

7. Analytische Störungstheorie und Anwendungen

Wie in den meisten physikalischen Theorien kann man in der QM die wenigsten Probleme exakt lösen. Daher ist man auf Näherungsverfahren, wie WKE, Thomas-Fermi, Hartree (-Fock), etc. angewiesen, die es einem gestatten, wichtige Probleme wenigstens approximativ zu lösen. Eines der wichtigsten Näherungsverfahren — ausserdem ein systematisches, dessen Genauigkeit in vielen Beispielen mathematisch streng untersucht werden kann — ist die stationäre Störungstheorie, die wir hier lediglich formal entwickeln. Für mathematisch strenge Resultate konsultiere man

T. Kato, "Perturbation Theory of Linear Operators",
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York,
1966.

M. Reed, B. Simon, volume III (loc. cit.)

Für weitere Näherungsverfahren: QM II!

Sei \mathcal{H} der Hilbertraum der reinen Zustandsvektoren eines quantenmechanischen Systems Σ , und sei $H^{(0)}$ der ungestörte Hamiltonoperator von Σ , dessen Spektrum, Resolvente und (verallgemeinerte) Eigenvektoren wir als bekannt voraussetzen wollen:

$$H^{(0)} \psi_{E^{(0)}}^{(0)} = E^{(0)} \psi_{E^{(0)}}^{(0)}, \quad E^{(0)} \in \sigma(H^{(0)}). \quad (1)$$

Der uns interessierende Hamiltonoperator, $H = H(\lambda)$, sei eine kleine Störung von $H^{(0)}$, für $\lambda \in \mathbb{R}$, $|\lambda|$ klein, von der Form:

$$H(\lambda) = H^{(0)} + V(\lambda),$$

mit

$$V(\lambda) = \lambda H^{(1)} + \lambda^2 H^{(2)} + \dots \quad (2)$$

Man nimmt an, dass für reelle Werte von λ im Intervall $(-\lambda_0, \lambda_0)$ $V(\lambda)$ ein auf dem Definitionsbereich, $D(H^{(0)})$, von $H^{(0)}$ definierter,

symmetrischer Operator sei, und dass $V(\lambda)$ auf

$D(H^{(0)})$ analytisch in λ sei, für $|\lambda| < \lambda_0$. Es sei

$$V^{(N)}(\lambda) := \sum_{n=N}^{\infty} \lambda^n H^{(n)}. \quad \text{Man fordert, dass}$$

$$\|V^{(N)}(\lambda)\psi\| \leq a^{(N)}(\lambda)\|H^{(0)}\psi\| + b^{(N)}(\lambda)\|\psi\|, \quad (3)$$

mit $1 > a^{(N)}(\lambda) = O(|\lambda|^N)$, $\infty > b^{(N)}(\lambda) = O(|\lambda|^N)$,

$\forall \psi \in D(H^{(0)})$, $\forall \lambda \in \mathbb{C}$ mit $|\lambda| < \lambda_0$, $N = 1, 2, 3, \dots$.

Unter diesen Annahmen können die nun folgenden Betrachtungen mathematisch präzise durchgeführt werden.

Wir betrachten zuerst einen ungestörten Hamiltonoperator $H^{(0)}$, dessen gesamtes Spektrum allein aus isolierten einfachen Eigenwerten besteht.

Man kann dann erwarten, dass die Eigenwerte und die zugehörigen Eigenzustände analytisch vom Störparameter λ abhängen, solange $|\lambda|$ klein genug ist (in Abhängigkeit vom betrachteten Eigenwert):

$$H(\lambda)\psi_n(\lambda) = E_n(\lambda)\psi_n(\lambda), \quad (4)$$

wo

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots, \quad (5)$$

und

$$\psi_n(\lambda) = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots, \quad (6)$$

für $|\lambda|$ hinreichend klein, (in Abhängigkeit von n). Die Transformation

$$\psi_n^{(0)} \mapsto \psi_n(\lambda), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (7)$$

wird durch einen unitären Operator

$$U(\lambda) = e^{-S(\lambda)} \quad (8)$$

beschrieben, mit $S(\lambda)^* = -S(\lambda)$, d.h. $S(\lambda)$

ist anti selbst adjungiert. Der Operator $S(\lambda)$

muss offensichtlich die Gleichungen

$$\begin{aligned} \delta_{nm} E_m(\lambda) &= \langle \psi_n(\lambda), H(\lambda) \psi_m(\lambda) \rangle \\ &= \langle \psi_n^{(0)}, e^{S(\lambda)} H(\lambda) e^{-S(\lambda)} \psi_m^{(0)} \rangle \end{aligned} \quad (9)$$

erfüllen, solange $\lambda \in \mathbb{R}$, $|\lambda|$ klein genug.

Den Operator $e^{S(\lambda)} H(\lambda) e^{-S(\lambda)}$ kann man mit

Hilfe der Lie-Schwinger Reihe ausdrücken:

$$\begin{aligned} e^S H e^{-S} &= H + [S, H] + \frac{1}{2} [S, [S, H]] + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \text{ad}_S^n(H), \end{aligned} \quad (10)$$

wo $\text{ad}_A(B) := [A, B]$. Nun definieren wir einen

Operator $D(\lambda)$ durch seine Matrixelemente in

der Basis $\{\psi_n^{(0)}\}_{n=0}^{\infty}$:

$$\langle \psi_n^{(0)}, D(\lambda) \psi_m^{(0)} \rangle := \delta_{nm} E_m(\lambda), \quad (11)$$

$$\langle \psi_n^{(0)}, D^{(0)} \psi_m^{(0)} \rangle = \delta_{nm} E_n^{(0)}.$$

Offenbar ist $D(\lambda)$ in der Basis $\{\psi_n^{(0)}\}_{n=0}^{\infty}$

diagonal. Aus (9) - (11) folgt dann:

$$D(\lambda) = H(\lambda) + [S(\lambda), H(\lambda)] + \frac{1}{2} [S(\lambda), [S(\lambda), H(\lambda)]] + \dots \quad (12)$$

Beide Seiten von Gl. (12) entwickeln wir nun systematisch nach Potenzen von λ und machen dann Koeffizientenvergleich.

$$\begin{aligned}
 H(\lambda) &= H^{(0)} + \lambda H^{(1)} + \lambda^2 H^{(2)} + \dots, \\
 D(\lambda) &= D^{(0)} + \lambda D^{(1)} + \lambda^2 D^{(2)} + \dots,
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

mit $D^{(0)} = H^{(0)}$ (siehe (11), (4) und (5)), und

$$S(\lambda) = \lambda S^{(1)} + \lambda^2 S^{(2)} + \dots.
 \tag{14}$$

Für die Terme linear in λ erhalten wir aus (12)-

(14):

$$D^{(1)} = H^{(1)} + [S^{(1)}, H^{(0)}];
 \tag{15}$$

für die Terme quadratisch in λ :

$$D^{(2)} = H^{(2)} + [S^{(1)}, H^{(1)}] + [S^{(2)}, H^{(0)}] + \frac{1}{2} [S^{(1)}, [S^{(1)}, H^{(0)}]]
 \tag{16}$$

oder mit (15):

$$D^{(2)} = H^{(2)} + \frac{1}{2} [S^{(1)}, H^{(1)} + D^{(1)}] + [S^{(2)}, H^{(0)}].
 \tag{17}$$

Mit (5) und (6) lautet (15) in Matrixschreibweise

bez. der Basis $\{\psi_n^{(0)}\}_{n=0}^{\infty}$:

$$\delta_{nm} E_m^{(1)} = H_{nm}^{(1)} + \sum_{mm}^{(1)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)});
 \tag{18}$$

insb. für $n=m$:

$$E_n^{(1)} = H_{nn}^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)}, H^{(1)} \psi_n^{(0)} \rangle,
 \tag{19}$$

d.h. Änderung der Energie in erster Ordnung in λ
 $=$ Erwartungswert des Störoperators erster Ordnung im ungestörten Eigenzustand.

Als Korollar finden wir das sog.

Feynman-Hellman Theorem.

$$\begin{aligned} E_n(\lambda + \varepsilon) - E_n(\lambda) &= \langle \psi_n(\lambda), (H(\lambda + \varepsilon) - H(\lambda)) \psi_n(\lambda) \rangle + O(\varepsilon^2) \\ &= \langle \psi_n(\lambda), (V(\lambda + \varepsilon) - V(\lambda)) \psi_n(\lambda) \rangle + O(\varepsilon^2) \end{aligned}$$

also

$$\boxed{\frac{dE_n(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \psi_n(\lambda), \frac{dV(\lambda)}{d\lambda} \psi_n(\lambda) \right\rangle} \quad (20)$$

Kehren wir nun zur Gl. (18) zurück! Für $n \neq m$

finden wir:

$$S_{nm}^{(1)} = \frac{H_{nm}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}; \quad (21)$$

die Diagonalelemente von $S^{(1)}$ bleiben unbestimmt

Da $S^* = -S$ antiselbstadjungiert sein soll, ist

$$\overline{S_{nn}^{(1)}} = -S_{nn}^{(1)}, \text{ d.h. } S_{nn}^{(1)} \text{ ist rein imaginär,}$$

solange $\lambda \in \mathbb{R}$. Deshalb ist $e^{\lambda S_{nn}^{(1)}}$ eine Phase,
 und wir dürfen $S_{nn}^{(1)} = 0$ setzen. Dann schreibt
 sich (21) als

$$S^{(1)} = \text{ad}_{H^{(0)}}^{-1} \left(H_{\text{od}}^{(1)} \right), \quad (22)$$

wo $(H_{\text{od}}^{(1)})_{nm} = H_{nm}^{(1)}$, für $n \neq m$, $(H_{\text{od}}^{(1)})_{nn} = 0$.

Mit (7), (8) und

$$\psi_n(\lambda) = \psi_n^{(0)} + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \dots,$$

folgt nun aus (21), dass

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{H_{mn}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} \quad (23)$$

In Matrixschreibweise lautet die Gleichung (17)

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} \delta_{nm} &= H_{nm}^{(2)} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq n} \frac{H_{nk}^{(1)} (H_{km}^{(1)} + \delta_{km} H_{mm}^{(1)})}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{k \neq m} \frac{(H_{nk}^{(1)} + \delta_{nk} H_{kk}^{(1)}) H_{km}^{(1)}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \\ &\quad + S_{nm}^{(2)} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}), \end{aligned} \quad (24)$$

wobei wir (19) und (21) in (17) eingesetzt haben.

Setzt man $n=m$, so folgt:

$$E_n^{(2)} = H_{nn}^{(2)} + \sum_{k \neq n} \frac{H_{nk}^{(1)} H_{kn}^{(1)}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (25)$$

Für $n \neq m$ ergibt sich:

$$S_{nm}^{(2)} = \frac{H_{nm}^{(2)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \frac{H_{nm}^{(1)}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})^2} (H_{nn}^{(1)} - H_{mm}^{(1)}) \\ + \frac{1}{2} \sum_{k \notin \{n,m\}} H_{nk}^{(1)} H_{km}^{(1)} \frac{E_n^{(0)} + E_m^{(0)} - 2E_k^{(0)}}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})(E_m^{(0)} - E_k^{(0)})} \quad (26)$$

Wieder kann $S_{nn}^{(2)} = 0, \forall n$, gesetzt werden.

Bemerkung. Man kann zeigen, dass die Koeffizienten $S_{nm}^{(j)}$ systematisch berechnet werden können, für beliebige Werte von j . Es gilt stets, dass $S_{nn}^{(j)} = 0$ gesetzt werden kann, und dass

$$\overline{S_{nm}^{(j)}} = -S_{mn}^{(j)} \quad (27)$$

Setzen wir

$$S_N(\lambda) := \sum_{j=1}^N S^{(j)} \lambda^j, \quad (28)$$

so folgt, dass

$$S_N(\lambda)^* = -S_N(\lambda), \quad \lambda \in \mathbb{R}, \quad (29)$$

und

$$H_N(\lambda) := e^{S_N(\lambda)} H(\lambda) e^{-S_N(\lambda)} \quad (30)$$

ist selbstadjungiert, und für $n \neq m$

$$H_N(\lambda)_{nm} = \sum_{j=N+1}^{\infty} (H_N^{(j)})_{nm} \lambda^j, \quad (31)$$

d. h. $H(\lambda)$ wird durch den unitären Operator

$U_N(\lambda) := e^{-S_N(\lambda)}$ bis auf Terme $O(\lambda^{N+1})$ diagonalisiert.

Berechnen wir die Störung eines bestimmten isolierten, einfachen Eigenwerts $E_n^{(0)}$, so spielt es keine Rolle, ob $\sigma(H^{(0)}) \setminus \{E_n^{(0)}\}$ diskret oder stetig, einfach oder entartet ist. Wie oben findet man die Formeln

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)}, H^{(1)} \psi_n^{(0)} \rangle \quad (32)$$

$$\psi_n^{(1)} = (E_n^{(0)} - H^{(0)})^{-1} (\mathbb{I} - P_n^{(0)}) H^{(1)} \psi_n^{(0)}, \quad (33)$$

wo $P_n^{(0)}$ der orthogonale Projektor auf $\psi_n^{(0)}$ ist, und

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)}, H^{(2)} \psi_n^{(0)} \rangle + \int_{\lambda \neq E_n^{(0)}} \frac{\langle \psi_n^{(0)}, H^{(2)} dE_{H^{(0)}}(\lambda) H^{(1)} \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - \lambda}, \quad (34)$$

wo $dE_{H^{(0)}}$ das Spektralmaß von $H^{(0)}$ ist.

Wenn $n=0$ und $E_0^{(0)}$ die Grundzustandsenergie ist, dann ist der zweite Term auf der R.S.

von (34) negativ. Daraus folgt, dass

$$E_n^{(2)} \leq 0, \quad \text{falls} \quad H_{00}^{(2)} \leq 0,$$

und daraus schließt man nun, dass die

Grundzustandsenergie, $E_0(\lambda)$, eine konkave

Funktion von λ ist, falls der Operator

$-\frac{d^2 H(\lambda)}{d\lambda^2}$ nicht-negativ ist; (wie die LeserInnen

umschwer nachweisen werden).

