  $\eta \rightarrow 0_+$ , und setzen das Resultat in (17.75) ein:

$$\langle f | \psi(t) \rangle_{KG} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i - E_f) \sum_{\vec{k}} \left\{ \frac{\langle f | \widehat{V} | \psi_{\vec{k}}^{(+)} \rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(+)} | \widehat{V} | i \rangle_{KG}}{E_{\vec{k}} - E_i - i\eta} + \frac{\langle f | \widehat{V} | \psi_{\vec{k}}^{(-)} \rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(-)} | \widehat{V} | i \rangle_{KG}}{E_{\vec{k}} + E_i - i\eta} \right\}. \quad (17.79)$$

Damit erhalten wir eine Form der zweiten Ordnung Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie. Die Energienenner entsprechen auch den oben diskutierten Zwischenprozessen:

$$\text{erster Term: } E_{\vec{k}} - E_i = E_{\vec{k}} - E_f \quad \text{Teilchen}$$

$$\text{zweiter Term: } E_{\vec{k}} + E_i = (E_i + E_{\vec{k}} + E_f) - E_i = E_{\vec{k}} + E_f \quad \text{Teilchen + Teilchen/Antiteilchen-Paar} \quad (17.80)$$

Damit wird unser ursprünglich als Einteilchenproblem konzipiertes Beispiel zum Dreiteilchenproblem. Eine systematischere und bequemere Formulierung finden wir jedoch erst in der Quantenfeldtheorie.

Der Beitrag zum differentiellen Wirkungsquerschnitt ist schliesslich

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|^{(2)} = \frac{E^2}{2c^4 \hbar^4 (2\pi)^2} V^2 \left| \sum_{\vec{k}} \left\{ \frac{\langle f | \widehat{V} | \psi_{\vec{k}}^{(+)} \rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(+)} | \widehat{V} | i \rangle_{KG}}{E_{\vec{k}} - E - i\eta} + \frac{\langle f | \widehat{V} | \psi_{\vec{k}}^{(-)} \rangle_{KG} \langle \psi_{\vec{k}}^{(-)} | \widehat{V} | i \rangle_{KG}}{E_{\vec{k}} + E - i\eta} \right\} \right|^2. \quad (17.81)$$

Die Summe über die Zwischenzustände ist kompliziert genug, dass wir die Diskussion bei diesem Ausdruck abschliessen wollen.

# Kapitel 18

## Relativistische Quantenmechanik - Dirac-Gleichung

Wir betrachten nun eine alternative Formulierung der relativistischen Quantenmechanik, die die Theorie für Spin-1/2 Fermionen liefert, insbesondere für das Elektron.<sup>1</sup> Diese Theorie geht auf Dirac zurück und wurde 1928 kurz nach der Klein-Gordon-Formulierung entwickelt.

### 18.1 Dirac-Gleichung

Die neue Formulierung soll folgende Forderungen erfüllen: Zunächst soll sie wie die Klein-Gordon-Gleichung kovariant unter Lorentz-Transformationen sein. Im Gegensatz zur Klein-Gordon-Gleichung suchen wir eine Differentialgleichung erster Ordnung in Raum und Zeit, und die Norm soll positiv und der Hamilton-Operator hermitesch sein. Wir erlauben hingegen, dass die Wellenfunktion mehr-komponentig sein darf.

Der allgemeine Ansatz sei

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi = \frac{\hbar c}{i} \vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} \psi + \beta m c^2 \psi = (c \vec{p} \cdot \vec{\alpha} + \beta m c^2) \psi, \quad (18.1)$$

wobei wir von Anfang an nicht annehmen wollen, dass  $\alpha_j$  und  $\beta$  nur Zahlen sind, da sonst diese Gleichung nicht invariant wäre unter räumlichen Rotationen, und sicherlich auch nicht unter allgemeinen Lorentz-Transformationen. Die Wellenfunktion  $\psi$  habe  $N$  Komponenten,

$$\psi = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \vdots \\ \phi_N \end{pmatrix}, \quad (18.2)$$

so dass  $\alpha_\mu$  und  $\beta$   $N \times N$ -Matrizen sind. Nun soll dieser Ansatz kompatibel mit der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung  $E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4$  sein, d.h. jede Komponente von  $\psi$  erfüllt gemäss Korrespondenzprinzip die Gleichung

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \phi_j}{\partial t^2} = \left\{ -\hbar^2 c^2 \vec{\nabla}^2 + m^2 c^4 \right\} \phi_j, \quad (18.3)$$

die der Klein-Gordon-Gleichung entspricht. Diese Gleichung soll sich aus (18.1) durch einmalige Iteration ergeben. Also findet man

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -\hbar^2 c^2 \sum_{i,j=\{x,y,z\}} \frac{\alpha_j \alpha_i + \alpha_i \alpha_j}{2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^i \partial x^j} + \frac{\hbar m c^3}{i} \sum_{i=\{x,y,z\}} (\alpha_i \beta + \beta \alpha_i) \frac{\partial \psi}{\partial x^i} + \beta^2 m^2 c^4 \psi. \quad (18.4)$$

<sup>1</sup>Sehr instruktives Lehrbuch: J.D. Bjorken und S.D. Drell: Relativistische Quantenmechanik B.I.-Hochschultaschenbücher.

Durch Vergleich zwischen (18.3) und (18.4) können wir folgende Bedingungen aufstellen:

$$\begin{aligned}\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i &= 2\delta_{ij} \\ \alpha_i \beta + \beta \alpha_i &= 0 \\ \alpha_i^2 = \beta^2 &= 1\end{aligned}\tag{18.5}$$

Die Matrizen müssen hermitesch sein, da  $\widehat{H}$  hermitesch ist. Daher können sie wegen  $\alpha_i^2 = \beta^2 = 1$  nur die Eigenwerte  $+1$  oder  $-1$  haben. Weiter finden wir  $\alpha_j = -\beta \alpha_j \beta$ , so dass für die Spur gilt

$$Sp \alpha_j = Sp \beta^2 \alpha_j = Sp \beta \alpha_j \beta = -Sp \alpha_j \quad \Rightarrow \quad Sp \alpha_j = 0\tag{18.6}$$

und analog  $Sp \beta = 0$ . Dies bedingt, dass mit obigen Eigenwerten  $\pm 1$  die Dimension der Matrizen  $N$  gerade sein muss. Es ist nicht möglich für  $N = 2$  vier antikommutierende Matrizen mit verschwindender Spur zu finden, denn es gibt nur drei Pauli-Matrizen und die Einheitsmatrix als unabhängige Basismatrizen. Daher muss  $N$  mindestens 4 sein.

Eine konkrete Darstellung dieser vier Matrizen für  $N = 4$  ist

$$\alpha_j = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_j \\ \sigma_j & 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 \\ 0 & -\sigma_0 \end{pmatrix}\tag{18.7}$$

wobei  $\sigma_j$  die Pauli-Matrizen und  $\sigma_0$  die  $2 \times 2$ -Einheitsmatrix ist. Mit diesen Matrizen wird (18.1) *Dirac-Gleichung* genannt. Wir werden jedoch bald eine leicht modifizierte Formulierung einführen.

Kontinuitätsgleichung: Wir betrachten die zeitliche Ableitung des Skalars  $\psi^\dagger \psi$ ,

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi^\dagger \psi = \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial t} \psi + \psi^\dagger \frac{\partial \psi}{\partial t}.\tag{18.8}$$

Durch Einsetzen der Dirac-Gleichung (18.1) und ihrer komplex konjugierten erhalten wir dann die Beziehung

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \psi^\dagger \psi &= -c \left\{ (\vec{\nabla} \psi^\dagger) \cdot \vec{\alpha}^\dagger \psi + \psi^\dagger \vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla} \psi \right\} + \frac{imc^2}{\hbar} (\psi^\dagger \beta^\dagger \psi - \psi^\dagger \beta \psi) \\ &= -\vec{\nabla} \cdot c \psi^\dagger \vec{\alpha} \psi,\end{aligned}\tag{18.9}$$

wobei verwendet wurde, dass die Matrizen hermitesch sind. Diese Gleichung hat nun die Struktur der Kontinuitätsgleichung und wir können sofort die Dichte und die Stromdichte definieren als

$$\rho = \psi^\dagger \psi \quad \text{und} \quad \vec{j} = c \psi^\dagger \vec{\alpha} \psi,\tag{18.10}$$

oder als Viererstromdichte  $j^\mu = (j^0, \vec{j}) = (c\rho, \vec{j})$ . Beachte, dass  $c \vec{\alpha}$  dem Geschwindigkeitsoperator entspricht, den wir etwas später noch herleiten werden. Dann hat die Kontinuitätsgleichung die kovariante Form

$$\frac{\partial}{\partial x^\mu} j^\mu = 0,\tag{18.11}$$

wobei wir die Konvention verwenden, dass über gleiche Indizes summiert wird. In dieser Formulierung ist die Einteilchendichte positiv definit und kann vorderhand als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretiert werden. Man beachte den Unterschied zur Klein-Gordon-Formulierung, in der die Dichte auch negative Werte annehmen konnte und daher als Folge des intrinsischen Vielteilchenaspektes (Teilchen-Antiteilchen-Erzeugung / -Vernichtung) nicht so interpretiert werden konnte. Wir werden jedoch im Folgenden sehen, dass wir auch hier die Interpretation anpassen müssen.

Kovariante Form der Dirac-Gleichung: Wir multiplizieren die Dirac-Gleichung (18.1) mit  $\beta/c$  und erhalten die Form

$$i\hbar\beta\frac{\partial\psi}{\partial x^0} + i\hbar\beta\vec{\alpha} \cdot \vec{\nabla}\psi - mc\psi = 0 \quad (18.12)$$

wobei  $x^0 = ct$ . Wir führen die neuen Matrizen ein

$$\gamma^0 = \beta = \begin{pmatrix} \sigma^0 & 0 \\ 0 & -\sigma^0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \gamma^j = \beta\alpha^j = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^j \\ -\sigma^j & 0 \end{pmatrix} \quad (18.13)$$

und schreiben

$$\left(-i\gamma^\mu\frac{\partial}{\partial x^\mu} + \frac{mc}{\hbar}\right)\psi = 0 \quad (18.14)$$

Die  $\gamma^\mu$ -Matrizen besitzen folgende Eigenschaften:

$$\gamma^0 = \gamma^{0\dagger} \quad \text{hermitesch,} \quad \gamma^\mu = -\gamma^{\mu\dagger} \quad \text{antihermitesch} \quad (18.15)$$

$$\gamma^\mu\gamma^\nu + \gamma^\nu\gamma^\mu = 2g^{\mu\nu}1 \quad (18.16)$$

wobei

$$g^{\mu\nu} = g_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (18.17)$$

Ferner gilt  $(\gamma^0)^2 = 1$  und  $(\vec{\gamma})^2 = 1$ . Die Dichte und die Stromdichte erhalten nun die Form

$$(\rho, \vec{j}) = (\psi^\dagger\psi, c\psi^\dagger\vec{\alpha}\psi) \quad \rightarrow \quad j^\mu = c\bar{\psi}\gamma^\mu\psi, \quad (18.18)$$

wobei  $\bar{\psi} = \psi^\dagger\gamma^0$ .