Störungstheorie für entartete Eigenwerte.

Sei $E_n^{(0)}$ ein isolierter, aber entarteter Eigenwert und $P_n^{(0)}$ der orthogonale Projektor auf den zugehörigen Eigenraum von $H^{(0)} = H(\lambda=0)$. Um unsere Notationen zu vereinfachen, setzen wir

$$P := P_n^{(0)}, \quad \bar{P} := \mathbb{1} - P. \quad (35)$$

Da $P + \bar{P} = \mathbb{1}$ ist, hat man die Identität

$$H(\lambda) = H_0(\lambda) + H_1(\lambda), \quad (36)$$

wo

$$H_0(\lambda) = P H(\lambda) P + \bar{P} H(\lambda) \bar{P}, \quad (37)$$

$$\begin{aligned} H_1(\lambda) &= P H(\lambda) \bar{P} + \bar{P} H(\lambda) P \\ &= P V(\lambda) \bar{P} + \bar{P} V(\lambda) P, \end{aligned} \quad (38)$$

da ja $P H^{(0)} \bar{P} = \bar{P} H^{(0)} P = 0$.

Nun ist unser erstes Ziel $H(\lambda)$ bez. der Zerlegung $\mathbb{1} = P + \bar{P}$ zu blockdiagonalisieren.

Dazu suchen wir einen anti-selbstadjungierten

Operator $S(\lambda)$ mit der Eigenschaft, dass

$$e^{S(\lambda)} H(\lambda) e^{-S(\lambda)} \stackrel{!}{=} P D(\lambda) P + \bar{P} D(\lambda) \bar{P}, \quad (39)$$

für einen bez. der Zerlegung $\mathbb{1} = P + \bar{P}$ block-diagonalen Operator $D(\lambda)$; d.h. $e^{S(\lambda)} H(\lambda) e^{-S(\lambda)}$

ist bez. $\mathbb{1} = P + \bar{P}$ blockdiagonal. Für einen

auf dem Bereich $D(H^{(0)})$ definierten Operator

A definieren wir:

$$A_d := P A P + \bar{P} A \bar{P}, \quad A_{od} := P A \bar{P} + \bar{P} A P \quad (40)$$

Die linke Seite von (39) entwickeln wir nun in eine Lie-Schwinger Reihe:

$$\begin{aligned} H(\lambda) + [S(\lambda), H(\lambda)] + \frac{1}{2} [S(\lambda), [S(\lambda), H(\lambda)]] + \dots \\ \stackrel{!}{=} D(\lambda)_d, \end{aligned} \quad (41)$$

Mit (36) - (38) folgt, dass

$$\begin{aligned} [S(\lambda), H(\lambda)]_{od} + \frac{1}{2} [S(\lambda), [S(\lambda), H(\lambda)]]_{od} + \dots \\ = -H_1(\lambda) = -P V(\lambda) \bar{P} - \bar{P} V(\lambda) P, \end{aligned} \quad (42)$$

und

$$\begin{aligned}
 H(\lambda)_d + [S(\lambda), H(\lambda)]_d + \frac{1}{2} [S(\lambda), [S(\lambda), H(\lambda)]]_d + \dots \\
 = D(\lambda)_d \quad (43)
 \end{aligned}$$

Um die Gleichungen (42) und (43) zu lösen, machen wir den Ansatz

$$S(\lambda)_d = P S(\lambda) P + \bar{P} S(\lambda) \bar{P} = 0. \quad (44)$$

(Dann entwickeln wir beide Seiten der Gln. (42) und (43) nach Potenzen von λ und machen Koeffizientenvergleich :

$$\begin{aligned}
 D(\lambda)_d \equiv D(\lambda) = D^{(0)} + \lambda D^{(1)} + \lambda^2 D^{(2)} + \dots \\
 S(\lambda) = \lambda S^{(1)} + \lambda^2 S^{(2)} + \dots \quad (45)
 \end{aligned}$$

(In 0. Ordnung in λ folgt aus (43):

$$D^{(0)} = H^{(0)} \quad (46)$$

In 1. Ordnung in λ liefert (42) die Gl.:

$$[H^{(0)}, S^{(1)}] = H_{od}^{(1)},$$

mit der Lösung

$$S^{(1)} \equiv S_{od}^{(1)} = \text{ad}_{H^{(0)}}^{-1} \left(H_{od}^{(1)} \right), \quad (47)$$

258

$$\text{ad}_{H^{(0)}}^{-1}(A_{\text{od}}) := \iint_{\lambda \neq \lambda'} (\lambda - \lambda')^{-1} dE_{H^{(0)}}(\lambda) A_{\text{od}} dE_{H^{(0)}}(\lambda'), \quad (48)$$

und die rechte Seite ist wohl definiert, da der Integrand auf der Diagonale $\lambda = \lambda'$ verschwindet. Nun folgt aus (43), dass

$$D^{(1)} = H_d^{(1)}. \quad (49)$$

In 2. Ordnung in λ impliziert Gl. (42):

$$[H^{(0)}, S^{(2)}] - [S^{(1)}, H^{(1)}]_{\text{od}} + \underbrace{\frac{1}{2} [S^{(2)}, H_{\text{od}}^{(1)}]_{\text{od}}}_{= 0!} = H_{\text{od}}^{(2)}, \quad (50)$$

mit der Lösung

$$S^{(2)} = \text{ad}_{H^{(0)}}^{-1} \left(H_{\text{od}}^{(2)} + [S^{(1)}, H_d^{(1)}] \right) \quad (51)$$

Aus (43) folgt dann

$$\begin{aligned} D^{(2)} &= H_d^{(2)} + \underbrace{[S^{(2)}, H^{(0)}]_d}_{= 0} + \underbrace{[S^{(1)}, H^{(1)}]_d}_{[S^{(1)}, H_{\text{od}}^{(1)}]} - \frac{1}{2} \underbrace{[S^{(2)}, H_{\text{od}}^{(1)}]_d}_{[S^{(2)}, H_{\text{od}}^{(1)}]} \\ &= H_d^{(2)} + \frac{1}{2} [S^{(1)}, H_{\text{od}}^{(1)}] \end{aligned} \quad (52)$$

In dieser Weise kann man bis zu beliebigen Ordnungen in λ weiterfahren, um die Operatoren $S(\lambda)$ und $D(\lambda)$ als Potenzreihen in λ zu berechnen.

Um nun zu bestimmen, in was für Eigenwerte der entartete Eigenwert $E_n^{(0)}$ unter der Störung $V(\lambda)$ aufspaltet, ist schliesslich der Operator

$$P_n^{(0)} D(\lambda) P_n^{(0)} \quad (53)$$

zu diagonalisieren. Wir nehmen an, $P_n^{(0)}$ habe endlichen Rang. Für reelle Werte von λ ist

$D(\lambda)$ symmetrisch, und daher ist $P_n^{(0)} D(\lambda) P_n^{(0)}$

eine endliche, symmetrische Matrix, die man

mit verschiedenen Algorithmen diagonalisieren

kann:

$$D(\lambda) \Big|_{P_n^{(0)}} = \sum_{k=1}^r E_{m_k}(\lambda) Q_k(\lambda), \quad (54)$$

für orthogonale Projektoren $Q_k(\lambda)$ mit

$$\sum_{k=1}^r Q_k(\lambda) = P_n^{(0)};$$

und

$$E_{n,k}(\lambda=0) = E_n^{(0)}.$$

7.2 Die Projektionsmethode von Feshbach.

Sei $H = H^{(0)} + V$, $V = \lambda H^{(1)} + \lambda^2 H^{(2)} + \dots$. Sei

P der Projektor auf den Eigenraum von $H^{(0)}$ zu einem isolierten Eigenwert $E^{(0)}$. Wir suchen einen Eigenvektor ψ von H zum gestörten Eigenwert E .

Für kleine Werte von λ soll $P\psi \neq \vec{0}$ sein.

Wir definieren $V_{\perp} = (\mathbb{1} - P)V(\mathbb{1} - P)$.

Nun betrachten wir die Eigenwertgleichung

$$H\psi = E\psi, \quad H = H^{(0)} + V.$$

Durch Einfügen von $\mathbb{1} = P + (\mathbb{1} - P)$ finden wir:

$$\begin{aligned} & PH^{(0)}P\psi + (\mathbb{1} - P)H^{(0)}(\mathbb{1} - P)\psi + PV P\psi + PV(\mathbb{1} - P)\psi \\ &= E^{(0)}P\psi \\ &+ (\mathbb{1} - P)V P\psi + V_{\perp}(\mathbb{1} - P)\psi = EP\psi + E(\mathbb{1} - P)\psi. \end{aligned} \quad (55)$$

Daraus folgen die zwei Gleichungen

$$EP\psi = E^{(0)}P\psi + PV P\psi + PV(\mathbb{1} - P)\psi, \quad (56)$$

und

$$(E - H^{(0)} - V_{\perp})(\mathbb{1} - P)\psi = (\mathbb{1} - P)V P\psi,$$

oder

$$(\mathbb{1} - P)\psi = (E - H^{(0)} - V_{\perp})^{-1}(\mathbb{1} - P)V P\psi \quad (57)$$

Setzen wir (57) in (56) ein, so ergibt sich

$$EP\psi = E^{(0)}P\psi + PVP\psi + PV(\mathbb{1}-P)(E-H^{(0)}-V_{\perp})^{-1} \\ \times (\mathbb{1}-P)V P\psi, \quad (58)$$

also

$$\det \left(\left\{ (E^{(0)}-E)\mathbb{1} + PVP + PV(\mathbb{1}-P)(E-H^{(0)}-V_{\perp})^{-1} \right. \right. \\ \left. \left. (\mathbb{1}-P)V P \right\} /_{P\mathcal{H}} \right) = 0 \quad (59)$$

Die Lösungen, E_1, \dots, E_n , ($\dim P\mathcal{H} \equiv n$), dieser Gleichung sind die gestörten Eigenwerte zu $E^{(0)}$.

Sei u_j der Eigenvektor von

$$PVP + PV(\mathbb{1}-P)(E_j - H^{(0)} - V_{\perp})^{-1}(\mathbb{1}-P)VP$$

zum Eigenwert $E_j - E^{(0)}$. Dann finden wir aus

(58), dass

$$E_j = E^{(0)} + \langle u_j, V u_j \rangle + \langle u_j, V(\mathbb{1}-P)(E_j - H^{(0)} - V_{\perp})^{-1} \\ \times (\mathbb{1}-P)V u_j \rangle \quad (60)$$

und aus (57)

$$\psi = u_j + (E_j - H^{(0)} - V_{\perp})^{-1}(\mathbb{1}-P)V u_j. \quad (61)$$

Die Gleichung (59) löst man iterativ.

Wir spezialisieren diese Formeln auf den Fall $n=1$:

Wir setzen $u := \psi^{(0)}$, wo $H^{(0)}u = E^{(0)}u$.

Aus (58) folgt dann

$$E = E^{(0)} + \langle u, Vu \rangle + \langle (1-P)Vu, (E - H^{(0)} - V_{\perp})^{-1} (1-P)Vu \rangle \quad (62)$$

und, mit (57),

$$\psi = u + (E - H^{(0)} - V_{\perp})^{-1} (1-P)Vu. \quad (63)$$

Falls die Störung V klein gegenüber $H^{(0)}$ ist,

dann ist $(E^{(0)} - H^{(0)} - V_{\perp})^{-1} \Big|_{(1-P)\mathcal{H}}$ beschränkt.

Die Funktion

$$f_{\varepsilon}(E) = \langle (1-P)\varepsilon Vu, (E - H^{(0)} - \varepsilon V_{\perp})^{-1} (1-P)\varepsilon Vu \rangle$$

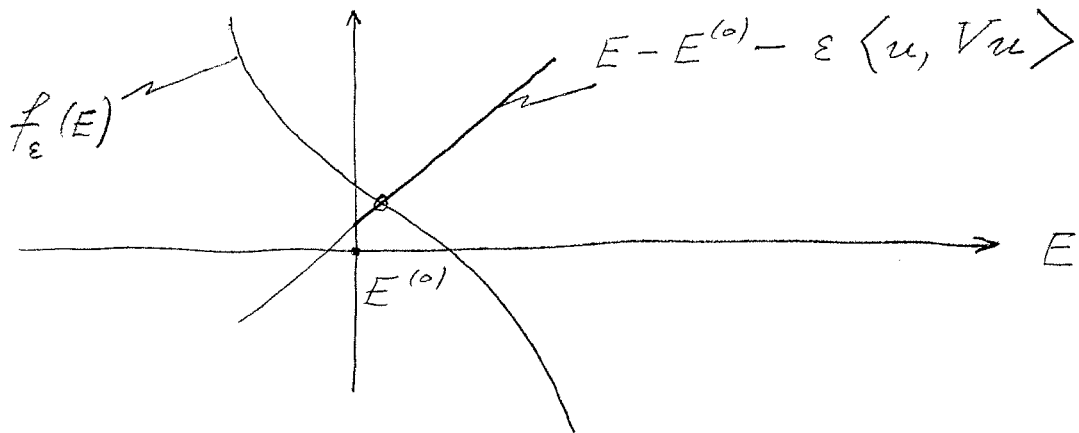
hat die Eigenschaften: Falls V (Kato-) klein gegenüber $H^{(0)}$ ist und $E^{(0)}$ ein isolierter, einfacher Eigenwert von $H^{(0)}$ ist, dann gibt es für hinreichend kleines $\delta > 0$ und $|E - E^{(0)}| < \delta$ ein $\varepsilon_0 > 0$ so, dass

$$\left. \begin{aligned} |f_{\varepsilon}(E)| < \infty, \quad \text{für } |E| < \varepsilon_0, \text{ und} \\ \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} f_{\varepsilon}(E) = 0, \quad \text{für } |E - E^{(0)}| < \delta. \end{aligned} \right\} \quad (64)$$

Weiter ist offensichtlich, dass $\frac{df_{\varepsilon}}{dE}(E) < 0$, für

$|E - E^{(0)}| < \delta$. Daher hat (62) im Intervall

$(E^{(0)} - \delta, E^{(0)} + \delta)$ eine eindeutige Lösung, für $|\epsilon| < \epsilon$



Diese Lösung findet man störungstheoretisch:

$$E = E^{(0)} + \epsilon \langle u, Vu \rangle + \epsilon^2 \langle (\mathbb{1} - P)Vu, (E^{(0)} - H^{(0)})^{-1} (\mathbb{1} - P)Vu \rangle + O(\epsilon^3) \quad (65)$$

$$\psi = u + \epsilon (E^{(0)} - H^{(0)})^{-1} (\mathbb{1} - P)Vu + O(\epsilon^2) \quad (66)$$

Man kann aber aus (62) und (63) leicht beliebige Ordnungen in ϵ berechnen.