Relativistische Kovarianz der Dirac-Gleichung: Wir betrachten das Verhalten der Dirac-Gleichung unter den allgemeinen Lorentz-Transformationen:

$$(\gamma^\mu\hat{p}_\mu - mc)\psi = 0 \quad \text{mit dem Vierervektor} \quad \hat{p}_\mu = (\hat{p}_0, -\vec{\hat{p}}) = \left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}, i\hbar\vec{\nabla}\right). \quad (18.19)$$

Zunächst untersuchen wir die einfachen Rotationen im dreidimensionalen Raum (Drehung um Winkel  $\theta$  für die Achse  $\vec{n}$ , d.h.  $\vec{\theta} = \theta\vec{n}$ ):

$$x^0 \rightarrow x^{0'} = x^0, \quad \vec{r} \rightarrow \vec{r}' = R(\vec{\theta})\vec{r} \quad \text{und} \quad p^0 \rightarrow p^{0'} = p^0, \quad \vec{p} \rightarrow \vec{p}' = R(\vec{\theta})\vec{p}. \quad (18.20)$$

Die Wellenfunktion erfährt dann die Transformation

$$\psi'(\vec{x}', t) = S_R\psi(\vec{x}, t), \quad (18.21)$$

wobei wir verlangen, dass  $(\gamma^\mu\hat{p}'_\mu - mc)\psi'(\vec{x}', t) = 0$ . Damit gilt

$$S_R\gamma^0S_R^{-1} = \gamma^0 \quad \text{und} \quad S_R\vec{\gamma}S_R^{-1} \cdot \vec{p} = \vec{\gamma} \cdot \vec{p}', \quad (18.22)$$

was nach etwas Algebra auf

$$S_R = \begin{pmatrix} e^{i\vec{\sigma}\cdot\vec{\theta}/2} & 0 \\ 0 & e^{i\vec{\sigma}\cdot\vec{\theta}/2} \end{pmatrix} \quad (18.23)$$

führt. Es folgt, dass  $S_R^{-1} = S_R^+$ , d.h.  $S_R$  ist unitär. Daher folgt auch

$$\psi^\dagger(\vec{x}', t)\psi'(\vec{x}', t) = \psi^\dagger(\vec{x}, t)\psi(\vec{x}, t). \quad (18.24)$$

Nun wenden wir uns der allgemeinen Lorentz-Transformation (auch Lorentz-Boost genannt) zu, für die wir die folgende Notation einführen:

$$x'^\mu = a^\mu{}_\nu x^\nu \quad \text{und} \quad x'^\mu x'_\mu = x^\mu x_\mu \quad \Rightarrow \quad a^\nu{}_\mu a_\nu{}^\sigma = \delta_\mu^\sigma, \quad (18.25)$$

wobei  $\delta_\mu^\mu = 1$  und  $\delta_\nu^\mu = 0$  für  $\mu \neq \nu$ . Analog gilt für den Vierer-Impuls

$$\hat{p}'_\mu = a_\mu{}^\nu \hat{p}_\nu. \quad (18.26)$$

Wie vorher suchen wir nun eine Matrix mit der Eigenschaft, dass

$$\psi'(x') = S_L \psi(x) \quad \Rightarrow \quad (\gamma^\mu \hat{p}'_\mu - mc)\psi'(x') = 0 \quad \Leftrightarrow \quad (\gamma^\mu \hat{p}_\mu - mc)\psi(x) = 0 \quad (18.27)$$

erfüllt ist. Dies bedeutet, dass

$$S_L \gamma^\mu S_L^{-1} = \gamma^\nu a_\nu{}^\mu \quad \text{und} \quad S_L^{-1} \gamma^\nu S_L = a^\nu{}_\mu \gamma^\mu. \quad (18.28)$$

Beachte, dass  $S_L S_L^{-1} = 1$ . Die Struktur eines Lorentz-Boosts ist formal ähnlich zu einer Rotation, denn für  $\vec{v} \parallel x^1$  finden wir

$$\begin{pmatrix} x'^0 \\ x'^1 \\ x'^2 \\ x'^3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cosh \omega & \sinh \omega & 0 & 0 \\ \sinh \omega & \cosh \omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x^0 \\ x^1 \\ x^2 \\ x^3 \end{pmatrix}. \quad (18.29)$$

wobei  $\tanh \omega = v/c$ . Entsprechend hat  $S_L$  die Form

$$S_L = e^{\alpha^1 \omega / 2} = 1 \cosh\left(\frac{\omega}{2}\right) + \alpha^1 \sinh\left(\frac{\omega}{2}\right) = \begin{pmatrix} \sigma^0 \cosh \frac{\omega}{2} & \sigma^1 \sinh \frac{\omega}{2} \\ \sigma^1 \sinh \frac{\omega}{2} & \sigma^0 \cosh \frac{\omega}{2} \end{pmatrix}, \quad (18.30)$$

so dass

$$S_L \gamma^0 S_L^{-1} = \gamma^0 \cosh \omega - \gamma^1 \sinh \omega, \quad S_L \gamma^1 S_L^{-1} = -\gamma^0 \sinh \omega + \gamma^1 \cosh \omega. \quad (18.31)$$

Die allgemeine Form für beliebige Relativgeschwindigkeiten ist

$$S_L = \exp\left(\frac{\vec{\alpha} \cdot \vec{v} \omega}{2|\vec{v}|}\right). \quad (18.32)$$

Damit ist die Dirac-Gleichung kovariant unter allen Lorentz-Transformationen, d.h. Boosts, die Kombinationen von Rotation und Lorentz-Transformation sind.

Für eine beliebige Transformation bestehend aus  $S_R$  und  $S_L$  folgt aus (18.32), dass

$$S^{-1} = \gamma^0 S^\dagger \gamma^0, \quad (18.33)$$

$$\Rightarrow \quad \bar{\psi}'(x') = \psi'^\dagger(x') \gamma^0 = \psi'^\dagger(x) S^\dagger \gamma^0 = \psi^\dagger(x) \gamma^0 S^{-1} = \bar{\psi}(x) S^{-1}. \quad (18.34)$$

Damit ist  $\bar{\psi}(x)\psi(x) = \bar{\psi}'(x')\psi'(x')$  ein Skalar, und die Stromdichte  $j^\mu$  transformiert wie ein Vierervektor

$$j'^\mu(x') = c \bar{\psi}'(x') \gamma^\mu \psi'(x') = c \bar{\psi}(x) S^{-1} \gamma^\mu S \psi(x) = c a^\mu{}_\nu \bar{\psi}(x) \gamma^\nu \psi(x) = a^\mu{}_\nu j^\nu(x). \quad (18.35)$$

Diese Eigenschaften lassen sich auf allgemeinere Tensoren erweitern.

## 18.2 Freie Teilchen

Freie Teilchen werden auch in der Dirac-Theorie durch ebene Wellen beschrieben:

$$\psi(\vec{x}, t) = ue^{-i(p^0 x^0 - \vec{p} \cdot \vec{x})/\hbar}, \quad (18.36)$$

wobei  $u$  ein Vierkomponenten-Vektor ist und  $(p^0)^2 = \vec{p}^2 + m^2 c^2$ . Zunächst betrachten wir das Beispiel eines Teilchens in seinem Ruhesystem, das die Gleichung,

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \beta mc^2 \psi \quad (18.37)$$

erfüllt. Es gibt vier Lösungen: zwei mit positiver Energie,

$$\psi_1^{(+)} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-imc^2 t/\hbar}, \quad \psi_2^{(+)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-imc^2 t/\hbar}, \quad (18.38)$$

und zwei mit negativer Energie,

$$\psi_1^{(-)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{+imc^2 t/\hbar}, \quad \psi_2^{(-)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{+imc^2 t/\hbar}. \quad (18.39)$$

**Spin, Helizität, Drehimpuls und Spin-Bahn-Kopplung:** Die Lösungen (18.38) und (18.39) sind auch Eigenvektoren des Operators

$$\Sigma^3 = \begin{pmatrix} \sigma^3 & 0 \\ 0 & \sigma^3 \end{pmatrix} \quad (18.40)$$

mit

$$\Sigma^3 \psi_1^{(\pm)} = +\psi_1^{(\pm)} \quad \text{und} \quad \Sigma^3 \psi_2^{(\pm)} = -\psi_2^{(\pm)} \quad (18.41)$$

im Ruhesystem des Teilchens. Wir können

$$\frac{\hbar}{2} \vec{\Sigma} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix} \quad (18.42)$$

als Spin-Operator interpretieren und aus

$$\frac{\hbar^2}{4} \vec{\Sigma}^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \quad (18.43)$$

schliessen wir, dass die obigen Lösungen Spin-1/2 Spinoren beschreiben. Offensichtlich kommutiert dieser Spinoperator mit dem Hamilton-Operator des Ruhesystems  $\hat{H}_r = \beta mc^2$ .