Symmetrien und Störungstheorie.

Wir betrachten einen Hamiltonoperator $H(\alpha)$. Sei $E^{(0)}$ ein E.W. von $H^{(0)}$ (= ungestörter Hamilton Operator),

7. (Stationäre) Störungstheorie und Anwendungen.

(Fortsetzung von QMI)

7.3 Symmetrien und Aufspaltung von Eigenwerten.

$H(\lambda)$: Hamiltonoperator auf \mathcal{H} , der von Parameter $\lambda \in \mathbb{C}$ abhängt, mit $H(\lambda)^* = H(\bar{\lambda})$, d.h. $H(\lambda)$ ist s.a. für $\lambda \in \mathbb{R}$.

$H(0) =: H^{(0)}$: Hamiltonoperator des ungestörten Problems; hat isolierten, endlich entarteten Eigenwert $E^{(0)}$.

$P^{(0)}$: orth. Projektor auf Eigenraum von $H^{(0)}$ zum Eigenwert $E^{(0)}$; (Subskript n weggelassen,

Wir wollen die gestörten Eigenwerte $E_k(\lambda)$ von $H(\lambda)$, $k = 1, \dots, r$, $E_k(\lambda=0) = E^{(0)}$, bestimmen, indem wir von den Symmetrien des Problems Gebrauch machen.

Es sei G eine kompakte, dynamische Symmetrie

gruppe des Problems, und U die unitäre Darstellung von G auf \mathcal{H} . Da G eine dynamische Symmetriegruppe ist, gilt

$$[U(g), H(\lambda)] = 0, \quad \forall g \in G, \quad \forall \lambda, \quad (67)$$

$$\Rightarrow [U(g), P^{(0)}] = 0, \quad \forall g \in G. \quad (68)$$

Die Restriktion von U auf das Bild von $P^{(0)}$ bezeichnen wir mit $U_{P^{(0)}}$. Das ist eine endlichdimensionale Darstellung von G , die ausreduziert werden kann:

$$U_{P^{(0)}} \cong m_{\alpha_1} \pi_{\alpha_1} \oplus \dots \oplus m_{\alpha_N} \pi_{\alpha_N}, \quad (69)$$

wo π_{α_j} eine irreduzible Darstellung von G und m_{α_j} ihre Multiplizität ist; (natürlich sind π_{α_i} und π_{α_j} inäquivalent, für $i \neq j$).

Falls $U_{P^{(0)}}$ nicht irreduzibel ist, sagt man,

$E^{(0)}$ sei zufällig entartet. Zufällige Entartungen

kommen oft davon her, dass das Problem für

$\lambda = 0$ eine grössere Symmetrie hat, mit G als

echter Untergruppe.

Bsp. $H(\lambda) = \lambda \vec{\sigma} \cdot \vec{n}$, $\vec{n} \in S^2$,

$\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$: Pauli Matrizen.

Symmetrie für $\lambda \neq 0$: Drehungen mit Drehachse \vec{n} ($G \simeq SO(2)$);

Symmetrien für $\lambda = 0$: Ganz $SU(2)$.

Wir nehmen an, $E^{(0)}$ spalte in die Eigenwerte $E_1(\lambda), \dots, E_r(\lambda)$ auf, mit zugehörigen Eigenprojektoren $P_1(\lambda), \dots, P_r(\lambda)$; $E_k(\lambda), P_k(\lambda)$ stetig in λ auch bei $\lambda = 0$, $k = 1, \dots, r$.

Die Projektoren $P_k(\lambda)$ vertauschen wegen (67) mit $U(g)$, $g \in G$. Die Restriktion von U auf das Bild von $P_k(\lambda)$ wird mit $U_{P_k(\lambda)}$ bezeichnet.

Da die $P_k(\lambda)$ stetig von λ abhängen, gilt, dass

$$U_{P_k(\lambda)} \sim U_{P_k(0)} \quad (70)$$

Wenn man annimmt, die Eigenwerte $E_k(\lambda)$ seien nicht mehr zufällig entartet, so sind die

Darstellungen $U_{P_k(0)}$, $k = 1, \dots, r$, irreduzibel, und die Zerlegung

$$U_{P(0)} = \bigoplus_{k=1}^r U_{P_k(0)} \simeq \bigoplus_{k=1}^r U_{P_k(\lambda)} \quad (71)$$

ist äquivalent zur Zerlegung (69), d.h.

$$\sum_{j=1}^N m_{\alpha_j} = r, \quad (72)$$

und

$$\sum_{j=1}^N m_{\alpha_j} \dim \pi_{\alpha_j} = \sum_{k=1}^r \dim P_k(0) = \dim P^{(0)}. \quad (73)$$

Diese Überlegungen können nun auf die Störungstheorie für entartete Eigenwerte angewendet werden.

Wegen (67) vertauschen die Operatoren $U(g)$, $g \in G$, mit $S^{(1)}$, $D^{(1)}$, $S^{(2)}$, $D^{(2)}$, etc., was aus (47), (49), (51) und (52) folgt. Diese Aussage gilt für alle Ordnungen von λ . Daher vertauschen

$$U(g), g \in G, \text{ mit } D(\lambda) \Big|_{P^{(0)}} = P^{(0)} D(\lambda) P^{(0)}.$$

Wenn es keine zufälligen Entartungen mehr gibt,

für $\lambda \neq 0$, dann folgt, dass

$$Q_k(\lambda) = P_k(0), \quad (74)$$

d.h. die Matrix $D(\lambda)|_{P^{(0)}}$ kann rein gruppentheoretisch diagonalisiert werden!

Anwendungen.

(1) Zeeman Effekt

$E^{(0)}$: Energieniveaus eines isolierten Atoms

$P^{(0)}$: zugeh. orth. Eigenprojektor

$P^{(0)}$ vertauscht mit Darstellung, U , der $SU(2)$ auf dem Zustandsraum, \mathcal{H} , des Atoms. Wir zerlegen

$U|_{P^{(0)}}$ in irreduzible Teildarstellungen:

$$U|_{P^{(0)}} \cong \bigoplus_j m_j \mathcal{J}_j,$$

\mathcal{J}_j : Darstellung von $SU(2)$ zum Gesamtdrehimpuls $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$.

Nun schalten wir ein äusseres Magnetfeld $\vec{B} = (0, 0, B)$ in Richtung der z -Achse ein.

Der Hamiltonoperator des Atoms hängt dann von \mathcal{B} ab:

$$H(\mathcal{B}) = H^{(0)} + V(\mathcal{B}). \quad (75)$$

Das System ist nun nur noch bez. Drehungen um die z -Achse invariant. Sei \mathcal{H}_j ein Unterraum von Bild $P^{(0)}$ zum Drehimpuls j , der $H(\mathcal{B})$ reduziert; (die Existenz solcher Unterräume folgt z. B. aus der Eigenschaft, dass $V(\mathcal{B})$ mit dem Quadrat des totalen Drehimpulsoperators, dem Casimir der $SU(2)$, vertauschen möge). Wir wählen in \mathcal{H}_j eine Basis $\{\psi_m^j\}_{m=-j}^j$, in der die Drehungen um die z -Achse diagonal sind:

$$\exp i\varphi(\vec{J} \cdot \vec{e}_z) \psi_m^j = e^{im\varphi} \psi_m^j.$$

Dann wird $V(\mathcal{B})$ durch die Basis $\{\psi_m^j\}_{m=-j}^j$ diagonalisiert, und in 1. Ordnung Störungstheorie findet man für die gestörten Energie-

niveaux: $E(B) = E^{(0)} + E^{(1)} B + \dots$, mit

$$E^{(1)} = \langle \psi_{m,1}^j, V'(0) \psi_m^j \rangle \quad (76)$$

(2) Stark Effekt im H-Atom

Wir studieren ein Wasserstoffatom in einem homogenen elektrischen Feld $\vec{E} = (0, 0, E)$ in z-

Richtung. Der Hamilton Operator für die Bewegung des Elektrons (Kern "∞ schwer", im Ursprung

ist dann:

$$H = H^{(0)} + \lambda H^{(1)}, \quad (77)$$

wo

$$H^{(0)} = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e^2 Z}{r} \quad (Z: \text{Kernladungszahl},$$

$$H^{(1)} = \lambda z, \quad \lambda = -eE. \quad (78)$$

Punktspektrum von $H^{(0)}$:

n : Hauptquantenzahl, $n = 1, 2, 3, \dots$

$$E_n = - \frac{m Z^2 e^4}{2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} = - \frac{Z^2}{n^2} \text{Ry};$$

die zugehörigen Eigenfunktionen sind

$$\psi_{n,l,m}(\vec{x}) = \frac{1}{r} \underbrace{u_{n,l}(r)}_{\text{radiale Bahnwellenfunktion}} \underbrace{Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)}_{\text{Kugelfunktion}}, \quad l < n,$$

radiale Bahn- Kugelfunktion
wellenfunktion

mit

$$u_{n,l}(r) = e^{-\kappa_n r} \sum_{k=l+1}^n c_k r^k,$$

$$\kappa_n = \frac{m Z e^2}{n \hbar^2}, \quad c_{k+1} = c_k \frac{\alpha - 2 \kappa_n k}{l(l+1) - k(k+1)},$$

$$\alpha = \frac{2 m Z e^2}{\hbar^2}; \quad a = \frac{\hbar^2}{m Z e^2} \quad (\text{Bohrradius})$$

Wir vernachlässigen den Elektronenspin!

Wir wollen die Aufspaltung von E_2 im äusseren elektrischen Feld \vec{E} studieren: In erster Ordnung in $\lambda = -eE$ ist die Aufspaltung durch die Eigenwerte der Matrix

$$\left(\langle \psi_{2lm} | z | \psi_{2l'm'} \rangle \right)_{l,l'=0,1,\dots,n-1}$$

bestimmt, die wir nun diagonalisieren müssen.

Dabei hilft uns die Gruppentheorie: Da der Ope-

rator \hat{z} mit der z-Komponente des Bahndrehimpulses, L_z , vertauscht, gilt allgemein, dass

$$\langle \psi_{nlm} | \hat{z} | \psi_{n'l'm'} \rangle = 0,$$

ausser wenn $m = m'$. Ausserdem folgt aus der

Raumspiegelsymmetrie (Parität), dass

$$\langle \psi_{nlm} | \hat{z} | \psi_{n'l'm'} \rangle = 0,$$

ausser wenn $l = l' + \text{ungerade}$.

Es folgt, dass die 4×4 Matrix

$$\left(\langle \psi_{2lm} | \hat{z} | \psi_{2l'm'} \rangle \right)$$

die sehr einfache Form

	ψ_{200}	ψ_{210}	ψ_{211}	ψ_{21-1}
ψ_{200}	0	ϵ	0	0
ψ_{210}	$\bar{\epsilon}$	0	0	0
ψ_{211}	0	0	0	0
ψ_{21-1}	0	0	0	0

(79)

hat, wobei

$$\begin{aligned}
 \varepsilon &= \langle \psi_{200}, z \psi_{210} \rangle \\
 &= \underbrace{\int_0^\infty dr u_{20}(r) r u_{21}(r)}_{-3\sqrt{3}a} \underbrace{\int d\Omega Y_{0,0}(\vartheta, \varphi) \cos\vartheta Y_{2,0}(\vartheta, \varphi)}_{\frac{1}{\sqrt{3}}} \\
 &= -3a. \tag{80}
 \end{aligned}$$

Es bezeichne $E_{\text{Bohr}} := \frac{eZ}{a^2}$ die Stärke des vom Kern im Abstand a erzeugten elektrischen Feldes.

Dann ist

$$\begin{aligned}
 \lambda \varepsilon &\stackrel{(80)}{=} 3eEa = 3ea \frac{E}{E_{\text{Bohr}}} E_{\text{Bohr}} \\
 &= 3 \frac{E}{E_{\text{Bohr}}} \cdot \underbrace{\frac{e^2 Z}{a}}_{2|E_1|} \\
 &= 6 \frac{E}{E_{\text{Bohr}}} |E_1| \\
 &= 6 \frac{E}{E_{\text{Bohr}}} Z^2 R_y. \tag{81}
 \end{aligned}$$

Eigenvektoren von

$$E_2 \mathbb{1} + 6 \frac{E}{E_{\text{Bohr}}} |E_1| \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

sind die Vektoren

$$\psi_{211}, \psi_{21-1}, \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \psi_{210}), \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} - \psi_{210})$$

Eigenwerte E_2 E_2 $E_2 + 3eEa$ $E_2 - 3eEa$

Übung. Aufspaltung der Energieniveaus in

wasserstoffähnlichen Ionen (z.B. Alkali Metalle) zu

festem Bahndrehimpuls l unter dem Einfluss der Spin-Bahn Kopplung (\rightarrow Pauli's Entdeckung des Elektronenspins).

7.4 Das Wigner - Eckart Theorem

Wir betrachten g.m. Systeme mit dynamischer Symmetriegruppe

$$G = SU(2) \times \mathbb{Z}_2, \quad (82)$$

wo $\mathbb{Z}_2 = \{id, P\}$, P : Parität.

Es sei \mathcal{H} der Zustandsraum und $H^{(0)}$ der (ungestörte) Hamilton Operator eines solchen Systems. Die Eigenräume von $H^{(0)}$ tragen dann Darstellungen von G .

Es soll nun ein Störterm, der z. B. den Einfluss eines "außeren e.m. Feldes beschreiben soll, zu $H^{(0)}$ addiert werden. Dieser Störterm breche die Symmetrie G .

Wenn U die Darstellung von G auf \mathcal{H} bezeichnet, so erzeugt U eine Darstellung, $\text{ad}U$, auf dem Raum, $\mathcal{L}(\mathcal{H})$, der linearen Operatoren auf \mathcal{H} : Sei $A \in \mathcal{L}(\mathcal{H})$, $g \in G$. Dann definiert man

$$\text{ad}U(g)(A) := U(g)A U(g)^* \quad (83)$$

Nun können wir $\text{ad}U$ in irreduzible Teildarstellungen zerlegen; (die irreduziblen Darstellungen von G werden durch den totalen Drehimpuls j und die Parität $\pi = \pm 1$ indiziert):

$$\text{ad}U \simeq \bigoplus_{\substack{j=0, 1/2, 1, \dots \\ \pi = \pm 1}} \mathcal{D}_{j, \pi} \otimes \mathbb{1}_{d_{j, \pi}} \quad (84)$$

Die Multiplizität, $d_{j, \pi}$, der Teildarstellung von $\text{ad}U$ mit Drehimpuls j und Parität π ist i.d.R. $= \infty$

Definition. Der Unterraum, $\mathcal{T}_{j,\pi}$, von $\mathcal{L}(\mathcal{H})$, auf dem die Unterdarstellung $\mathcal{D}_{j,\pi}$ von $\text{ad } U$ wirkt, d.h.

$$\text{ad } U \Big|_{\mathcal{T}_{j,\pi}} \simeq \mathcal{D}_{j,\pi} \otimes \mathbb{1}_{d_{j,\pi}} \quad (85)$$

ist der Raum der sog. Tensoroperatoren vom Typ (j,π) .

Wir nehmen nun an, der Störterm V sei ein Tensoroperator vom Typ (j,π) :

$$V(\underline{\lambda}) := \sum_m \lambda_m T_{j,\pi}^m, \quad \lambda_m \in \mathbb{C}, \quad (86)$$

mit

$$U(A) T_{j,\pi}^m U(A)^* = \sum_{m'} \mathcal{D}_j^m(A)_{m'm} T_{j,\pi}^{m'} \quad (87)$$

für $A \in SU(2)$, und

$$U_P T_{j,\pi}^m U_P^* = \pi T_{j,\pi}^m, \quad \pi = \pm 1. \quad (88)$$

Beispiel. $V = e E_z =: T_{1,-1}^0$, Typ $(1,-1)$

$V = \mu B L_z =: T_{1,1}^0$, Typ $(1,1)$.

Nun will man die Eigenwerte von

$$H(\underline{\lambda}) := H^{(0)} + V(\underline{\lambda}) \quad (89)$$

störungstheoretisch bestimmen. Zu diesem Zwecke

müssen die Matrixelemente der Operatoren $T_{j,\pi}^m$ in einer Basis (ungestörter) Eigenvektoren von $H^{(0)}$ berechnet werden. Da $U(g)$ mit $H^{(0)}$ vertauscht, $\forall g \in G$, tragen die Eigenräume von $H^{(0)}$ Darstellungen von G , und man kann daher Eigenvektoren, $\psi_{j,\pi}^m$, von $H^{(0)}$ durch ihren totalen Drehimpuls j , ihre magnetische Quantenzahl m , und ihre Parität π indizieren. Es müssen also Matrixelemente von $T_{j,\pi}^m$ der Form

$$M := \left\langle \psi_{j_2, \pi_2}^{m_2} \left| T_{j, \pi}^m \right| \tilde{\psi}_{j_1, \pi_1}^{m_1} \right\rangle \quad (90)$$

berechnet werden. Auswahlregeln sind gruppentheoretische Kriterien, die voraussehen lassen, wann $M = 0$ sein muss.

1. Auswahlregeln für die Parität.

$$\begin{aligned} M &= \left\langle U_P \psi_{j_2, \pi_2}^{m_2} \left| U_P T_{j, \pi}^m U_P^* U_P \tilde{\psi}_{j_1, \pi_1}^{m_1} \right. \right\rangle \\ &= \pi_1 \pi \pi_2 M \end{aligned}$$

Also

$$\pi_2 = \pi \pi_1. \quad (91)$$

2. Auswahlregeln für $SU(2)$.

Von nun an lassen wir die Parität π in unsere Notation weg.

$$\begin{aligned} M &= \langle \psi_{j_2}^{m_2}, T_j^m \tilde{\psi}_{j_1}^{m_1} \rangle \\ &= \langle U(A) \psi_{j_2}^{m_2}, U(A) T_j^m U(A)^* U(A) \tilde{\psi}_{j_1}^{m_1} \rangle \\ &= \sum \overline{\mathcal{D}_{j_2}^{m_2 m_2'}(A)} \mathcal{D}_j^{m' m}(A) \mathcal{D}_{j_1}^{m_1 m_1'}(A) \times \\ &\quad \times \langle \psi_{j_2}^{m_2'}, T_j^{m'} \tilde{\psi}_{j_1}^{m_1'} \rangle, \quad \forall A \in SU(2). \quad (92) \end{aligned}$$

Im Abschnitt über Clebsch-Gordan Koeffizienten von Kap. 5 haben wir gelernt, dass

$$\begin{aligned} &\mathcal{D}_j^{m' m}(A) \mathcal{D}_{j_1}^{m_1' m_1}(A) \\ &= \sum_{\hat{j}, \hat{m}, \hat{m}'} \frac{(j m j_1 m_1 | \hat{j} \hat{m})}{(j m' j_1 m_1' | \hat{j} \hat{m}')} \mathcal{D}_{\hat{j}}^{\hat{m} \hat{m}'}(A) \times \quad (93) \end{aligned}$$

Wir benützen auch die Orthogonalitätsrelationen (Peter - Weyl Theorem; $dA =$ Haar Mass auf $SU(2)$):

$$\int_{SU(2)} \overline{\mathcal{D}_{j_1}(A)_{m_1' m_1}} \mathcal{D}_{j_2}(A)_{m_2' m_2} dA$$

$$= \frac{1}{2j_1+1} \delta_{j_1 j_2} \delta_{m_1 m_2} \delta_{m_1' m_2'} \quad (94)$$

Nun setzen wir (93) in (92) ein und integrieren anschliessend über die Gruppe $SU(2)$. Dann benützen wir (94). Es folgt:

$$\langle \psi_{j_2}^{m_2}, T_j^m \tilde{\psi}_{j_1}^{m_1} \rangle = (j^m j_1 m_1 | j_2 m_2) \frac{1}{2j_2+1} \times$$

$$\times \sum_{m_1' m_1' m_2'} (j^{m'} j_1 m_1' | j_2 m_2) \langle \psi_{j_2}^{m_2'}, T_j^{m'} \tilde{\psi}_{j_1}^{m_1'} \rangle$$

unabhängig von m_1, m und m_2 !

$$=: (j^m j_1 m_1 | j_2 m_2) \frac{(-1)^{2j}}{\sqrt{2j_2+1}} \underbrace{\langle j_2 \| T_j \| j_1 \rangle}_{\text{"reduziertes Matrixelement"}} \quad (95)$$

(In diesen Formeln haben wir benutzt, dass die Clebsch-Gordan Koeffizienten der $SU(2)$ reell sind.)

Wir schliessen, dass die Abhängigkeit von $\langle \psi_{j_2}^{m_2}, T_j^m \tilde{\psi}_{j_1}^{m_1} \rangle$ von m_1, m_2 und m vollständig

durch Clebsch-Gordan Koeffizienten, d.h. rein gruppentheoretisch, bestimmt ist.

Aus der Darstellungstheorie der $SU(2)$ ergeben sich daher die

Auswahlregeln: $M = 0$, es sei denn, dass

$$(i) \quad m_1 + m = m_2$$

$$(ii) \quad j_2 \in \{ |j_1 - j|, |j_1 - j| + 1, \dots, j_1 + j \}$$

(iii) Intensitätsregeln: Die Abhängigkeit von

$$\left\langle \begin{matrix} m_2 \\ j_2 \end{matrix}, \begin{matrix} m \\ j \end{matrix}, \begin{matrix} \tilde{m}_1 \\ j_1 \end{matrix} \right\rangle$$

von m_1, m_2 und m ist bis auf einen Proportionalitätsfaktor rein gruppentheoretisch, nämlich durch Clebsch-Gordan Koeffizienten, bestimmt.

Bemerkung. Diese Resultate sind leicht auf allgemeine kompakte dynamische Symmetriegruppen zu verallgemeinern.

§ 8. Mehrelektronensysteme: Atome und Moleküle.

8.1. Ausschluss (Pauli-)Prinzip für Elektronen - Quantenstatistik

Der Hilbertraum für ein System von N nicht-relativistischen Elektronen muss im Raum

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}^{(N)} &= L^2(\mathbb{R}^{3N}) \otimes \mathcal{H}_S^{(N)}, \\ \text{wo} \quad \mathcal{H}_S^{(N)} &= (\mathbb{C}^2)^{\otimes N} \text{ der Spinraum ist,} \end{aligned} \right\} (8.1)$$

enthalten sein. Nun sind aber Elektronen identische Teilchen, (ein Begriff, dem es in der klassischen Mechanik nicht gibt). Der Begriff "identischer Teilchen" beinhaltet, dass es keine Wechselwirkungen oder Messungen gibt, die zwischen zwei identischen Teilchen unterscheiden können. Daraus folgt, dass jede Observable für ein System von N identischen Teilchen unter beliebigen Permutationen der Teilchennummern invariant sein muss, d.h. symmetrisch in den Teilchennummern

sein muss. Dies gilt insbesondere für den Hamiltonoperator, denn die Wechselwirkungen in einem System N identischer Teilchen dürfen nicht zwischen Konfigurationen unterschiedlicher Nummerierungen unterscheiden; ausserdem ist die Energie eine Observable (Strahlungsvorgänge, statistische Mechanik).

Sei S_N die Gruppe aller Permutationen von N Symbolen, $1, \dots, N$. Der in (8.1) definierte Hilbertraum $\mathcal{H}^{(N)}$ trägt eine reduzible, unitäre Darstellung, V , von S_N : Für $\pi \in S_N$ haben wir

$$V(\pi) = V_B(\pi) \otimes V_S(\pi), \tag{8.2}$$

wo

$$(V_B(\pi) \psi)(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \psi(\vec{x}_{\pi^{-1}(1)}, \dots, \vec{x}_{\pi^{-1}(N)}),$$

für $\psi \in L^2(\mathbb{R}^{3N})$, und (8.3)

$$(V_S(\pi) v)(s_1, \dots, s_N) = v(s_{\pi^{-1}(1)}, \dots, s_{\pi^{-1}(N)}),$$

$v \in \mathcal{H}_S^{(N)}$, (d.h. $v = \sum_{s_1, \dots, s_N} v(s_1, \dots, s_N) u_{s_1} \otimes \dots \otimes u_{s_N}$,

$$u_{s=\uparrow} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \in \mathbb{C}^2, \quad u_{s=\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \in \mathbb{C}^2. \quad \underline{3.}$$

Sei χ der Charakter einer (irreduziblen) Darstellung, ρ , von S_N . Der orthogonale Projektor, $P^{(\chi)}$, auf den maximalen Teilraum von $\mathcal{H}^{(N)}$, der eine zu ρ quasi-äquivalente (d. h. bis auf Multiplizität äquivalente) Darstellung von S_N trägt, ist gemäss unserer Kenntnisse der Darstellungstheorie durch

$$P^{(\chi)} = \frac{1}{N!} \sum_{\pi \in S_N} \overline{\chi(\pi)} V(\pi) \quad (8.4)$$

gegeben. Wie eben erklärt, vertauschen alle "Observablen" und der Hamilton Operator, $H^{(N)}$, mit $P^{(\chi)}$. Daher ist $P^{(\chi)} \mathcal{H}^{(N)}$ ein Teilraum von $\mathcal{H}^{(N)}$, der unter der Zeitevolution, der Aktion der "Observablen" und der Darstellung V von S_N invariant ist.

4.

Zwei Beispiele solcher Projektoren spielen eine besondere Rolle:

$$P^{(s)} := \frac{1}{N!} \sum_{\pi \in S_N} V(\pi), \quad (8.5)$$

der Projektor auf den Unterraum, $\mathcal{H}_s^{(N)}$, der total symmetrischen Wellenfunktionen in $\mathcal{H}^{(N)}$ (ρ trivial), und

$$P^{(a)} := \frac{1}{N!} \sum_{\pi \in S_N} \sigma(\pi) V(\pi), \quad (8.6)$$

$$\begin{aligned} \sigma(\pi) &= \text{Signum von } \pi \in S_N \\ &= (-1)^t, \quad t = \text{Zahl der Transpositionen} \\ &\quad \text{in } \pi, \quad (\rho \text{ "alternierend"}) \end{aligned}$$

der Projektor auf den Unterraum, $\mathcal{H}_a^{(N)}$, der total antisymmetrischen Zustände in $\mathcal{H}^{(N)}$. Im Beispiel

$P^{(\chi)} = P^{(s)}$ gilt offenbar $\chi(\pi) = 1, \forall \pi$, der Charakter der trivialen Darstellung von S_N ; im Beispiel $P^{(\chi)} = P^{(a)}$ ist $\chi(\pi) = \sigma(\pi), \forall \pi$, der Charakter der alternierenden Darstellung von S_N .