Für endliche Geschwindigkeit,  $\vec{p} \neq 0$ , vertauscht der Spin-Operator nicht mehr mit dem Dirac-Hamilton-Operator und der Spin ist im allgemeinen keine Erhaltungsgrösse (Quantenzahl) mehr.

$$[\hat{H}_D, \vec{\Sigma}] \neq 0 \quad \text{mit} \quad \hat{H}_D = c \vec{\alpha} \cdot \hat{\vec{p}} + \beta mc^2 \quad (18.44)$$

Die Helizität, d.h. die Spinkomponente parallel zu Impuls ( $\vec{\Sigma} \parallel \vec{p}$ ) bleibt erhalten. Der entsprechende Operator ist definiert als

$$\hat{h}(\vec{p}) = \begin{pmatrix} \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{|\vec{p}|} & 0 \\ 0 & \frac{\vec{\sigma} \cdot \vec{p}}{|\vec{p}|} \end{pmatrix} \Rightarrow [\hat{H}_D, \hat{h}(\vec{p})] = 0 \quad (18.45)$$

Wir suchen eine weitere Erhaltungsgrösse, die mit dem Spin zusammenhängt. Betrachte den Kommutator

$$[\widehat{H}_D, \Sigma_x] = 2ic(\alpha_y \widehat{p}_z - \alpha_z \widehat{p}_y), \quad (18.46)$$

den wir mit dem Kommutator des Drehimpulses vergleichen wollen ( $\widehat{\vec{L}} = \widehat{\vec{x}} \times \widehat{\vec{p}}$ ):

$$[\widehat{H}_D, \widehat{L}_x] = [c\vec{\alpha} \cdot \widehat{\vec{p}} + \beta mc^2, \widehat{y} \widehat{p}_z - \widehat{z} \widehat{p}_y] = i\hbar c(\alpha_z \widehat{p}_y - \alpha_y \widehat{p}_z). \quad (18.47)$$

Wenn wir daher (18.46) mit  $\hbar/2$  multiplizieren und zu (18.47) addieren finden wir einen kommutierenden Operator:

$$[\widehat{H}_D, \widehat{\vec{L}} + \frac{\hbar}{2} \vec{\Sigma}] = 0 \quad \Rightarrow \quad \widehat{\vec{J}} = \widehat{\vec{L}} + \widehat{\vec{S}} = \widehat{\vec{L}} + \frac{\hbar}{2} \vec{\Sigma} \quad \text{Gesamtdrehimpuls.} \quad (18.48)$$

Das bedeutet, dass der Gesamtdrehimpuls  $\widehat{\vec{J}}$  eine Erhaltungsgrösse ist, während sowohl Spin als auch Drehimpuls unabhängig nicht mehr erhalten sind, ausser im Grenzfall  $\vec{p} \rightarrow 0$ . Dies ist der Effekt der Spin-Bahn-Kopplung, die wir früher als relativistische Korrektur von Hand in unsere Theorien eingebaut haben. Die Spin-Bahn-Kopplung ist jetzt natürlich in der Dirac-Theorie enthalten.

Nun wenden wir uns den ebenen Wellen bei endlichem Impuls zu. Wir spalten den Vektor  $\psi$  in zwei Unterspinoren auf, so dass die Dirac-Gleichung die Form

$$\widehat{p}^0 \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} mc & \vec{\sigma} \cdot \widehat{\vec{p}} \\ \vec{\sigma} \cdot \widehat{\vec{p}} & -mc \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (18.49)$$

annimmt. Diese Gleichung kann einfach durch Eliminierung einer der beiden Spinoren gelöst werden:

$$\chi = \frac{\vec{\sigma} \cdot \widehat{\vec{p}}}{\widehat{p}^0 + mc} \phi \quad \Rightarrow \quad \widehat{p}^0 \phi = \left\{ mc + \frac{(\vec{\sigma} \cdot \widehat{\vec{p}})^2}{\widehat{p}^0 + mc} \right\} \phi \quad (18.50)$$

Zusammen mit den Beziehungen

$$(\vec{\sigma} \cdot \widehat{\vec{p}})^2 = \widehat{p}^2, \quad \widehat{p}^0(\widehat{p}^0 + mc) = mc(\widehat{p}^0 + mc) + \widehat{p}^2 \quad \text{und} \quad (\widehat{p}^0)^2 = \widehat{p}^2 + m^2 c^2 \quad (18.51)$$

ergeben sich dann die Lösungen:

*Positive Energie:*

$$\psi_{1\vec{p}}^{(+)} = \sqrt{\frac{E_{\vec{p}} + mc^2}{2mc^2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{p_z c}{E_{\vec{p}} + mc^2} \\ \frac{(p_x + ip_y)c}{E_{\vec{p}} + mc^2} \end{pmatrix} e^{i(\vec{p} \cdot \vec{x} - E_{\vec{p}} t)/\hbar} = \sqrt{\frac{mc^2}{E_{\vec{p}} V}} u^{(1)}(\vec{p}) e^{i(\vec{p} \cdot \vec{x} - E_{\vec{p}} t)/\hbar} \quad (18.52)$$

$$\psi_{2\vec{p}}^{(+)} = \sqrt{\frac{E_{\vec{p}} + mc^2}{2mc^2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{(p_x - ip_y)c}{E_{\vec{p}} + mc^2} \\ \frac{-p_z c}{E_{\vec{p}} + mc^2} \end{pmatrix} e^{i(\vec{p} \cdot \vec{x} - E_{\vec{p}} t)/\hbar} = \sqrt{\frac{mc^2}{E_{\vec{p}} V}} u^{(2)}(\vec{p}) e^{i(\vec{p} \cdot \vec{x} - E_{\vec{p}} t)/\hbar}$$



Negative Energie:

$$\psi_{1\vec{p}}^{(-)} = \sqrt{\frac{E_{\vec{p}} + mc^2}{2mc^2}} \begin{pmatrix} \frac{p_z c}{E_{\vec{p}} + mc^2} \\ \frac{(p_x + ip_y)c}{E_{\vec{p}} + mc^2} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-i(\vec{p} \cdot \vec{x} - E_{\vec{p}} t)/\hbar} = \sqrt{\frac{mc^2}{E_{\vec{p}} V}} u^{(3)}(\vec{p}) e^{-i(\vec{p} \cdot \vec{x} - E_{\vec{p}} t)/\hbar} \quad (18.53)$$

$$\psi_{2\vec{p}}^{(-)} = \sqrt{\frac{E_{\vec{p}} + mc^2}{2mc^2}} \begin{pmatrix} \frac{(p_x - ip_y)c}{E_{\vec{p}} + mc^2} \\ \frac{-p_z c}{E_{\vec{p}} + mc^2} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{-i(\vec{p} \cdot \vec{x} - E_{\vec{p}} t)/\hbar} = \sqrt{\frac{mc^2}{E_{\vec{p}} V}} u^{(4)}(\vec{p}) e^{-i(\vec{p} \cdot \vec{x} - E_{\vec{p}} t)/\hbar}$$

mit  $E_{\vec{p}} = \sqrt{\vec{p}^2 c^2 + m^2 c^4}$ .

Diese Zustände sind orthogonal und ihre Norm

$$\psi_{i\vec{p}}^{(\pm)\dagger} \psi_{j\vec{p}}^{(\pm)} = \frac{E_{\vec{p}}}{mc^2} \delta_{ij} \quad E_{\vec{p}} > 0 \quad (18.54)$$

ist abhängig vom Bezugssystem, da  $c\rho$  die 0-Komponente eines Vierer-Vektors ist.

Zitterbewegung: Obwohl wir eine positiv-definite Dichte finden, haben wir analog zur Klein-Gordon-Formulierung wieder unvermeidbar Lösungen negativer Energie. Zwar können wir im Falle freier Teilchen genau zwischen Zuständen positiver und negativer Energie unterscheiden. Sobald wir jedoch einen lokalisierten Zustand betrachten, etwa einen gebundenen Zustand, dann ist eine einfache Separierung nicht mehr möglich. Eine allgemeine Wellenfunktion kann nämlich durch Überlagerung ebener Wellen erzeugt werden.

$$\psi(\vec{x}, t) = \sum_{\vec{p}} \sqrt{\frac{mc^2}{E_{\vec{p}} V}} \left\{ \sum_{l=1,2} c_{\vec{p}l} u^{(l)}(\vec{p}) e^{i(\vec{p} \cdot \vec{x} - E_{\vec{p}} t)/\hbar} + \sum_{l=3,4} c_{\vec{p}l} u^{(l)}(\vec{p}) e^{-i(\vec{p} \cdot \vec{x} - E_{\vec{p}} t)/\hbar} \right\}. \quad (18.55)$$

Betrachten wir nun einen Zustand, der zur Zeit  $t = 0$  durch die Wellenfunktion

$$\psi(\vec{x}, 0) = \begin{pmatrix} \phi(\vec{x}) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (18.56)$$

gegeben sei. Durch die Fouriertransformation finden wir die Koeffizienten in der Entwicklung (18.55) mit der Bedingung,

$$c_{-\vec{p}3} = -\frac{p_z c}{E_{\vec{p}} + mc^2} c_{\vec{p}1} \quad \text{und} \quad c_{-\vec{p}4} = -\frac{(p_x - ip_y)c}{E_{\vec{p}} + mc^2} c_{\vec{p}1}. \quad (18.57)$$

Wegen der Heisenberg-Unschärferelation  $\Delta x \Delta p_x \sim \hbar$  gilt, dass die Koeffizienten  $c_{-\vec{p}3}$  und  $c_{-\vec{p}4}$  vergleichbar mit  $c_{\vec{p}1}$  werden, wenn das Teilchen auf einer Längenskala  $\Delta x \leq \hbar/mc = \lambda_C$  (Compton-Wellenlänge) lokalisiert ist. Der Zustand eines Elektrons, das auf engem Raum eingeschlossen wird, enthält sowohl Komponenten positiver als auch negativer Energie, analog zum Problem des Klein'schen Paradoxes.

Betrachten wir nun den Operator der Geschwindigkeit. Dieser ergibt sich aus der Bewegungsgleichung des Ortsoperators:

$$\hat{v}^j = \frac{d}{dt} \hat{x}^j = \frac{\hbar}{i} [\hat{H}_D, \hat{x}^j] = c\alpha_j \quad (18.58)$$

Interessanterweise ist die Geschwindigkeit keine Erhaltungsgrösse, auch wenn der Impuls erhalten ist, denn  $[\hat{H}_D, \alpha_\mu] \neq 0$ . Unter Verwendung von (18.55) berechnen wir den Erwartungswert der Geschwindigkeit:

$$\begin{aligned}
\langle v^j(t) \rangle &= \int d^3r \psi(\vec{x}, t)^\dagger \hat{v}^j \psi(\vec{x}, t) \\
&= \sum_{\vec{p}} \frac{p^j c^2}{E_{\vec{p}}} \left\{ \sum_{l=1,2} |c_{\vec{p}l}|^2 - \sum_{l=3,4} |c_{\vec{p}l}|^2 \right\} \\
&\quad + \sum_{\vec{p}} \sum_{r=1,2} \sum_{r'=3,4} \frac{mc^2}{E_{\vec{p}}} \left[ c_{\vec{p}r'}^* c_{\vec{p}r} u^{(r')}(\vec{p})^\dagger c \alpha_j u^{(r)}(\vec{p}) e^{-2iE_{\vec{p}}t/\hbar} \right. \\
&\quad \left. + c_{\vec{p}r'} c_{\vec{p}r}^* u^{(r)}(\vec{p})^\dagger c \alpha_j u^{(r')}(\vec{p}) e^{2iE_{\vec{p}}t/\hbar} \right].
\end{aligned} \tag{18.59}$$