Allgemeiner werden die irreduziblen Charaktere der Permutationsgruppe durch Young'sche Diagramme

indiziert: Man schreibt die Ziffern $1, \dots, N$ in h Zeilen von Kästchen so, dass in der ν^{ten} Zeile $\alpha_\nu \leq N$ Kästchen Platz finden, mit

$$\alpha_1 \geq \alpha_2 \geq \dots \geq \alpha_h, \text{ und} \quad (8.7)$$

$$\sum_{\nu=1}^h \alpha_\nu = N.$$

Dem Charakter der trivialen Darstellung ordnet man das Diagramm $\alpha_1 = N, \alpha_\nu = 0, \nu > 1$, zu, dem Charakter der alternierenden Darstellung das Diagramm $\alpha_\nu = 1, \nu = 1, \dots, N$ (eine Kolonne) zu.

Die Darstellungstheorie der Permutationsgruppen ist in einem separaten Skript entwickelt. Das ist eine nicht ganz triviale Angelegenheit. Zum Glück wird es sich herausstellen, dass wir als Folge des Pauli-Prinzips und eines gruppentheoretischen Satzes von Weyl fast nichts von dieser Darstellungstheorie zu wissen brauchen.

Nun können wir das Pauli-Prinzip, oder Ausschlussprinzip für Elektronen formulieren, das ursprünglich (in etwas anderer Form) von Pauli aus spektroskopischen Daten abgeleitet wurde.

Pauli-Prinzip. Alle reinen, physikalischen Zustände eines N -Elektronensystems entsprechen Einheitsstrahlen im Hilbertraum

$$\mathcal{H}_a^{(N)} := \mathcal{P}^{(a)} \mathcal{H}^{(N)} \quad (8.8)$$

der total antisymmetrischen Wellenfunktionen. D.h.

$$V(\pi)\psi = \sigma(\pi)\psi, \quad \forall \pi \in S_N, \quad \forall \psi \in \mathcal{H}_a^{(N)}.$$

Allgemeiner haben wir die folgende Situation:

- (1) Das Pauli Prinzip gilt für alle Teilchen mit halbzahligem Spin; (Fermionen, Fermi-Dirac Statistik).
- (2) Die reinen Zustände eines Systems N identischer Teilchen mit ganzzahligem Spin entsprechen den Einheitsstrahlen im Hilbertraum

$$\mathcal{H}_s^{(N)} := P^{(s)} \mathcal{H}^{(N)}$$

der total symmetrischen Wellenfunktionen; (Bosonen Bose-Einstein Statistik).

Der in den Aussagen (1) und (2) formulierte Zusammenhang zwischen Spin und Statistik kann nur im Rahmen der lokalen, relativistischen Quantenfeldtheorie (\rightarrow WS 2005/06) verstanden werden. Allgemein wurde er zuerst von M. Fierz, 1939, verstanden.

Kann man sich vorstellen, dass es auch Teilchen gibt, deren Symmetriecharakter durch eine höherdimensionale, irreduzible Darstellung der Permutationsgruppe ($\chi(\pi) \neq 1, \epsilon(\pi)$) beschrieben wird? Man würde dann von Parastatistik sprechen. Die allgemeine Antwort auf diese Frage wurde erst vor ein paar Jahren gefunden.

(3) Doplicher - Roberts Theorem. In der lokalen, relativistischen Quantenfeldtheorie sind alle physikalischen Zustände entweder total symmetrisch oder

total antisymmetrisch unter Vertauschung von Teilchen einer Teilchensorte (Elektronen, Pionen, Nukleonen, ...), falls man auch alle inneren Freiheitsgrade wie Isospin, Farbe, ..., berücksichtigt, und es gilt der übliche Zusammenhang zwischen Spin und Statistik.

(4) Es ist natürlich zu fragen, ob die Art der Quantenstatistik identischer Teilchen von der Dimension des Raums abhängen könnte. Die Antwort auf diese Frage ist ja: Wir betrachten N identische Teilchen im Raum \mathbb{R}^D , $D = 1, 2, 3, \dots$. Es soll gelten, dass zwei Teilchen zur gleichen Zeit nie den gleichen Raumpunkt besetzen können. Der klassische Konfigurationsraum, $Q^{(N)}$, dieses Systems ist dann

$$Q^{(N)} = \mathbb{R}^{DN} \setminus \mathcal{D}, \quad (8.9)$$

$$\mathcal{D} := \{ \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N \mid \vec{x}_i = \vec{x}_j, \text{ für mind. ein Paar } i \neq j \}.$$

In der Quantenmechanik sind zwei Konfigurationen solcher Teilchen aber äquivalent, falls sie sich nur durch Ummumerierung der Teilchennummern unterscheiden. Der entsprechende Konfigurationsraum ist also

$$Q_0^{(N)} := Q^{(N)} / S_N. \quad (8.10)$$

Der Raum $Q_0^{(N)}$ ist i.a. nicht einfach zusammenhängend. Wenn π_1 die Poincaré'sche Fundamentalgruppe bezeichnet, so gilt:

$$\pi_1(Q_0^{(N)}) = \{1\}, \quad D=1 \quad (8.11)$$

$$(|\pi_0(Q^{(N)})| = |S_N|, \text{ für } D=1)$$

$$\pi_1(Q_0^{(N)}) = B_N, \quad D=2, \quad (8.12)$$

wo B_N die Artin'sche Zopfgruppe bezeichnet,

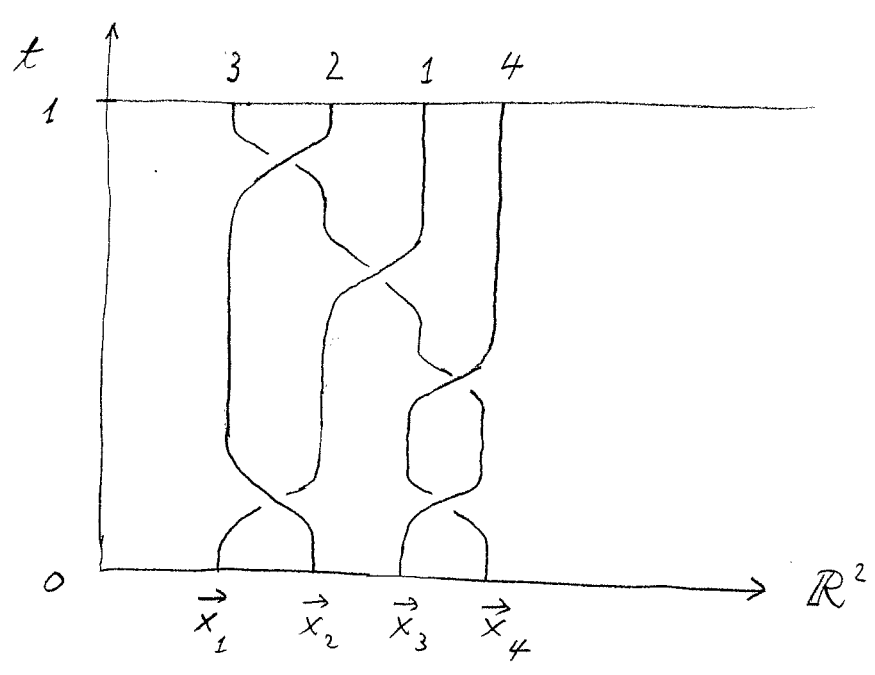
und

$$\pi_1(Q_0^{(N)}) = S_N, \quad D \geq 3. \quad (8.13)$$

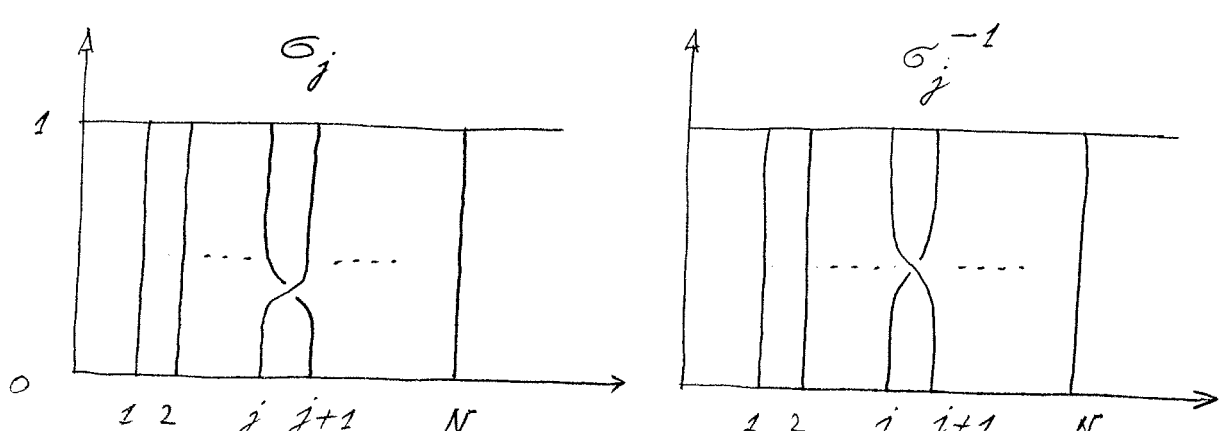
Die Zopfgruppe B_N besteht aus Isotopieklassen sich nicht-überschneidender "Weltlinien" in

in $\mathbb{R}^2 \times [0, 1]$, deren Endpunkte einer Permutation ihrer Anfangspunkte entsprechen. Der Gruppenmultiplikation entspricht das Zusammensetzen solcher N -Tupeln von Weltlinien und Reskalieren der "Zeitvariablen", t , auf das Intervall $[0, 1]$.

Beispiel 1. Ein Element von B_4 .



Generatoren von B_N : Für $1 \leq j \leq N-1$,



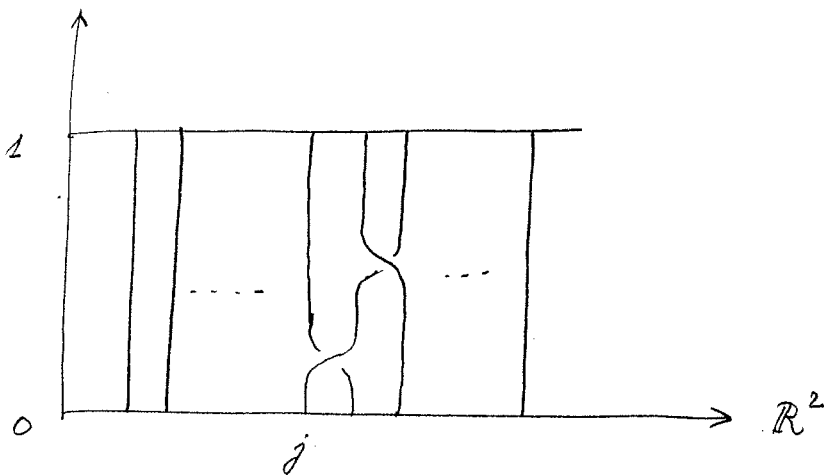
Jedes Element von B_N kann als Wort in den Generatoren $\sigma_1^{\pm 1}, \dots, \sigma_{N-1}^{\pm 1}$ geschrieben werden. Es gelten nur die folgenden Relationen:

$$(a) \quad \sigma_j \sigma_{j+1} \sigma_j = \sigma_{j+1} \sigma_j \sigma_{j+1}, \quad 1 \leq j \leq N-2,$$

$$(b) \quad \sigma_i \sigma_j = \sigma_j \sigma_i, \quad |i-j| \geq 2,$$

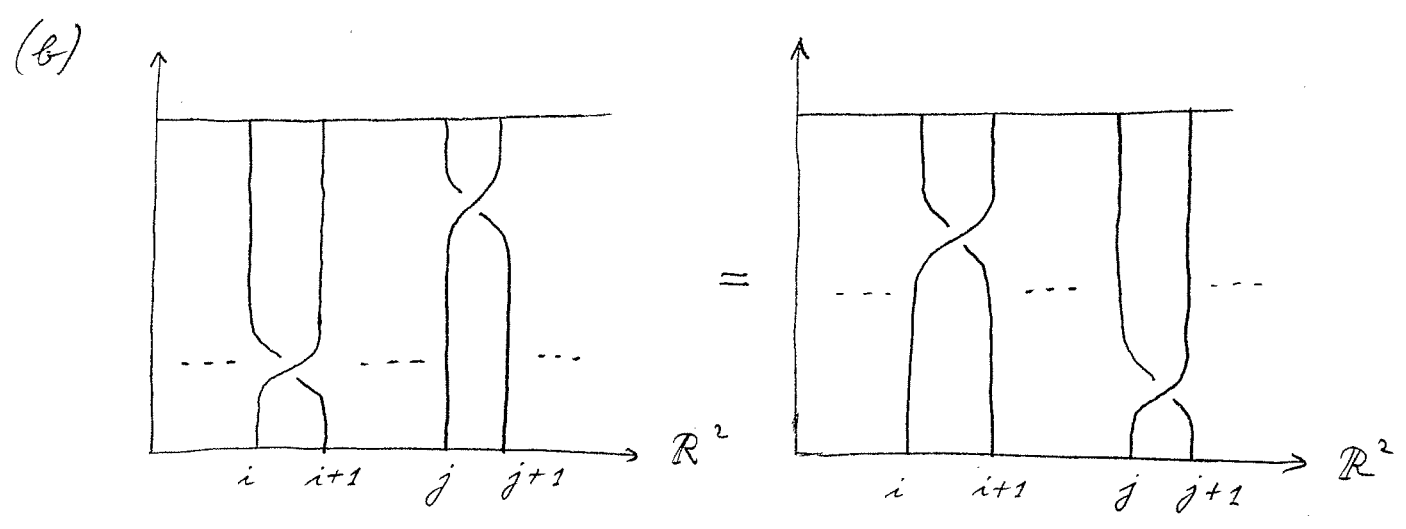
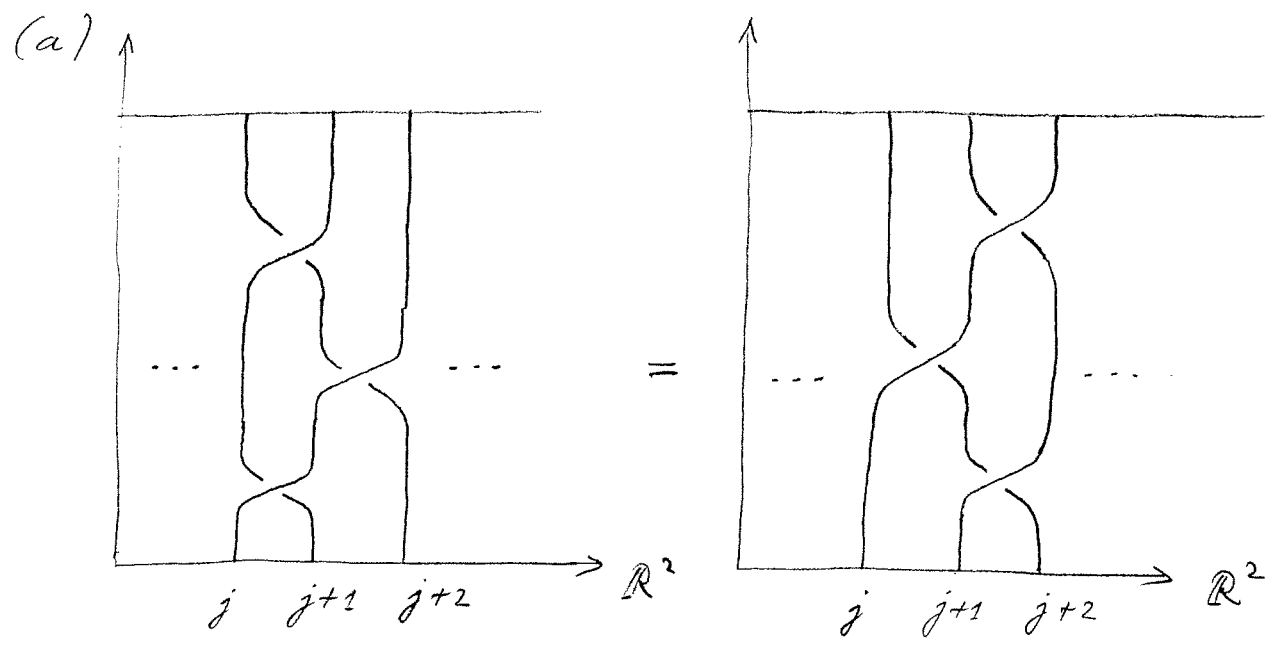
und die daraus durch Inversion abzuleitenden.