Die ersten beiden Terme zeigen an, dass die Komponenten positiver und negativer Energie entgegengesetzte Geschwindigkeit haben. Die nachfolgenden Mischterme weisen schnelle Oszillationen mit der Frequenz  $\sim 2mc^2/\hbar$  auf. Dies wird *Zitterbewegung* genannt und findet sich natürlich auch im Erwartungswert der Ortskoordinate, die sich durch Integration von  $\langle v_\mu(t) \rangle$  nach der Zeit  $t$  ergibt:

$$\begin{aligned}
\langle r_\mu(t) \rangle &= \sum_{\vec{p}} \frac{p_\mu c^2}{E_{\vec{p}}} t \left\{ \sum_{l=1,2} |c_{\vec{p}l}|^2 - \sum_{l=3,4} |c_{\vec{p}l}|^2 \right\} \\
&\quad + \sum_{\vec{p}} \sum_{r=1,2} \sum_{r'=3,4} \frac{i\hbar}{2mc} \left( \frac{mc^2}{E_{\vec{p}}} \right)^2 \left[ c_{\vec{p}r'}^* c_{\vec{p}r} u^{(r')}(\vec{p})^\dagger c \alpha_\mu u^{(r)}(\vec{p}) e^{-2iE_{\vec{p}}t/\hbar} \right. \\
&\quad \left. - c_{\vec{p}r'} c_{\vec{p}r}^* u^{(r)}(\vec{p})^\dagger c \alpha_\mu u^{(r')}(\vec{p}) e^{2iE_{\vec{p}}t/\hbar} \right].
\end{aligned} \tag{18.60}$$

Die Zitterbewegung des Teilchens für ein Wellenpaket ist von der Grössenordnung Compton-Wellenlänge  $\lambda_C = \hbar/mc = 3.9 \times 10^{-11}$  cm. Diese zusätzlich schnelle Bewegung entspricht einer Art Verschmierung des Elektrons. Damit fühlt das Elektron am Punkt  $\vec{x}$  nicht einfach das Potential  $V(\vec{x})$ , sondern eigentlich  $V(\vec{x} + \delta\vec{x})$ . Da  $\delta\vec{x}$  klein ist können wir entwickeln und erhalten

$$V(\vec{x} + \delta\vec{x}) = V(\vec{x}) + \delta\vec{x} \cdot \vec{\nabla} V(\vec{x}) + \frac{1}{2} \delta x_\mu \delta x_\nu \frac{\partial^2 V}{\partial x_\mu \partial x_\nu} + \dots \tag{18.61}$$

Wenn wir dies zeitlich mitteln (die Zitterbewegung geschieht auf einer Zeitskala  $t \geq \hbar/2mc^2 \sim 10^{-21}$  s) und für  $|\overline{\delta x_\mu}| = \hbar/mc$  annehmen (aber  $\overline{\delta x_\mu} = 0$ ), erhalten wir

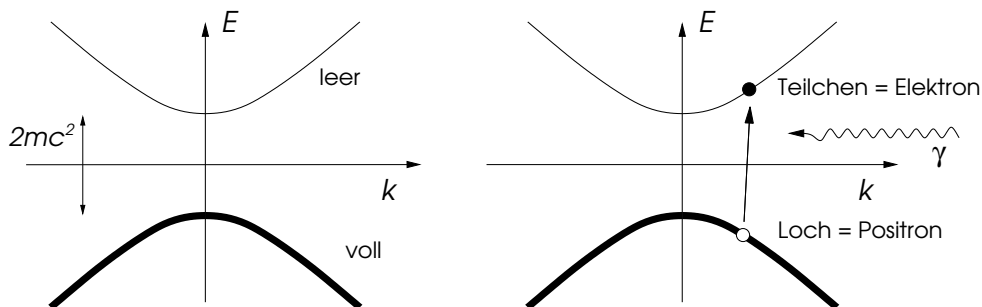
$$\overline{V(\vec{x})} = V(\vec{x}) + \frac{1}{6} \left( \frac{\hbar}{mc} \right)^2 \vec{\nabla}^2 V(\vec{x}) \tag{18.62}$$

Diesen Korrekturterm werden wir später im nicht-relativistischen Grenzfall wieder als Darwin-Term antreffen, wenn auch mit einem leicht unterschiedlichen Vorfaktor.

### 18.3 Der Dirac-See

Wie in der Klein-Gordon-Formulierung (spinlose Bosonen) haben wir hier Elektronenzustände negativer Energie. Dies ergibt insofern ein Problem, als Atome dadurch nicht mehr stabil wären.

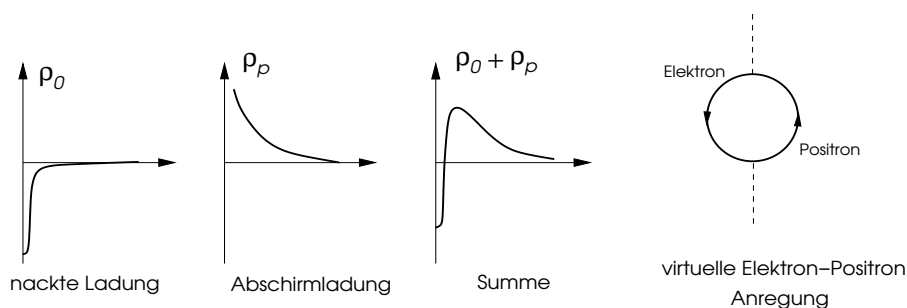
Der nicht-relativistische Grundzustand des Elektrons im Wasserstoff-Atom könnte gemäss der Dirac-Gleichungen durch Strahlungsemission in einen Zustand negativer Energie zerfallen und schliesslich bis zu unendlich tiefen Energien kollabieren. Dirac hat einen eleganten Ausweg aus diesem Dilemma gefunden. Im Dirac-Bild entspricht das Vakuum der Situation, in der alle stationären Zustände der Dirac-Gleichung mit negativer Energie durch Elektronen besetzt sind. Da wegen des Pauli-Prinzip keine weiteren Elektronen in diese negativen Zustände hineinpassen, kann der ursprüngliche Grundzustand des Atom auch nicht in Richtung negativer Energieniveaus zerfallen. Diese Vakuum wird auch Dirac-See genannt, in Analogie zum Fermi-See des nicht-relativistischen Elektronengases.



Dieses Bild hat sehr grosse Ähnlichkeit mit dem Spektrum eines Halbleiters, wo das Valenzband und Leitungsband mit den Zuständen negativer bzw. positiver Energie identifiziert wird. Diese Beschreibung hat weitreichende Folgen, indem nämlich die Möglichkeit besteht, durch Photoabsorption ein Elektron von einem negativen Energiezustand in einen positiven anzuregen. Damit hinterlässt man ein "Loch" im Dirac-See und gewinnt ein Elektron mit positiver Energie. Das Loch entspricht einem Teilchen mit positiver Ladung, da im Dirac-See eine Ladung fehlt. Falls ein Elektron des Impulses  $\vec{p}$  und Spins  $\hbar\langle\Sigma^3\rangle$  entfernt wurde, hat der Dirac-See Impuls  $-\vec{p}$  und  $-\hbar\langle\Sigma^3\rangle$ .

Wir identifizieren dieses Loch als das Antiteilchen zum Elektron, ein sogenanntes *Positron*. Man beachte, dass historisch Dirac das Antiteilchen aus seiner Theorie vorhersagte. Es wurde erst einige Jahre danach tatsächlich im Experiment nachgewiesen (Anderson, 1932). Im Vergleich der beiden Theorien (Klein-Gordon und Dirac) ergeben sich klare Unterschiede. Die Dichte kann in der Klein-Gordon-Formulierung (für spinlose Bosonen) beide Vorzeichen annehmen, so dass die Teilchenzahl veränderlich ist, während die Ladung erhalten bleibt. Damit kann es nicht geschehen, dass aus einem Teilchen ein Antiteilchen entsteht. Dagegen ist die Dichte immer positiv für die Elektronen in der Dirac-Formulierung. Es ist das Pauli-Prinzip, das verhindert, dass sich Elektronen in Positronen verwandeln und umgekehrt.

Vakuum-Polarisation: Die Präsenz des Dirac-Sees bringt neue Aspekte ins Spiel. Betrachten wir zum Beispiel eine statische Punktladung (Elektron, Proton, ... mit  $\rho_0(\vec{x}) = q_0\delta^{(3)}(\vec{x})$ ), dann führt die Ladung zu einer elektrostatischen Polarisierung des Dirac-Sees, d.h. des Vakuums. Da der gefüllte Dirac-See inert ist, bedeutet diese Polarisierung, dass Elektron-Loch-Paare virtuell erzeugt werden (wie in zweiter Ordnung Störungstheorie).



Das Resultat der Vakuum-Polarisation ist die effektive Abschirmung der Punktladung, d.h. um die Ladung formiert sich eine Wolke umgekehrter Polarisationsladung ( $\rho_p(r)$ ), so dass auf Distanzen grösser als  $r_0$  eine reduzierte Ladung beobachtet wird:

$$q = \int d^3r (\rho_0(\vec{x}) + \rho_p(\vec{x})) \quad (18.63)$$

Diese reduzierte Ladung entspricht der von uns gemessenen Ladung. Deshalb ist die Ladung  $\pm e$  des Elektrons oder Protons nur eine effektive Ladung. Die wahre (oder nackte) Ladung  $q_0$  kommt erst zum Vorschein, wenn wir uns sehr nahe bei der Ladung befinden. Obwohl die Länge  $r_0$  sehr kurz ist ( $\sim$  Compton-Wellenlänge), kann man den Abschirmeffekt experimentell beobachten. Die Energieniveaus der s-Elektronenzustände in einem Atom sind etwas niedriger als erwartet, da diese Elektronen beliebig nahe an den Kern herankommen und so von der positiveren Ladung noch mehr angezogen werden. Zustände höheren Drehimpulses sind wegen der Zentrifugalkraft weiter entfernt vom Kern und sehen nur die abgeschirmte Ladung. Man beachte, dass ähnliche Abschirmphänomene für Ladungen durch Elektron-Loch-Polarisation des Fermi-Sees auch in Metallen vorkommen.

## 18.4 Symmetrien und Erhaltungssätze

Wir haben uns im Zusammenhang mit Symmetrien schon früher mit der allgemeinen Lorentz-Kovarianz des Dirac-Hamilton-Operators beschäftigt. Ferner haben wir gesehen, dass der Gesamtdrehimpuls,

$$\widehat{\vec{J}} = \widehat{\vec{L}} + \frac{\hbar}{2} \vec{\Sigma} , \quad (18.64)$$

eine Erhaltungsgrösse ist und daher mit  $\widehat{H}_D$  kommutiert. Rotationen müssen deshalb sowohl orbitalen Drehimpuls als auch Spin einschliessen, um die Dirac-Gleichungen forminvariant zu lassen. Der erzeugende Operator der Rotation ist also  $\widehat{\vec{J}}$  mit

$$\widehat{U}(\vec{\theta}) = e^{i\vec{\theta} \cdot \widehat{\vec{J}}} . \quad (18.65)$$

Nun diskutieren noch wir eine Reihe weiterer Transformationen.

Parität: Die Parität, definiert durch  $t' = t$  und  $\vec{x}' = -\vec{x}$ , entspricht

$$a^\nu{}_\mu = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = g^{\mu\nu} \quad \text{mit} \quad x'^\nu = a^\nu{}_\mu x^\mu . \quad (18.66)$$

Zunächst betrachten wir die Invarianz der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \quad \Rightarrow \quad \rho' = \rho \quad \text{und} \quad \vec{j}' = -\vec{j} . \quad (18.67)$$

Dies bedeutet, dass  $A'_0 = A_0$  und  $\vec{A}' = -\vec{A}$ , denn das Vierer-Vektorpotential geht als Produkt  $\rho A_0 + \vec{j} \cdot \vec{A}$  ( $= \rho' A'_0 + \vec{j}' \cdot \vec{A}'$ ) in den Hamilton-Operator ein. Die entsprechende Transformation der Wellenfunktion  $\psi'(\vec{x}', t') = S_P \psi(\vec{x}, t)$  ergibt sich durch Vergleich der Dirac-Gleichungen, i.e.

$$\left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \widehat{H}(\vec{x}, A^\mu) \right] \psi(\vec{x}, t) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad S_P \left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} - \widehat{H}(\vec{x}', A^{\mu'}) \right] \underbrace{S_P^{-1} \psi(\vec{x}, t)}_{\psi'(\vec{x}', t')} = 0 \quad (18.68)$$

so dass

$$\left\{ \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - eA_0 \right) - \vec{\alpha} \cdot \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) - mc\beta \right\} \psi(\vec{x}, t) = 0 \quad (18.69)$$

in

$$S_P \left\{ \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} - eA'_0 \right) + \vec{\alpha} \cdot \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}' - \frac{e}{c} \vec{A}' \right) - mc\beta \right\} S_P^{-1} \psi'(\vec{x}', t') = 0 \quad (18.70)$$

transformiert wird, woraus die Bedingung für die Forminvarianz folgt:

$$\vec{\alpha} \rightarrow -\vec{\alpha}; \quad \beta \rightarrow \beta \quad (18.71)$$

Damit ist

$$S_P = \eta\gamma_0 \quad \text{und} \quad S_P^{-1} = \gamma_0/\eta, \quad (18.72)$$

wobei  $\gamma_0 = \beta$  und (18.5) verwendet wird. Wenn wir zusätzlich verlangen, dass die Dichte  $\psi^\dagger \psi$  invariant bleibt, muss gelten  $|\eta|^2 = 1$  oder  $\eta = e^{i\phi}$ , wobei wir  $\phi = 0$  wählen dürfen. Als ein Beispiel betrachten wir die Wirkung der Parität auf den Geschwindigkeitsoperator  $c\vec{\alpha}$ :

$$S_P(c\vec{\alpha})S_P^{-1} = c\gamma_0\vec{\alpha}\gamma_0 = c\beta\vec{\alpha}\beta = -c\vec{\alpha}, \quad (18.73)$$

d.h. die Geschwindigkeit wird umgedreht. Für das Skalar- und Vektor-Potential folgt aus (18.70) natürlich  $A'_0 = A_0$  und  $\vec{A}' = -\vec{A}$ .

*Zeitumkehr:* Die Zeitumkehr entspricht  $t' = -t$  und  $\vec{x}' = \vec{x}$ . Aus der Invarianz der Kontinuitätsgleichung schliessen wir analog zur Paritätstransformation, dass  $A'_0 = A_0$  und  $\vec{A}' = -\vec{A}$ . Die zeitumgekehrte Form der Dirac-Gleichung (18.69) ist

$$S_T \left\{ \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial t'} - eA'_0 \right) - \vec{\alpha} \cdot \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}' + \frac{e}{c} \vec{A}' \right) - mc\beta \right\} S_T^{-1} \psi' = 0, \quad (18.74)$$

woraus man schliesst, dass

$$i \rightarrow -i; \quad \vec{\alpha} \rightarrow -\vec{\alpha}; \quad \beta \rightarrow \beta \quad (18.75)$$

Damit können wir in gleicher Art wie vorhin die Transformation  $\psi'(\vec{x}', t') = S_T \psi(\vec{x}, t)$  bestimmen:

$$S_T = i\gamma^1\gamma^3\hat{K} = -i\alpha^1\alpha^3\hat{K} = - \begin{pmatrix} \sigma^2 & 0 \\ 0 & \sigma^2 \end{pmatrix} \hat{K}, \quad (18.76)$$

wobei  $\hat{K}$  wie in Kapitel 6 der "Konjugiert-komplex"-Operator ist:  $\hat{K}i\hat{K}^{-1} = -i$ .

Zunächst wollen wir die Wirkung von  $S_T$  an einem Beispielszustand testen:

$$\psi = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-imc^2t/\hbar} \rightarrow \psi'(\vec{x}, t') = S_T \psi(\vec{x}, t) = -i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-imc^2t'/\hbar}. \quad (18.77)$$

Das Teilchen bleibt ein Teilchen, aber sein Spin wird umgedreht. Als weiteres Beispiel betrachten wir die Stromdichte  $\vec{j} = c\psi^\dagger \vec{\alpha} \psi$ :

$$\vec{j}' = c\psi^\dagger S_T^{-1} \vec{\alpha} S_T \psi = -c\psi^\dagger \vec{\alpha} \psi = -\vec{j} \quad (18.78)$$

*Ladungskonjugation:* Für die Dirac-Gleichung gibt es noch eine weitere Symmetrie, nämlich diejenige, die zwischen Zuständen positiver und negativer Energie besteht. Einerseits können wir

die Dirac-Gleichung für Elektronen aufstellen, die eine negative Ladung haben und deren Antiteilchen (Positronen) negative Energie haben (siehe (18.69)). Wir können aber genauso gut die Gleichungen vom Gesichtspunkt des Positrons aufstellen mit positiver Ladung und Antiteilchen (Elektronen) mit negativer Energie. Diese zueinander konjugierten Gleichungen lauten

$$\left\{ \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial x^\mu} - \frac{e}{c} A_\mu \right) \gamma^\mu - mc \right\} \psi = 0 \quad \Leftrightarrow \quad S_c \left\{ \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial x^{\mu'}} + \frac{e}{c} A'_\mu \right) \gamma^\mu - mc \right\} S_c^{-1} \psi_c = 0. \quad (18.79)$$

Dabei stellt die Wellenfunktion  $\psi_c$  den zu  $\psi$  ladungskonjugierten Zustand dar. Für die Forminvarianz ist erforderlich, dass

$$i \rightarrow -i; \gamma^\mu \rightarrow -\gamma^\mu. \quad (18.80)$$

Damit finden wir, dass  $\psi_c = S_c \psi$  mit

$$S_c = i\gamma^2 \hat{K}. \quad (18.81)$$

Wir wenden diese Transformation wiederum auf den Zustand an

$$\psi = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-imc^2 t/\hbar} \quad \rightarrow \quad \psi_c(\vec{x}, t) = S_c \psi(\vec{x}, t) = i \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{imc^2 t/\hbar}. \quad (18.82)$$

Dies führt auf ein Antiteilchen mit umgekehrtem Spin. Wir können die Ladungskonjugation auch auf den Viererstrom anwenden:  $j^\mu \rightarrow -j^\mu$ , was der Umkehrung des Vorzeichens der Ladung entspricht ( $j^\mu = c\bar{\psi}\gamma^\mu\psi$ ).

## 18.5 Nicht-relativistischer Grenzfall

Wir betrachten nun den Grenzfall von  $v \ll c$ . Zu diesem Zweck schreiben wir die Dirac-Gleichung in einer modifizierten Spinorform, indem wir den Vierer-Spinor in zwei Zweier-Spinoren aufspalten:

$$\begin{aligned} \psi &= \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} \\ \Rightarrow \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} &= \left\{ c \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sigma_0 & 0 \\ 0 & -\sigma_0 \end{pmatrix} mc^2 + eA_0 \right\} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (18.83)$$

und in Komponenten

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = c \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \chi + (mc^2 + eA_0) \varphi \quad (18.84)$$

$$i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} = c \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \varphi - (mc^2 - eA_0) \chi \quad (18.85)$$

Wir gehen von (18.85) aus mit dem Ruhesystemansatz  $\chi \sim e^{-imc^2 t/\hbar}$  aus, woraus in erster Ordnung folgt

$$mc^2 \chi \approx c \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \varphi - mc^2 \chi \quad \Rightarrow \quad \chi \approx \frac{1}{2mc} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \varphi \sim \frac{v}{c} \varphi. \quad (18.86)$$

Dies nun eingesetzt in (18.84) liefert

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left[ \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \right]^2 \varphi + (mc^2 + eA_0) \varphi \quad (18.87)$$

Wir verwenden nun die Identität  $(\vec{a} \cdot \vec{\sigma})(\vec{b} \cdot \vec{\sigma}) = \vec{a} \cdot \vec{b} + i\sigma \cdot (\vec{a} \times \vec{b})$ , so dass

$$\left[ \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \right]^2 \varphi = \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 \varphi - \frac{e\hbar}{c} \vec{\sigma} \cdot \underbrace{(\vec{\nabla} \times \vec{A} + \vec{A} \times \vec{\nabla})}_{=\vec{H}} \varphi, \quad (18.88)$$

wobei  $\vec{H} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$  das Magnetfeld ist. Damit erhalten wir in erster Ordnung von  $v/c$ ,

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 \varphi - \underbrace{\frac{e\hbar}{2mc}}_{g\mu_B \vec{S}} \cdot \vec{H} \varphi + (mc^2 + eA_0) \varphi. \quad (18.89)$$

Hier finden wir direkt die Kopplung des Magnetfeldes an das magnetische Moment des Spins, so dass unsere Interpretation des Spinors als Spinkomponenten nachträglich gerechtfertigt wird. Es ist ein Triumph der Dirac-Theorie, den gyromagnetischen Faktor  $g = 2$  richtig zu finden. Nun gehen wir eine Ordnung höher in (18.86):

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{1}{2mc} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \varphi - \frac{1}{2mc^2} \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - mc^2 - eA_0 \right) \chi \\ &\approx \frac{1}{2mc} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \varphi - \frac{1}{4m^2c^3} \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - mc^2 - eA_0 \right) \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \varphi + \mathcal{O} \left( \frac{v^3}{c^3} \right), \end{aligned} \quad (18.90)$$

wobei die zweite Zeile durch iteratives Einsetzen erhalten wird. Wir bearbeiten nun die zweite Korrektur, indem wir diese in (18.84) einsetzen:

$$\begin{aligned} &-\frac{1}{4m^2c^3} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - mc^2 - eA_0 \right) \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \varphi \\ &= -\frac{1}{4m^2c^3} \left[ \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \right]^2 \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - mc^2 - eA_0 \right) \varphi - \frac{ie\hbar}{4m^2c^2} \left[ \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \cdot \vec{\sigma} \right] (\vec{E} \cdot \sigma) \varphi, \end{aligned} \quad (18.91)$$

wobei wir das elektrische Feld  $\vec{E} = -\vec{\nabla} A_0 - \frac{1}{c} \partial \vec{A} / \partial t$  eingeführt haben. Aus der Näherung

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - mc^2 - eA_0 \right) \varphi = \frac{\hat{p}^2}{2m} \varphi + \mathcal{O} \left( \frac{v}{c} \right) \quad (18.92)$$

erhalten wir schliesslich den Korrekturterm

$$-\left[ \frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2} + \underbrace{\frac{e\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \hat{p})}_{\text{Spin-Bahn-Kopplung}} + \underbrace{\frac{ie\hbar}{4m^2c^2} \hat{p} \cdot \vec{E}}_{\text{nicht-Hermitesch}} \right] \varphi, \quad (18.93)$$

der die *Spin-Bahn-Kopplung* einschliesst, die wir schon früher als relativistische Korrektur gesehen hatten, und einen nicht-hermiteschen Term erzeugt, den wir jedoch bald wieder los sein werden.