Beispiel 2. $\sigma_j \sigma_{j+1}^{-1}$



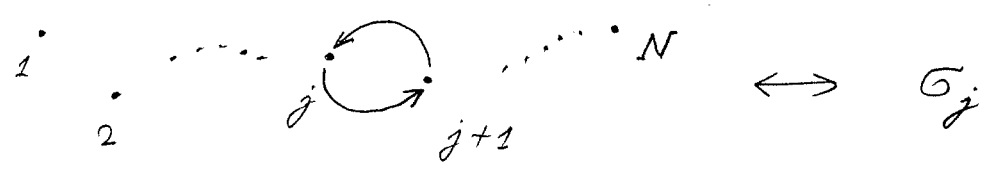
Beispiel 3. Das in Beispiel 1 dargestellte Element von B_4 entspricht dem Wort: $b = \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_3^{-1} \sigma_1^{-1}$.

Die Relationen (a) und (b) kann man leicht graphisch "beweisen":



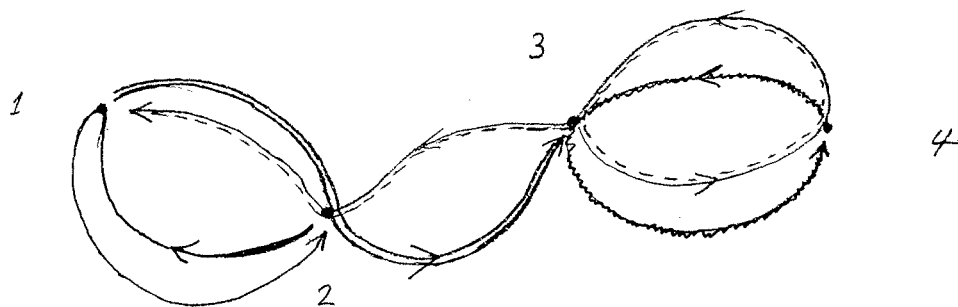
Zum Verständnis der Gleichheiten denke man an Gummibänder!

Um zu verstehen, dass $B_N = \pi_1(Q_0^{(N)})$, zeichne man sich ein paar Pfade in $Q^{(N)}$, die in $Q_0^{(N)}$ geschlossen sind:



Beispiel 4. Das in Beispiel 1 dargestellte Element

$b = \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3^2 \sigma_1^{-1} \in B_4$ entspricht den Pfaden



Nun wollen wir die Quantenmechanik N identischer

Punktteilchen im \mathbb{R}^2 entwickeln. Sei $M^{(N)} := \widetilde{Q}_0^{(N)}$

der universelle Überlagerungsraum von $Q_0^{(N)}$, d.h.

der Raum der Paare $(q^{(N)}, b)$, wo $q^{(N)} \in Q_0^{(N)}$,

d.h. $q^{(N)} = [\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N] = [\vec{x}_{\pi(1)}, \dots, \vec{x}_{\pi(N)}]$, $\forall \pi \in S_N$,

mit $\vec{x}_i \neq \vec{x}_j$, für $i \neq j$, und $b \in \pi_1(Q_0^{(N)}) = B_N$.

Einen Punkt $(q^{(N)}, b) \in M^{(N)}$ kann man als Bewe-

gung von $q^{(N)}$ dem Pfade b entlang auffassen,

wie in Beispiel 4 skizziert. (Die Isotopieklasse

dieser Bewegung stellt das Element $b \in B_N$ dar.)

Quantenmechanische Wellenfunktionen sind Funktionen auf $M^{(N)}$ mit Werten in einem Hilbertraum $\mathcal{H}_{IF}^{(N)}$ von "inneren Freiheitsgraden":

$$\psi(q^{(N)}, b) \in \mathcal{H}_{IF}^{(N)}$$

Da zwei Konfigurationen, $(q^{(N)}, b')$ und $(q^{(N)}, b'')$, $b', b'' \in B_N$, physikalisch äquivalent sind, müssen $\psi(q^{(N)}, b')$ und $\psi_b(q^{(N)}, b') := \psi(q^{(N)}, b \cdot b')$ ($b'' = b \cdot b'$) den gleichen Zustand des Systems darstellen. Daraus folgt, dass

$$\psi_b = V(b) \psi, \quad (8.14)$$

wo $V(b)$ eine unitäre Abbildung von $\mathcal{H}_{IF}^{(N)}$ auf sich selbst darstellt, die mit allen "Observablen" des Systems und der Dynamik vertauscht. Falls $\mathcal{H}_{IF}^{(N)} = \mathbb{C}$ ist, so ist $V(b)$ ein Phasenfaktor, $e^{2\pi i \theta(b)}$, $\theta(b) \in \mathbb{R}$. Man sieht nun leicht, dass

$$V(b_1 \cdot b_2) = V(b_1) \cdot V(b_2), \tag{8.15}$$

d.h. V ist eine unitäre Darstellung von B_N auf $\mathcal{H}_{IF}^{(N)}$. Die "Quantenstatistik" eines solchen N -Teilchen Systems wird durch die Wahl von V bestimmt. Der quantenmechanische Hilbertraum des Systems besteht dann aus allen Funktionen ψ auf $M^{(N)}$ mit Werten in $\mathcal{H}_{IF}^{(N)}$, für welche

$$\psi(q^{(N)}, b \cdot b') = V(b) \psi(q^{(N)}, b') \tag{8.16}$$

gilt. Auf diesen Funktionen definiert man das Skalarprodukt

$$\langle \psi, \varphi \rangle = \int_{\mathbb{R}^{2N}} \langle \psi(q^{(N)}, b), \varphi(q^{(N)}, b) \rangle_{\mathcal{H}_{IF}^{(N)}} dq^{(N)}, \tag{8.17}$$

wo $dq^{(N)} = \prod_{j=1}^N d^2x_j$ das Lebesgue'sche Mass auf \mathbb{R}^{2N} ist, und $\langle \cdot, \cdot \rangle_{\mathcal{H}_{IF}^{(N)}}$ das Skalarprodukt auf $\mathcal{H}_{IF}^{(N)}$ bezeichnet. Auf Grund von

(8.16) und der Unitarität von V auf $\mathcal{H}_{IF}^{(N)}$ ist

die rechte Seite von (8.17) unabhängig von

$b \in B_N!$ Dem Hilbertraum aller Funktionen,

ψ , auf $M^{(N)}$ mit Werten in $\mathcal{H}_{IF}^{(N)}$, für die

(8.16) gilt und $\langle \psi, \psi \rangle$ endlich ist, bezeichnen

wir mit $\mathcal{H}^{(N)}$. Reine Zustände des Systems

sind Strahlen

$$[\psi] := \left\{ \varphi \in \mathcal{H}^{(N)} : \exists \text{ unitäre Abb. } U: \mathcal{H}_{IF}^{(N)} \rightarrow \mathcal{H}_{IF}^{(N)} \text{ so, dass } \varphi = U \psi \right\}. \quad (8.1)$$

Wir behaupten nun, dass die hier skizzierte Theorie

der sog. Zopf Statistik eine Verallgemeinerung

der zu Beginn dieses Abschnitts beschriebenen Permu-

tationsstatistik darstellt: Jedes Element $b \in B_N$

entspricht einer Isotopieklasse sich nicht-überschne-

sender Weltlinien in $\mathbb{R}^2 \times [0,1]$, deren Endpunkte

einer Permutation, $\pi = \pi(b) \in S_N$, ihrer Anfangspunkte entsprechen; d.h. jedes $b \in B_N$ bestimmt eine eindeutige Permutation $\pi(b) \in S_N$. Wir definieren

$$P_N = \{ b \in B_N : \pi(b) = \text{Id.} \}. \quad (8.19)$$

(Dies ist die Untergruppe der sog. "reinen Zöpfe" in B_N . Man sieht sofort, dass P_N ein Normalteiler in B_N ist, und

$$B_N / P_N = S_N. \quad (8.20)$$

(Falls nun die Darstellung V von B_N auf $\mathcal{H}_{IF}^{(N)}$ die ganze Untergruppe P_N von B_N auf den Einkheitsoperator auf $\mathcal{H}_{IF}^{(N)}$ abbildet, dann entsteht V aus einer Darstellung, \tilde{V} , von S_N auf $\mathcal{H}_{IF}^{(N)}$:

$$V(b) = \tilde{V}(\pi(b)), \quad (8.21)$$

und wir finden wieder die alte Permutationsstatistik

(Beliebige Parastatistik wäre dann möglich, falls z.B.
 $\mathcal{H}_{IF}^{(N)} = \mathbb{C}^{N!}$.)

Die hier als Verallgemeinerung der Permutationsstatistik für zweidimensionale N -Teilchen Systeme entwickelte Zopfstatistik kommt in der Natur in zweidimensionalen Systemen der Festkörperphysik, z.B. Quanten Hall Flüssigkeiten, zumindest näherungsweise vor! Sie kann immer als eine Art Aharonov-Bohm Effekt aufgefasst werden, aber dies ist nur im Falle, wo $\mathcal{H}_{IF}^{(N)} = \mathbb{C}$ ist, einfach zu verstehen. Ich möchte an dieser Stelle auf diese mathematisch aussprachsrollen Dinge nicht näher eingehen; (siehe Übungen).

Zusammengefasst folgt aus (8.11) - (8.13) für quantenmechanische N -Teilchen systeme (mit der Zwangsbedingung, dass zwei Teilchen gleichzeitig

nicht den gleichen Raumpunkt besetzen können):

D = 1: Kein Unterschied zwischen Fermionen und Bosonen. Der Begriff der Quantenstatistik hat keine invariante Bedeutung.

D = 2: Quantenstatistik durch unitäre Darstellungen der Zopfgruppen B_N beschrieben.

D ≥ 3: Quantenstatistik durch unitäre Darstellungen der Permutationsgruppen S_N beschrieben. (Tatsächlich kommen nur die triviale Darstellung, (Bose-Einstein Statistik für Teilchen mit ganzzahligem Spin), und die alternierende Darstellung, (Fermi-Dirac Statistik für Teilchen mit halbzahligem Spin) vor!)

Bevor wir die Quantenstatistik auf den Atombau anwenden, müssen wir noch ein konzeptuelles Problem, die

Verträglichkeit von Quantenstatistik mit Lokalität

betreffend, angehen: Wieso können wir ein isoliertes Wasserstoffatom so behandeln als gäbe es nur ein einziges Elektron auf der Welt, wo doch der Gesamtzustand aller Elektronen im Prinzip durch eine total antisymmetrische Wellenfunktion zu beschreiben ist? Angenommen, wir beschreiben ein quantenmechanisches System bestehend aus einem H-Atom in Zürich und einem H-Atom in Rom, ist es wirklich nötig, die Wellenfunktion der zwei Elektronen zu antisymmetrisieren? Die Antwort ist, dass es keine Rolle spielt, ob man die Wellenfunktion zweier Elektronen antisymmetrisiert oder nicht, vorausgesetzt diese sind mit grosser Wahrscheinlichkeit sehr weit voneinander getrennt.