In dieser Ordnung der Entwicklung wird auch die Korrektur für die Normierung der Wellenfunktion wichtig, d.h.:

$$1 = \int d^3r \psi^\dagger \psi = \int d^3r (\varphi^\dagger \varphi + \chi^\dagger \chi) = \int d^3r \varphi^\dagger \left[ 1 + \frac{\widehat{\vec{p}}^2}{4m^2c^2} \right] \varphi + \mathcal{O}\left(\frac{v^3}{c^3}\right). \quad (18.94)$$

Daher sollten wir mit der Wellenfunktion

$$\Psi(\vec{x}, t) = \left( 1 + \frac{\widehat{\vec{p}}^2}{8m^2c^2} \right) \varphi(\vec{x}, t) \quad (18.95)$$

arbeiten. Wenn wir die Gleichung

$$\begin{aligned} & \left\{ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - mc^2 - \frac{(\widehat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A})^2}{2m} + \frac{\widehat{\vec{p}}^4}{8m^2c^2} \right\} \varphi \\ & = - \left\{ \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma} \cdot \vec{H} + \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \widehat{\vec{p}}) + eA_0 - \frac{ie\hbar}{4m^2c^2} \widehat{\vec{p}} \cdot \vec{E} \right\} \varphi \end{aligned} \quad (18.96)$$

mit  $1 + \widehat{\vec{p}}^2/8m^2c^2$  von links her multiplizieren, erhalten wir unter Verwendung von

$$[\widehat{\vec{p}}^2, eA_0] - 2ie\hbar \widehat{\vec{p}} \cdot \vec{E} = \hbar^2 e \vec{\nabla}^2 A_0 \quad (18.97)$$

die nicht-relativistische Näherung zweiter Ordnung (alle Terme von höherer Ordnung werden vernachlässigt):

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} & = \left\{ mc^2 + \frac{1}{2m} \left( \widehat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - \frac{\widehat{\vec{p}}^4}{8m^3c^2} \right\} \Psi - \left\{ \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma} \cdot \vec{H} + \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \widehat{\vec{p}}) \right\} \Psi \\ & + \left\{ eA_0 + \frac{\hbar^2 e}{8m^2c^2} \vec{\nabla}^2 A_0 \right\} \Psi \end{aligned} \quad (18.98)$$

Diese Näherung beinhaltet in der zweiten Klammer auf der rechten Seite die Kopplung des Spins an das Magnetfeld sowie die Spin-Bahn-Kopplung. Die dritte Klammer schliesst den Darwin-Term als Korrektur zum Potential ein, eine Korrektur der Zitterbewegung, wie wir ihn schon näherungsweise in (18.62) gesehen haben. Der Darwin-Term kann auch als eine Konsequenz der Vakuumpolarisation, die wir oben kurz diskutiert haben, verstanden werden. Offensichtlich ist die Längenskala, die sich aus dem Vorfaktor ablesen lässt, die Compton-Wellenlänge  $\lambda_C = \hbar/mc$ .

## 18.6 Wasserstoff-Atom

In Atomen ist der Darwin-Term wichtig für die s-Zustände, denn wir sehen, dass für das Kern-Coulomb-Potential gilt

$$\vec{\nabla}^2 A_0 = \vec{\nabla}^2 \frac{Ze}{|\vec{x}|} = -4\pi Ze \delta(\vec{x}), \quad (18.99)$$

d.h. dieser Term ist nur aktiv genau auf dem Kern. Wir sprechen von einer "Kontakt-Wechselwirkung". Andererseits sehen wir, dass der Spin-Bahn-Kopplungsterm, der im Atom die Form erhält,

$$-\frac{e\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \widehat{\vec{p}}) = -\frac{\hbar e}{4m^2c^2} \left( -\frac{1}{r} \frac{dA_0}{dr} \right) \vec{\sigma} \cdot (\widehat{\vec{x}} \times \widehat{\vec{p}}) = \frac{e}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dA_0}{dr} \widehat{\vec{S}} \cdot \widehat{\vec{L}}, \quad (18.100)$$



nur bei endlichem orbitalem Drehimpuls einen Beitrag gibt. Im Atom gilt  $A_0 = Ze/|\vec{x}|$ . Wir können die relativistischen Korrekturen als Störung betrachten und für das Wasserstoff-Atom die Korrektur zur Energie in erster Ordnung Rayleigh-Schrödinger-Theorie betrachten. Nach einiger Rechnung findet man

$$E = mc^2 \left[ 1 - \frac{\alpha^2}{2n^2} - \frac{\alpha^4}{2n^3} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) + \mathcal{O}(\alpha^6) \right] \quad (18.101)$$

mit  $\alpha = e^2/\hbar c$  und  $j$  die Quantenzahl des Gesamtimpulses.<sup>2</sup> Die Korrekturen entsprechen der Feinstruktur des Atomspektrums. Wir finden, dass das Spektrum nicht mehr nur von der Hauptquantenzahl  $n$  abhängt, sondern auch vom Drehimpuls  $j$ . Damit werden gewisse Entartungen des nicht-relativistischen Spektrums aufgehoben. Im nicht-relativistischen Fall sind die Zustände  $2S_{\frac{1}{2}}$ ,  $2P_{\frac{1}{2}}$  und  $2P_{\frac{3}{2}}$  entartet (Notation:  $nL_j$ ). Die relativistische Korrektur der Dirac-Gleichung spaltet die Entartung auf:

$$(2S_{\frac{1}{2}}, 2P_{\frac{1}{2}}) \text{ entartet, } 2P_{\frac{3}{2}} \text{ um } \sim 10^{-4} eV \text{ höher} \quad (18.102)$$

Auch die verbliebene Entartung zwischen  $2S_{\frac{1}{2}}$  und  $2P_{\frac{1}{2}}$  wird noch aufgespalten durch sogenannte Strahlungskorrekturen wie dem Lamb-Shift<sup>3</sup>.

Ein einfaches Bild des *Lamb-Shifts* ergibt sich, wenn wir von der Konstruktion des Darwin-Terms ausgehen, wie wir sie in (18.61) eingeführt haben.

$$\Delta E = \frac{1}{6} \langle (\delta r)^2 \rangle \langle \Psi | \vec{\nabla}^2 \frac{Ze^2}{|\vec{x}|} | \Psi \rangle = \frac{2\pi e^2}{3} \langle (\delta r)^2 \rangle |\Psi(\vec{x} = 0)|^2 \quad (18.105)$$

Nun betrachten wir eine weitere Ursache für die Fluktuation der Elektronenposition neben der Zitterbewegung oder Elektron-Loch-Polarisation. Diese kommt von der Nullpunktsfluktuation des elektromagnetischen Feldes, ist also eine Strahlungskorrektur. Das Elektron wird durch das fluktuierende Feld in eine ungerichtete Bewegung versetzt, so dass der Mittelwert  $\langle (\delta r)^2 \rangle$  endlich ist. Um ihn abzuschätzen, gehen wir zunächst von der klassischen Bewegung des Elektrons aus, welche durch die Gleichung

$$\frac{d^2 \delta \vec{x}}{dt^2} = \frac{e}{m} \vec{E} \quad \Rightarrow \quad \delta \vec{x}_\omega = -\frac{e \vec{E}_\omega}{m\omega^2} \quad (18.106)$$

beschrieben wird, wobei wir die zeitliche Fouriertransformation ausgeführt haben.

$$\delta \vec{x}(t) = \int d\omega \delta \vec{x}_\omega e^{-i\omega t} \quad (18.107)$$

<sup>2</sup>Das Wasserstoff-Atom kann auch für die Dirac-Formulierung exakt gelöst werden. Wir verweisen hier auf die Literatur, z.B. Bjorken und Drell, Relativistische Quantenmechanik I.

<sup>3</sup>Die Entartung von  $2S_{\frac{1}{2}}$  und  $2P_{\frac{1}{2}}$  erscheint erstaunlich in Anbetracht der Tatsache, dass es die beiden Korrekturen, den Darwin-Term und die Spin-Bahn-Kopplung, gibt, wobei der erste für den Zustand  $2S_{\frac{1}{2}}$  und der zweite für den Zustand  $2P_{\frac{1}{2}}$  einen Beitrag liefert. Der Nachweis, dass die beiden Terme tatsächlich die gleichen Korrekturen ergeben, bedarf einer längeren Rechnung, die wir hier nicht nachvollziehen wollen (siehe z.B. C. Cohen-Tannoudji, Bernard Diu et Franck Laloë, *Mechanique Quantique*). Eine einfache Abschätzung soll uns aber etwas Vertrauen in das Resultat geben. Zunächst der Darwin-Term für  $2S_{\frac{1}{2}}$ :

$$\Delta E_D = \frac{\pi \hbar^2 Z e^2}{2m^2 c^2} |\psi_{2S}(0)|^2 \sim \frac{\pi \hbar^2 Z e^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{a^3} \sim mc^2 Z^2 \alpha^4, \quad (18.103)$$

wobei wir verwendet haben, dass der Atomradius  $a$  wie  $a \sim a_0 Z^{-1/3}$  (Thomas-Fermi) skaliert. Die Spin-Bahn-Kopplung für  $2P_{\frac{1}{2}}$  ergibt eine Energiekorrektur

$$\Delta E_{SB} \sim \frac{Ze^2}{2m^2 c^2} \frac{1}{a^3} \sim mc^2 Z^2 \alpha^4 \quad (18.104)$$

wobei wir verwendet haben, dass  $\langle \widehat{S} \cdot \widehat{L} \rangle \sim \hbar^2$ . Offensichtlich sind beide Korrekturen "gleich". Verglichen mit der wesentlichen Energieskala des Atoms  $E_0 \sim mc^2 Z^2 \alpha^2$  sind diese Korrekturen um  $\alpha^2$  kleiner.