Der Zustand des Elektrons in Zürich werde durch

eine Wellenfunktion $\psi_Z(\vec{x}_1)$ beschrieben, derjenige des Elektrons in Rom durch $\psi_R(\vec{x}_2)$. Es gelte,

dass

$$\int |\psi_Z(\vec{x}) \psi_R(\vec{x})| d^3x =: \varepsilon_{ZR} \approx 0. \quad (8.22)$$

Da die Elektronen Fermionen sind, ist die korrekte Zweielektronenwellenfunktion durch

$$\psi_{ZR}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = c \cdot (\psi_Z(\vec{x}_1) \psi_R(\vec{x}_2) - \psi_Z(\vec{x}_2) \psi_R(\vec{x}_1)),$$

$$c \approx 1/\sqrt{2}$$

gegeben. Wir berechnen nun die Wahrscheinlichkeit

dafür, eines der beiden Elektronen im Volumenelement Δ nur den Punkt \vec{x} zu finden. Sie ist

durch

$$w_{\Delta} = \int_{\Delta} d^3x \left[\int d^3x_1 |\psi_{ZR}(\vec{x}, \vec{x}_1)|^2 + \int d^3x_2 |\psi_{ZR}(\vec{x}, \vec{x}_2)|^2 \right]$$

$$\approx \int_{\Delta} d^3x |\psi_R(\vec{x})|^2 \int d^3x_1 |\psi_Z(\vec{x}_1)|^2$$

$$+ \int_{\Delta} d^3x |\psi_Z(\vec{x})|^2 \int d^3x_2 |\psi_R(\vec{x}_2)|^2$$

$$- 2 \operatorname{Re} \left[\int_{\Delta} d^3x \psi_Z(\vec{x}) \overline{\psi_R(\vec{x})} \int d^3x_1 \overline{\psi_Z(\vec{x}_1)} \psi_R(\vec{x}_1) \right] \quad (8.23)$$

Wegen (8.22) kann der letzte Term in (8.23) vernachlässigt werden, und wir finden, dass

$$W_{\Delta} \approx W_{Z,\Delta} + W_{R,\Delta}. \quad (8.24)$$

Falls Δ in der Umgebung von Zürich liegt, so ist

$W_{R,\Delta} \approx 0$, und wir finden, dass

$$W_{\Delta} \approx W_{Z,\Delta}, \quad (8.25)$$

wie erwartet. Man bemerke, dass man in (8.25) nur

(8.22) benützt, jedoch $\psi_R(\vec{x})$ nicht explizite zu kennen braucht.

Sei H_Z der Hamilton Operator des H-Atoms in Zürich, H_R derjenige des H-Atoms in Rom und sei H_{ZR} derjenige des Gesamtsystems bestehend aus einem Proton in Zürich, einem in Rom und zwei Elektronen. Sei ψ_Z ein Eigenzustand von H_Z zum Eigenwert E_Z und ψ_R ein Eigen-

zustand von H_R zum Eigenwert E_R .

Da die Coulombwechselwirkungen zwischen den beiden Protonen, dem Proton in Rom und dem Elektron in Zürich ... und den beiden Elektronen vernachlässigbar klein sind, findet man leicht, dass

$$H_{ZR} \approx (\psi_Z(\vec{x}_1) \psi_R(\vec{x}_2) - \psi_Z(\vec{x}_2) \psi_R(\vec{x}_1))$$

$$\approx (E_Z + E_R) \cdot (\psi_Z(\vec{x}_1) \psi_R(\vec{x}_2) - \psi_Z(\vec{x}_2) \psi_R(\vec{x}_1)),$$

d. h. die Energie des Gesamtsystems ist näherungsweise additiv in den Energien der Teilsysteme!

Nun wollen wir fragen, ob der Begriff der Quantenstatistik für zusammengesetzte Systeme, wie Atome, Sinn macht. Wir betrachten z. B. die Gesamtwellenfunktion zweier H-Atome, bestehend aus zwei Protonen und zwei Elektronen:

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \vec{x}_4),$$

\vec{X}_i : Position des i ten Protons; \vec{x}_i : Position des i ten Elektrons; $i = 1, 2$.

Da Elektronen Fermionen sind, ist ψ antisymmetrisch in \vec{x}_1 und \vec{x}_2 . Auch Protonen sind Fermionen, und daher ist ψ antisymmetrisch in \vec{X}_1 und \vec{X}_2 . Hingegen hat ψ i. d. keine Symmetrie gegenüber Vertauschung von \vec{X}_i mit \vec{x}_j , denn Elektronen und Protonen sind voneinander unterscheidbar. Vertauschen wir gleichzeitig \vec{X}_1 mit \vec{X}_2 und \vec{x}_1 mit \vec{x}_2 , so ändert sich also ψ nicht, d. h. ψ ist symmetrisch in (\vec{X}_1, \vec{x}_1) und (\vec{X}_2, \vec{x}_2) . Es macht daher Sinn zu sagen, ein Wasserstoffatom sei ein Boson. Hingegen ist ein schweres Wasserstoffatom ein Fermion, denn es besteht aus einer ungeraden Anzahl von Fermionen, einem Proton, einem Neutron und einem Elektron, etc..

Um uns in die Quantenstatistik einzüben, behandeln wir jetzt das Heliumatom.

8.2. Das Heliumatom.

Der Atomkern des Heliumatoms besteht aus zwei Protonen und zwei Neutronen, die Hülle aus zwei Elektronen.

Den Kern behandeln wir zunächst idealisiert als unendlich schweres, zweifach geladenes Punktteilchen, das wir uns im Ursprung eines Cartesischen Koordinatensystems platziert vorstellen.

Der Hilbertraum der elektronischen Wellenfunktionen ist

$$\mathcal{H}_a^{(2)} = P^{(a)} (L^2(\mathbb{R}^6) \otimes \mathbb{C}^4), \quad (8.26)$$

(mit $\mathcal{H}_S^{(2)} = (\mathbb{C}^2)^{\otimes 2} = \mathbb{C}^4$). Wenn τ die Vertauschung der zwei Elektronen bezeichnet, so ist

$$P^{(a)} = \frac{1}{2} (\mathbb{1} - V(\tau)), \quad V(\tau) = V_B(\tau) \otimes V_S(\tau).$$

Die Projektoren $P_B^{(a)}$, $P_B^{(s)}$, $P_S^{(a)}$, $P_S^{(s)}$ sind wie in

(8.5), (8.6) definiert, mit $V \mapsto V_B, V_S$. Man sieht sofort, dass

$$P^{(a)} = P_B^{(s)} \otimes P_S^{(a)} + P_B^{(a)} \otimes P_S^{(s)}, \quad (8.27)$$

also

$$\mathcal{H}_\alpha^{(2)} = \left(\mathcal{H}_{B,S}^{(2)} \otimes \mathcal{H}_{S,\alpha}^{(2)} \right) \oplus \left(\mathcal{H}_{B,\alpha}^{(2)} \otimes \mathcal{H}_{S,S}^{(2)} \right) \quad (8.28)$$

Die Zerlegung

$$\mathcal{H}_S^{(2)} = \mathcal{H}_{S,\alpha}^{(2)} \oplus \mathcal{H}_{S,S}^{(2)}$$

reduziert auch die Darstellung $D_{1/2} \otimes D_{1/2} = D_0 \oplus D_1$

der $SU(2)$ auf dem Zweielektronen-Spinraum:

$\mathcal{H}_{S,\alpha}^{(2)}$ ist eindimensional und trägt die triviale Dar-

stellung D_0 , $\mathcal{H}_{S,S}^{(2)}$ ist dreidimensional und trägt

D_1 . Der totale Spin bestimmt also den Symmetrie

charakter der Spinwellenfunktion, und dieser bestimm

auf Grund des Pauli Prinzips den Symmetriecharakter

der Bahnwellenfunktion. (Dies ist ein Spezial-

fall eines allgemeinen Satzes von H. Weyl; siehe Zu-

satz - Skript.)

Nun studieren wir die Dynamik des Heliumatoms.

Die Spin - Bahn Wechselwirkung sei zunächst ver-

nachlässigt. Der Hamiltonoperator lautet dann:

$$H = - \frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) - Ze^2 \left(\frac{1}{|\vec{x}_1|} + \frac{1}{|\vec{x}_2|} \right) + \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|}, \quad (8.2)$$

und für das Heliumatom ist die Kernladungszahl

$Z=2$. H ist symmetrisch unter $1 \leftrightarrow 2$. Daher

sind $\mathcal{H}_{B,a}^{(2)}$ und $\mathcal{H}_{B,s}^{(2)}$ unter $e^{-itH/\hbar}$ invariante

Teilräume, und wir haben

$$H = H_s + H_a, \quad H_s = P_B^{(s)} H P_B^{(s)},$$

$$H_a = P_B^{(a)} H P_B^{(a)}.$$

Dies gilt auch noch, nachdem man die Elektronen

ans Strahlungsfeld gekoppelt hat ($\rightarrow \S 10$). Es

folgt, dass die Spektren von H_s und H_a zwei nicht

kombinierende Termssysteme ergeben.

Der Bahnraum $\mathcal{H}_B^{(2)} = L^2(\mathbb{R}^6)$ trägt die übliche

Darstellung der Rotationsgruppe $SO(3)$, $(U_B(\mathbb{R}),$

$R \in SO(3)$). H und $V_B(z)$ vertauschen mit U_B .

Die Unterräume $\mathcal{H}_{B,a}^{(2)}$, $\mathcal{H}_{B,s}^{(2)}$ sind also unter

U_B invariant, und Eigenräume von H_s und H_a

sind unter U_B invariant.

Sei E ein Eigenwert von H_s oder H_a und $\mathcal{H}_{E,s}$,
 resp. $\mathcal{H}_{E,a}$ der zugehörige Eigenraum. Wir nehmen
 an, $\mathcal{H}_{E,s}$, resp. $\mathcal{H}_{E,a}$ trage die irreduzible Darstellung
 D_l der Drehgruppe; ($l = \text{Bahndrehimpuls}$). Wir
 bezeichnen dann $\mathcal{H}_{E,s}$, $\mathcal{H}_{E,a}$ mit $\mathcal{H}_{E,s}(l)$, $\mathcal{H}_{E,a}(l)$.
 Der Eigenraum im Gesamthilbertraum, inklusive
 Spin, ist dann nach (8.28) durch

$$\mathcal{H}_{E,s}(l) \otimes \mathcal{H}_{S,a}^{(2)}, \text{ resp. } \mathcal{H}_{E,a}(l) \otimes \mathcal{H}_{S,s}^{(2)} \quad (8.30)$$

gegeben und trägt die Darstellung

$$D_l \otimes D_0 \simeq D_l, \text{ resp. } D_l \otimes D_1 = D_{l+1} \oplus D_l \oplus D_{l-1}$$

der quantenmechanischen Drehgruppe.

Berücksichtigt man die Spin-Bahn Kopplung,
 so ist nur der Gesamtdrehimpuls eine gute Quan-
 tenzahl. Daher spaltet jeder Eigenwert von H_a
 zu festem Bahndrehimpuls l in ein Triplet
 von Eigenwerten mit $j = l+1, l, l-1$ auf. Hingegen

spalten die Eigenwerte von H_s nicht weiter auf, solange die Rotationsinvarianz des Systems nicht durch äussere Felder gebrochen wird.

Wir führen die folgenden spektroskopischen Bezeichnungen ein:

$$\begin{array}{c} 2s+1 \\ l \\ j \end{array} \quad (8.31)$$

l : totaler Bahndrehimpuls, s : totaler Spin,

j : Gesamtdrehimpuls. Für $l=0, 1, 2, 3, 4, \dots$

benützt man in der Spektroskopie die Bezeichnungen

S, P, D, F, G, ... (oder auch s, p, d, f, g, ...).

Unsere Diskussion kann wie folgt zusammengefasst werden:

Die Energieniveaus von H_s (symmetrische Bahnwellenfunktionen) sind Singulettts, $^1S_0, ^1P_1, ^1D_2, \dots$; diejenigen von H_a (antisymmetrische Bahnwellenfunktionen) sind Triplettts, $^3P_{0,1,2}, ^3D_{1,2,3}$, ausser für $l=0$, d.h. 3S_1 . Zwischen diesen beiden Term-

systemen gibt es in guter Näherung keine Übergänge

Die bahnsymmetrischen Zustände nennt man

Parahelium; die bahnantisymmetrischen Zustände

Orthohelium. Die Parität eines Zustandes ist

$$\pi = (-1)^l \quad (\rightarrow \text{Kugelfunktionen}).$$

Nach dieser qualitativ-gruppentheoretischen Diskussion des Heliumspektrums wollen wir dieses

nun quantitativ untersuchen. Dazu kann man

die zeitunabhängige Störungstheorie benutzen.

Wir zerlegen H in $H_0 + V$, wo

$$H_0 = H_{01} + H_{02},$$

$$H_{0i} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{|\vec{x}_i|}, \quad i=1,2, \quad (8.32)$$

$$V = \frac{e^2}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|}.$$

Wir betrachten V als Störung von H_0 . Eigenwerte

und Eigenfunktionen von H_{01}, H_{02} kennen wir aus

§ 3 (Wasserstoffatom):

$$E_{n_i}, \quad \varphi_{n_i l_i m_i}(\vec{x}_i), \quad i=1,2.$$

Aus diesen Eigenfunktionen bilden wir Eigenfunktionen von $H_{01} + H_{02}$ in $\mathcal{H}_{B,s}^{(2)}$. Für $n_1 = n_2, l_1 = l_2, m_1 = m_2$ gibt es nur die symmetrische Wellenfunktion

$$\varphi_{n_1, l_1, m_1}(\vec{x}_1) \varphi_{n_1, l_1, m_1}(\vec{x}_2) \in \mathcal{H}_{B,s}^{(2)}$$

Aufgrund des Pauliprinzips ist dann die Spinwellenfunktion antisymmetrisch, d.h. $s=0$.

I.A. können wir zwei verschiedene Wellenfunktionen bilden:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{n_1, l_1, m_1} \otimes \varphi_{n_2, l_2, m_2} + \varphi_{n_2, l_2, m_2} \otimes \varphi_{n_1, l_1, m_1}] \in \mathcal{H}_{B,s}^{(2)}$$

und

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{n_1, l_1, m_1} \otimes \varphi_{n_2, l_2, m_2} - \varphi_{n_2, l_2, m_2} \otimes \varphi_{n_1, l_1, m_1}] \in \mathcal{H}_{B,a}^{(2)}$$

Sie sind Eigenfunktionen von H_0 zum Eigenwert $E_{n_1} + E_{n_2}$. Wie sieht das Spektrum von H_0 aus?