Die Mittelung der quadratischen Amplitude ergibt dann

$$\langle (\delta r_\omega)^2 \rangle = \frac{e^2}{m^2 \omega^4} \langle (\vec{E}_\omega)^2 \rangle \quad \Rightarrow \quad \langle (\delta r)^2 \rangle = \frac{e^2}{m^2} \int d\omega \frac{\langle (\vec{E}_\omega)^2 \rangle}{\omega^4}. \quad (18.108)$$

Beachte, dass  $\langle \delta \vec{x} \rangle = 0$ . Nun können wir  $\langle (\vec{E}_\omega)^2 \rangle$  durch die Feldenergie des Vakuums abschätzen:

$$\frac{1}{8\pi} \int d^3r (\vec{E}^2 + \vec{B}^2) = \frac{1}{4\pi} \int d^3r \vec{E}^2 = 2 \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar\omega}{2}, \quad (18.109)$$

wobei der Faktor 2 im letzten Ausdruck von den beiden Polarisationsrichtungen des elektrischen Feldes stammt. Das mittlere quadratische Feld ergibt dann

$$\langle \vec{E}^2 \rangle = \frac{1}{V} \int d^3r \vec{E}^2 = \frac{8\pi}{V} \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{8\pi}{(2\pi)^3} \int d^3k \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{2\hbar}{\pi c^3} \int d\omega \omega^3 = \int d\omega \langle \vec{E}_\omega^2 \rangle, \quad (18.110)$$

so dass  $\langle \vec{E}_\omega^2 \rangle = 2\hbar\omega^3/\pi c^3$ . Dies setzen wir nun in (18.108) ein:

$$\langle (\delta r)^2 \rangle = \frac{2e^2\hbar}{\pi m^2 c^3} \int d\omega \frac{1}{\omega} = \frac{2e^2\hbar}{\pi m^2 c^3} \int dk \frac{1}{k}. \quad (18.111)$$

Dies führt auf ein Integral, das sowohl für grosse (ultraviolett) wie für kleine (infrarot) Wellenvektoren divergiert. Wir müssen daher "vernünftige" Grenzen (cut-off) einführen. Natürliche Grenzen im Atom sind

$$\frac{1}{\lambda_C} \geq k \geq \frac{1}{a_0}, \quad (18.112)$$

denn einerseits ist  $a_0$  die maximale Längenskala des Elektrons, andererseits kann das Elektron kleiner Längenskalen als  $\lambda_C$  wegen der Zitterbewegung nicht mehr "auflösen". Daraus ergibt sich

$$\langle (\delta r)^2 \rangle \approx \frac{2\alpha}{\pi} \lambda_C^2 \ln \left( \frac{1}{\alpha} \right), \quad (18.113)$$

( $\lambda_C/a_0 = \alpha$ ). Damit erhalten wir

$$\Delta E_{\text{Lamb}} \approx \frac{4\pi Z e^2}{3} \lambda_C^2 \alpha \ln \left( \frac{1}{\alpha} \right) |\Psi(0)|^2, \quad (18.114)$$

was mit der Wellenfunktion  $|\Psi_{n,l=0}(0)|^2 = 1/(a^3 n^3 \pi) = Z\alpha^3/(\lambda_C^3 n^3 \pi)$  die Energieverschiebung

$$\Delta E_{\text{Lamb},n} = \frac{4\alpha^4}{3\pi n^3} \frac{Z^2 e^2}{\lambda_C} \ln \left( \frac{1}{\alpha} \right) = \frac{4\alpha^5 m c^2 Z^2}{3\pi n^3} \ln \left( \frac{1}{\alpha} \right) \quad (18.115)$$

bewirkt. Der Vergleich mit dem Beitrag des Darwin-Terms ergibt, dass für die  $l=0$ -Zustände

$$\frac{\Delta E_{\text{Lamb},n}}{\Delta E_{\text{Darwin},n}} \approx \frac{2\alpha}{\pi} \ln \left( \frac{1}{\alpha} \right), \quad (18.116)$$

d.h. der Lamb-Shift ist kleiner. Für den  $nS_{\frac{1}{2}}$ -Zustand ist die Korrektur verglichen mit der Atom-Energieskala ( $E_0 = mc^2 Z^2 \alpha^2$ ) einfach abzuschätzen

$$\frac{\Delta E_{\text{Lamb},n}}{E_0} \sim \frac{\alpha^3}{n^3} |\ln \alpha|, \quad (18.117)$$

Die Niveau-Aufspaltung ist daher  $E_{2S_{1/2}} - E_{2P_{1/2}} \approx 5 \times 10^{-6} eV$ .

Hyperfeinstruktur: Im Zuge der Verfeinerung des Wasserstoff-artigen Atom-Spektrums diskutieren wir auch hier kurz die Hyperfeinaufspaltung die durch die Wechselwirkung des Elektron- und Kernspins auftritt. Der Elektronspin koppelt an das magnetische Feld, das vom Protonspin (1/2) verursacht wird. Dieses Feld wird gegeben durch

$$\vec{B}(\vec{x}) = -\frac{\mu_p g_p}{\hbar} \vec{\nabla} \times (\hat{I} \times \vec{\nabla}) \frac{1}{|\vec{x}|}, \quad (18.118)$$

wobei wir das Proton am Ursprung platzieren mit dem Spin  $\vec{I}$  ( $\mu_p$ : Protonmagneton,  $g_p$ : gyromagnetischer Faktor). Der Kopplungsterm für das Elektron lautet dann:

$$\hat{H}_{hf} = \frac{2}{\hbar} \mu_B \hat{S} \cdot \vec{B}(\vec{x}) = -\frac{\mu_B \mu_p g_p}{\hbar^2} \hat{S} \cdot \left\{ \vec{\nabla} \times (\hat{I} \times \vec{\nabla}) \frac{1}{|\vec{x}|} \right\}. \quad (18.119)$$

Die Energiekorrektur ergibt sich aus dem Erwartungswert

$$\langle \hat{H}_{hf} \rangle = -\frac{\mu_B \mu_p g_p}{\hbar^2} \int d^3x |\Psi_{n,l}(\vec{x})|^2 \left[ \langle \hat{S} \cdot \left\{ \vec{\nabla} \times (\hat{I} \times \vec{\nabla}) \right\} \frac{1}{|\vec{x}|} \rangle \right], \quad (18.120)$$

den wir nun für ein  $s$ -Wellenorbital berechnen ( $l = 0$ ), das den grössten Wert aufweist:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}_{hf} \rangle &= -\frac{\mu_B \mu_p g_p}{\hbar^2} \int d^3x |\Psi_{n,l=0}(\vec{x})|^2 \left[ \langle \hat{S} \cdot \hat{I} \rangle \vec{\nabla}^2 - \underbrace{\langle (\hat{S} \cdot \vec{\nabla})(\hat{I} \cdot \vec{\nabla}) \rangle}_{\frac{1}{3} \langle \hat{S} \cdot \hat{I} \rangle \vec{\nabla}^2} \right] \frac{1}{|\vec{x}|} \\ &= -\frac{\mu_B \mu_p g_p}{\hbar^2} \int d^3x |\Psi_{n,l=0}(\vec{x})|^2 \frac{2}{3} \langle \hat{S} \cdot \hat{I} \rangle \underbrace{\vec{\nabla}^2 \frac{1}{|\vec{x}|}}_{=-4\pi\delta(\vec{x})}, \end{aligned} \quad (18.121)$$

wobei die zweite Zeile wegen der Rotationssymmetrie der Zustände folgt. Damit gelangen wir zur Abschätzung:

$$\langle \hat{H}_{hf} \rangle = \frac{8\pi}{3\hbar^2} \mu_B \mu_p g_p \langle \hat{S} \cdot \hat{I} \rangle |\Psi_{n,l=0}(0)|^2 = \frac{2\alpha^4}{3n^3} mc^2 \frac{m}{M} g_p \frac{\langle \hat{S} \cdot \hat{I} \rangle}{\hbar^2} \quad (18.122)$$

mit  $M$  als Protonmasse. Die beiden Spins formen entweder eine Singulett- oder eine Triplett-Konfiguration.

$$\frac{\langle \hat{S} \cdot \hat{I} \rangle}{\hbar^2} = \begin{cases} -\frac{3}{4} & \text{Singulett } S+I=0 \\ \frac{1}{4} & \text{Triplett } S+I=1 \end{cases} \quad (18.123)$$

so dass sich eine Aufspaltung zwischen den beiden Konfiguration ergibt:

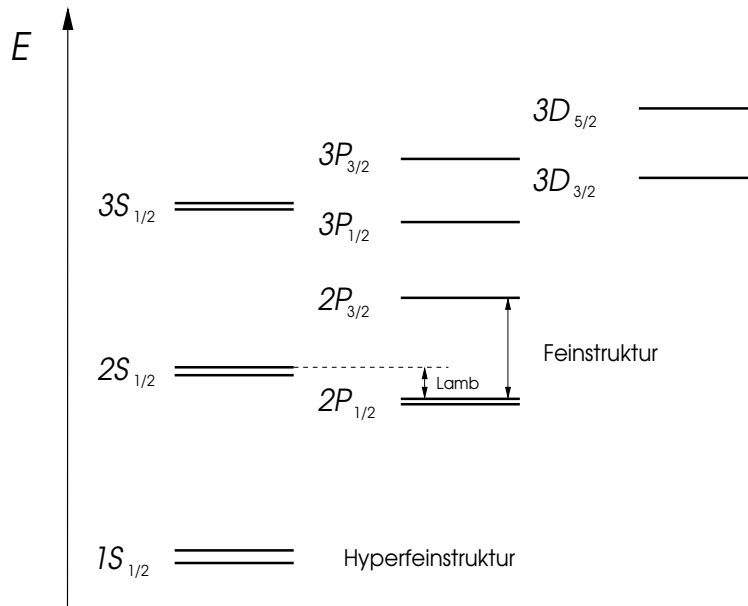
$$\Delta E_{hf,n} = \frac{2\alpha^4}{3n^3} mc^2 \frac{m}{M} g_p. \quad (18.124)$$

Auch diese Korrektur ist vornehmlich für  $s$ -Wellenzustände, da höhere Drehimpulse eine deutlich geringeres Matrixelement aufweisen. Daher wird die Hyperfein-Struktur oft auch als Kontaktwechselwirkung betrachtet. Der Vergleich mit  $E_0$  ergibt

$$\frac{\Delta E_{hf,n}}{E_0} \sim \frac{m}{M} g_p \frac{\alpha^2}{n^3} \quad (18.125)$$

d.h. für  $n = 1$  ist  $\Delta E_{hf,1} \approx 8 \times 10^{-7} eV$ .<sup>4</sup>

Von den drei Kontaktwechselwirkungen sind die Hyperfeinstruktur und der Lamb-Shift, nicht-relativistischer Natur, während der Darwin-Term, auf der Zitterbewegung beruhend, nur relativistisch hergeleitet werden kann. Beachte, dass



## 18.7 Masselose Fermionen - Neutrinos

Schliesslich betrachten wir noch den Fall von Fermionen mit  $m = 0$ . Als Beispiel wird oft das Neutrino angeführt. Es wurde jedoch vor ungefähr zwei Jahren im Kamiokande-Detektor in Japan nachgewiesen, dass Neutrinos sehr wahrscheinlich eine (äusserst kleine) Masse besitzen. Dies soll uns jedoch nicht daran hindern, hier von die Theorie der Neutrinos als masselose Teilchen zu sprechen. Die Dirac-Gleichung liest sich dann als

$$\gamma^\mu \hat{p}_\mu \psi = 0. \quad (18.127)$$

Wir führen hier

$$\gamma^5 = \gamma_5 = i\gamma^0\gamma^1\gamma^2\gamma^3 = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^0 \\ \sigma^0 & 0 \end{pmatrix} \quad (18.128)$$

ein (mit der Eigenschaft  $\{\gamma^5, \gamma^\mu\} = 0$ ) und multiplizieren (18.127) mit  $\gamma^5\gamma^0$  von links. Es zeigt sich, dass

$$\gamma^5\gamma^0\gamma^\mu = \Sigma^\mu \quad \text{für } \mu = 1, 2, 3. \quad (18.129)$$

Damit erhält (18.127) die Form

$$\vec{\Sigma} \cdot \hat{\vec{p}} \psi = \hat{p}^0 \gamma^5 \psi \quad (18.130)$$

<sup>4</sup>Die Hyperfine-Aufspaltungen für die höheren Niveaus sind

$$\begin{aligned} 2S_{1/2} : \quad \Delta E &= \frac{1}{8} \Delta E_{hf,1} \\ 2P_{1/2} : \quad \Delta E &= \frac{1}{24} \Delta E_{hf,1}. \end{aligned} \quad (18.126)$$

Auch der Zustand mit dem orbitalen Drehimpuls  $l = 1$  weist eine Aufspaltung auf. Diese ist aber deutlich schwächer als diejenige der  $s$ -Wellenzustände.

Wir können hier eine ebene Welle für positive und negative Energie einsetzen:

$$\psi(x) = \tilde{\psi}(k)e^{\mp ikx} = \tilde{\psi}(k)e^{\mp i(k^0 x^0 - \vec{k} \cdot \vec{x})} \quad (18.131)$$

und erhalten

$$\vec{\Sigma} \cdot \vec{k} \tilde{\psi}(k) = k^0 \gamma^5 \tilde{\psi}(k). \quad (18.132)$$

Beachte, dass quadrieren der Operation auf beiden Seiten die Energie-Impulsbeziehung  $E = ck^0 = c|\vec{k}|$  liefert (d.h. die Geschwindigkeit des masselosen Teilchens ist die Lichtgeschwindigkeit, unabhängig von seinem Impuls), so dass

$$\vec{\Sigma} \cdot \hat{k} \tilde{\psi}(k) = \pm \gamma^5 \tilde{\psi}(k) \quad (18.133)$$

mit  $\hat{k} = \vec{k}/|\vec{k}|$ . Es gilt, dass  $[\vec{\Sigma} \cdot \hat{k}, \gamma^5] = 0$ . Daher können wir Lösungen finden, die gleichzeitig Eigenfunktionen des *Helizitätsoperators*  $\vec{\Sigma} \cdot \hat{k}$  und des *Chiralitätsoperators*  $\gamma^5$  sind. Mit  $(\gamma^5)^2 = 1$  und  $S\gamma^5 = 0$  folgt, dass die Eigenwerte von  $\gamma^5 \pm 1$  und zweifach entartet sind.

Wir führen nun Lösungen der Form,

$$\psi(x) = \begin{cases} u_{\pm}(k)e^{-ikx} \\ v_{\pm}(k)e^{ikx} \end{cases} \quad (18.134)$$

ein, mit  $k^0 = |\vec{k}| > 0$ . Dabei seien  $u_+$  und  $v_+$  ( $u_-$  und  $v_-$ ) Eigenzustände positiver (negativer) Chiralität. Dies legt die Darstellung

$$u_{\pm}(k) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} a_{\pm}(k) \\ \pm a_{\pm}(k) \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad v_{\pm}(k) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} b_{\pm}(k) \\ \pm b_{\pm}(k) \end{pmatrix} \quad (18.135)$$

nahe. Andererseits ergibt die Dirac-Gleichung

$$a_{\pm}(k) = \pm \vec{\sigma} \cdot \hat{k} a_{\pm}(k), \quad (18.136)$$

was auf

$$a_+(k) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad a_-(k) = \begin{pmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi} \\ \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \quad (18.137)$$

führt, wobei  $\theta$  und  $\phi$  die Polarwinkel von  $\hat{k}$  sind. Diese Lösungen entsprechen auch den ebenen Wellenlösungen (18.52) und (18.2) im Limes  $m \rightarrow 0$ .

*Chirale Darstellung:* Wir können die Dirac-Gleichungen auch umschreiben in einer neuen Darstellung. Dazu definieren wir eine unitäre Transformation im Vierer-Spinorraum:

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 + \gamma^5) \quad (18.138)$$

und erhalten damit

$$\psi_{ch} = U^\dagger \psi = \begin{pmatrix} \psi_{ch,1} \\ \psi_{ch,2} \end{pmatrix}, \quad \gamma_{ch}^j = U^\dagger \gamma^j U = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^j \\ -\sigma^j & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma_{ch}^0 = U^\dagger \gamma^0 U = \begin{pmatrix} 0 & -\sigma^0 \\ -\sigma^0 & 0 \end{pmatrix} \quad (18.139)$$

wobei  $j = 1, 2, 3$ . Die neue Form der Dirac-Gleichung ist dann

$$\begin{aligned} \left( -i \frac{\partial}{\partial x^0} + i \vec{\sigma} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \right) \psi_{ch,2} - \frac{mc}{\hbar} \psi_{ch,1} &= 0 \\ \left( -i \frac{\partial}{\partial x^0} - i \vec{\sigma} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \right) \psi_{ch,1} - \frac{mc}{\hbar} \psi_{ch,2} &= 0 \end{aligned} \quad (18.140)$$

Diese Darstellung nennt man *chiral*. Wenn wir nun zum masselosen Fall übergehen, entkoppeln die beiden Gleichungen (sie werden dann *Weyl-Gleichungen* genannt). Sie sind separat nicht mehr invariant unter Paritätstransformation und haben Lösungen unterschiedlicher Chiralität:

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_{ch,1} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{positive Chiralität} \quad \psi = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{ch,2} \end{pmatrix} \quad \text{negative Chiralität.} \quad (18.141)$$

Die Experimente von Wu und ihren Mitarbeitern (1957) haben gezeigt, dass die Neutrinos nur mit negativer Chiralität vorkommen, d.h. die Parität ist verletzt, und die Neutrinos werden durch den Spinor  $\psi_{ch,2}$  und die entsprechende Weyl-Gleichung beschrieben. Die Lösungen sind

$$\psi_{ch,2}^{(+)}(x) = u(k)e^{-ikx} \quad \text{für Neutrino} \quad \text{und} \quad \psi_{ch,2}^{(-)}(x) = v(k)e^{ikx} \quad \text{für Antineutrino.} \quad (18.142)$$

$u(k)$  und  $v(k)$  sind zweikomponentige Spinoren. Das Neutrino hat positiven Impuls  $\vec{k}$  und negative Helizität. Dagegen hat das Antineutrino negativen Impuls  $-\vec{k}$  und infolgedessen positive Helizität (dasselbe gilt in der Lochinterpretation). Die Helizität bleibt erhalten, unabhängig vom Inertialsystem. Wenn die Teilchen jedoch endliche Masse haben, kann man sich nicht mehr auf eine bestimmte Helizität beschränken. Für gegebenen Spin des Teilchens im Ruhesystem kann man das Teilchen mit Impuls parallel oder antiparallel zur Spinrichtung beschleunigen und erhält so beide Helizitäten. Ein solcher Vorgang ist undenkbar mit masselosen Teilchen, da diese sich mit Lichtgeschwindigkeit bewegen und somit kein Ruhesystem besitzen. Die Frage, ob Neutrinos eine Masse haben, ist in den letzten Jahren sehr wichtig geworden, denn es gibt Ideen, um die sogenannte “fehlende Masse” in Galaxien (Rotation zu schnell, um stabil zu bleiben) durch Neutrinos zu erklären. Für das elektronische Neutrino wird heute eine obere Schranke von  $mc^2 < 18eV$  angenommen. Es gibt aber auch das  $\mu$ -Neutrino  $\nu_\mu$  und das  $\tau$ -Neutrino  $\nu_\tau$ , die höhere obere Schranken haben.

Abschliessend bleibt zu bemerken, dass die Dirac-Formulierung die Grundlage für die Quantenelektrodynamik, die quantitativ wohl erfolgreichste Theorie der Physik, bildet. Aus der quantenfeldtheoretischen Formulierung, zusammen mit der Klein-Gordon-Gleichung und einigen Erweiterungen der Eichfelder, ergibt sich die heutige phänomenologische Beschreibung der Teilchenphysik. Dies gehört in die Vorlesung “Quantenfeldtheorie”.

## Danksagung:

Bei der Vorbereitung dieser Vorlesung konnte ich mich auf die wertvolle Erfahrung meiner Kollegen abstützen. Ich möchte hier besonders meinen Dank an Dionys Baeriswyl, Gianni Blatter, Christoph Bruder, Uli Eckern, Klaus Hepp, Walter Hunziker und Maurice Rice richten, deren Skripten eine unschätzbare Hilfe für die Gestaltung dieser zweisemestrigen Vorlesung war. Ferner möchte ich allen Studenten danken, die mich auf die zahlreichen Druckfehler der ersten Version hingewiesen haben.