Tiefster Eigenwert = $2E_1$

Nächst höher-liegende E.W.'s: $E_1 + E_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} E_1$

Ein Energiewert $E > E_1$ liegt im kontinuierlichen Spektrum von H_0 ; (ein Elektron im Grundzustand,

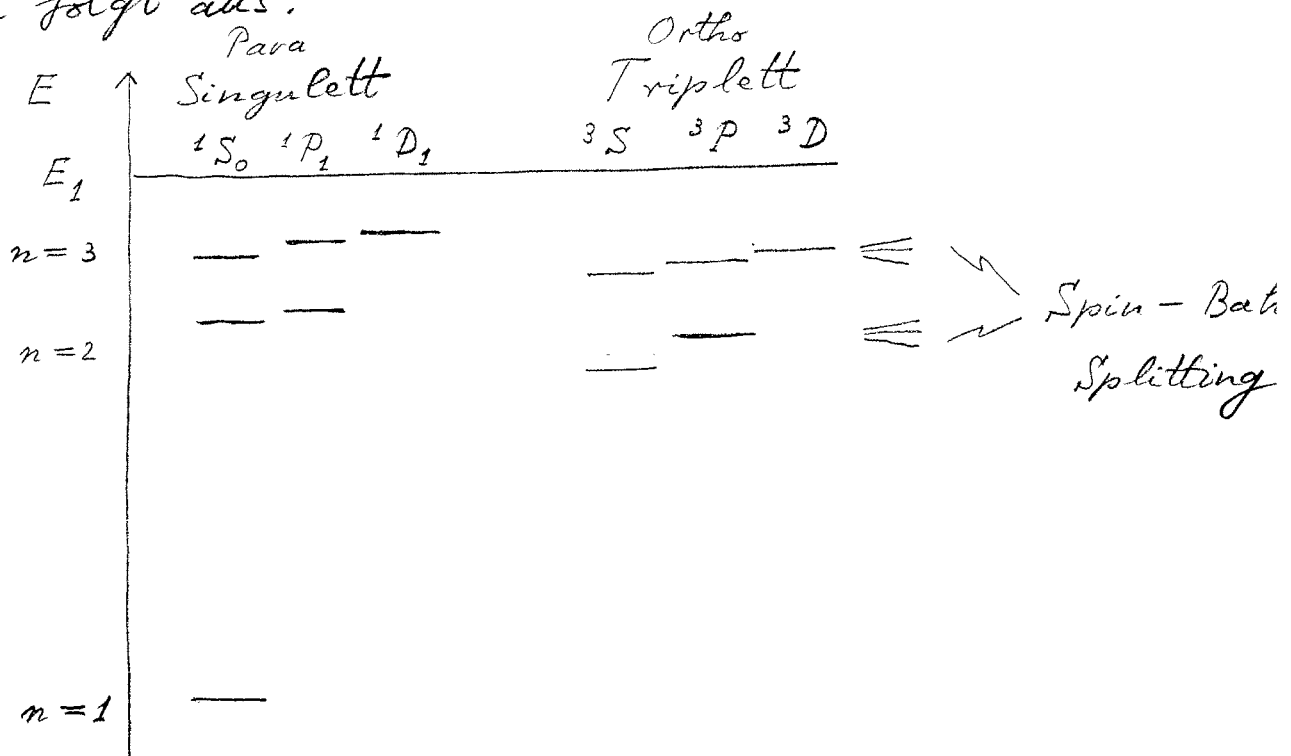
das zweite ∞ weit vom Kern entfernt!).

Die Eigenwerte $E_n + E_m$ von H_0 , für $n > 1, m > 1$, liegen alle im kontinuierlichen Spektrum von H_0 , denn $E_2 + E_2 = \frac{1}{2} E_1 > E_1$. Man erwartet, dass die Störung V alle diese Eigenwerte in Resonanzen verwandelt.

Die Grundzustandseigenfunktion von H_0 ist eindeutig ($\varphi_{100} \otimes \varphi_{100}$) und gehört zu $\mathcal{H}_{B,s}^{(2)}$. Der Eigenwert ist $E_1 + E_1$. Zu den höheren Eigenwerten $E_1 + E_n$ gibt es Eigenfunktionen φ_{nlm} in $\mathcal{H}_{B,s}^{(2)}$ und Eigenfunktionen χ_{nlm} in $\mathcal{H}_{B,\alpha}^{(2)}$. Die Niveaux $E_1 + E_n$ sind für $n > 1$ zufällig entartet, da $l = 0, 1, \dots, n-1, (s = 0, 1)$. Die zufällige Entartung in l wird durch V sehr wahrscheinlich aufgehoben, (diejenige in s durch die Spin-Bahn Kopplung).

Qualitativ sieht daher das Termchema von Helium

wie folgt aus:



Für die Störungsrechnung bilden die Funktionen

$\{\psi_{nlm}\}$ und $\{\chi_{nlm}\}$ bereits die adaptierten Basen.

Explizite Rechnungen in erster Ordnung Störungstheorie in V ergeben eine Übereinstimmung

innerhalb von 10% - 20% mit dem Experiment.

Wir lassen sie weg; (\rightarrow Übungen).

Wir lassen sie weg; (\rightarrow Übungen).

Qualitativ kann man gut verstehen, wieso die

Triplet Zustände zu etwas tiefere Eigenwerten ge-

hören als die entsprechenden Singulett Zustände: Im

Triplet Zustand sind die elektronischen Bahnwellenfunktionen total antisymmetrisch, die Elektronen daher im Mittel weiter voneinander entfernt als in den entsprechenden symmetrischen Bahnwellenfunktionen des Singulett Zustandes. Daher ist die Elektronenrepulsion im Triplet Zustand eher kleiner als im entsprechenden Singulett Zustand. Genauerer lernt man aus der Berechnung des Austauschintegrals

$$A_{nl} = e^2 \int \frac{\varphi_{100}(\vec{x}_1) \varphi_{nlm}(\vec{x}_2) \varphi_{100}(\vec{x}_2) \varphi_{nlm}(\vec{x}_1)}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} d^3x_1 d^3x_2 \quad (8.33)$$

Dann gilt in erster Ordnung Störungstheorie

$$\Delta E_{nl}^{(s)} - \Delta E_{nl}^{(a)} = 2A_{nl} > 0, \quad (8.34)$$

wie man leicht sieht; (\rightarrow Übungen).

Zur genaueren Berechnung der Grundzustandsenergie des Heliumatoms eignet sich das Rayleigh-Ritz'sche Variationsprinzip:

Sei H ein nach unten beschränkter, selbstadjungierter Operator auf dem Hilbertraum \mathcal{H} . Dann

gilt

$$E_0 \equiv \inf \sigma(H) = \inf_{\psi \in D(H)} \frac{\langle \psi, H\psi \rangle}{\langle \psi, \psi \rangle} \quad (8.35)$$

Falls E_0 ein Eigenwert von H ist, so gilt

$$E_0 = \min_{\psi \in D(H)} \frac{\langle \psi, H\psi \rangle}{\langle \psi, \psi \rangle} = \langle \psi_0, H\psi_0 \rangle, \quad (8.36)$$

wo ψ_0 ein normierter Grundzustand (Eigenfunktion von H zum E.W. E_0) von H ist.

Beweis. Sei $\{E_H(\lambda)\}$ die Schar der spektralen Projektoren von H . Nach dem Spektralsatz gilt, dass

$$\begin{aligned} \langle \psi, H\psi \rangle &= \int_{\sigma(H)} \lambda \, d\langle \psi, E_H(\lambda)\psi \rangle \geq E_0 \int d\langle \psi, E_H(\lambda)\psi \rangle \\ &= E_0 \langle \psi, \psi \rangle, \end{aligned} \quad (8.37)$$

mit "=", falls ψ ein Grundzustand von H ist.

Als Ansatzwellenfunktion für den Grundzustand des Heliumatoms wählen wir nun

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{\alpha^3}{\pi} e^{-\alpha(|\vec{x}_1| + |\vec{x}_2|)}, \quad (8.38)$$

multipliziert mit der antisymmetrischen Singlett

Wellenfunktion im Spinraum. Die Konstante α ist

ein freier Parameter, den wir schliesslich optimal wählen werden. Man findet man durch explizites Rechnen (\rightarrow Übungen)

$$\langle \psi, -\Delta_i \psi \rangle = \alpha^2,$$

$$i = 1, 2$$

$$- \langle \psi, \frac{1}{|\vec{x}_i|} \psi \rangle = -\alpha,$$

$$\langle \psi, \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} \psi \rangle = \frac{5}{8} \alpha,$$

(man benütze Polarkoordinaten!). Also folgt nach

Rayleigh - Ritz

$$E_0 \leq \min_{\alpha} E(\alpha), \quad (8.39)$$

wo

$$E(\alpha) = 2 \frac{\hbar^2}{2m} \alpha^2 - 2Z e^2 \alpha + \frac{5}{8} e^2 \alpha$$

Das Minimum wird für

$$\alpha = \alpha_0 = \frac{m e^2}{\hbar^2} \left(Z - \frac{5}{16} \right) \quad (8.40)$$

erreicht, und

$$E(\alpha_0) = - \frac{m e^4}{\hbar^2} \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \quad (8.41)$$

Falls man die Coulomb Repulsion der Elektronen ver-

nachlässigt, hat man

$$\alpha_1 = \frac{me^2}{\hbar^2} Z,$$

$$E(\alpha_1) = -\frac{me^4}{\hbar^2} Z^2.$$

Den Shift $Z \rightarrow Z - \frac{5}{16}$ kann man als Abschirmung der Kernladung durch die Elektronenwolke verstehen. Die Grundzustandsenergie eines Einneutroniums ist $-\frac{me^4}{2\hbar^2} Z^2$. Als untere Schranke für die Ionisationsenergie von He findet man also

$$I \geq \frac{me^4}{\hbar^2} \left[\left(2 - \frac{5}{16}\right)^2 - \frac{1}{2} \cdot 4 \right] = 1.695 \text{ Rydberg},$$

($Z = 2$). Der experimentelle Wert ist

$$I_{\text{exp.}} = 1.810 \text{ Rydberg}.$$

Benützt man eine grössere Klasse von Ansatzwellenfunktionen und Korrekturen, wie die endliche Masse des Heliumkerns, relativistische Korrekturen und die "Lamb-shift" (QED), so ist die Übereinstimmung zwischen theoretischem und experimentellem Wert von I phänomenal gut; (Pekeris).

8.3. Vielelektronen atome.

In diesem Abschnitt studieren wir Atome mit $N = 3, 4, \dots$ Elektronen zunächst gruppentheoretisch.

Der Hilbertraum der Elektronen ist

$$\mathcal{H}_\alpha^{(N)} = P^{(\alpha)}(\mathcal{H}_B^{(N)} \otimes \mathcal{H}_S^{(N)}), \quad \mathcal{H}_B^{(N)} = L^2(\mathbb{R}^{3N}), \quad (8.4)$$

$$\mathcal{H}_S^{(N)} = (\mathbb{C}^2)^{\otimes N} \simeq \mathbb{C}^{2^N}$$

Vernachlässigen wir die Spin-Bahn Kopplung, so ist der Hamilton Operator eines Atoms mit Kernladungszahl

Z und N Elektronen durch

$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{|\vec{x}_i|} \right\} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|} \quad (8.43)$$

gegeben; (Kern \approx ∞ schwer). Mit Hilfe des Kato-Kriteriums zeigt man, dass H selbstadjungiert und nach unten beschränkt ist. Unser gegenwärtiges Ziel ist es, das Spektrum von H qualitativ, mit Hilfe der Gruppentheorie, zu untersuchen.

Die Permutationsgruppe S_N wirkt auf $\mathcal{H}_B^{(N)}$ und $\mathcal{H}_S^{(N)}$ wie in (8.2) und (8.3) angegeben. Die quanten-

mechanische Drehgruppe $SU(2)$ hat auf $\mathcal{H}_S^{(N)}$ die Darstellung $U_S = (D_{1/2})^{\otimes N}$, auf $\mathcal{H}_B^{(N)}$ die Darstellung

$$(U_B(A) \varphi)(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \varphi(R(A)^{-1} \vec{x}_1, \dots, R(A)^{-1} \vec{x}_N),$$

$A \in SU(2)$. $U_{B/S}$ vertauscht mit der Darstellung

$V_{B/S}$ von S_N . Der Hamiltonoperator H vertauscht

mit $U_B \otimes U_S$ und $V_B \otimes V_S$. Vor Einschalten der

Spin-Bahn Kopplung und im magnetfeldfreien Raum

wirkt H auf $\mathcal{H}_S^{(N)}$ trivial. Daher genügt es zu-

nächst, H auf $\mathcal{H}_B^{(N)}$ zu studieren. Der Eigenraum

in $\mathcal{H}_B^{(N)}$ zu einem Eigenwert E von H trägt eine

Darstellung von $O(3) \times S_N$. Falls E nicht zufällig

entartet ist, so ist diese Darstellung irreduzibel.

Alle irreduziblen Darstellungen von $O(3) \times S_N$ sind

Produkte einer irreduziblen Darstellung von $O(3)$ und

einer irreduziblen Darstellung von S_N . Sei $D_l \times \Delta$

die Darstellung von $O(3) \times S_N$ auf dem Eigenraum,

$\mathcal{H}_B(l, \Delta)$, von H zum Eigenwert E . Die Parität der Zustände in $\mathcal{H}_B(l, \Delta)$ ist $\pi = (-1)^l$.

Nun studieren wir die Darstellung $U_S \otimes V_S$ von $SU(2) \times S_N$ auf $\mathcal{H}_S^{(N)}$. Da $\dim \mathcal{H}_S^{(N)} < \infty$, ist $U_S \otimes V_S$ eine endliche, direkte Summe irreduzibler Darstellungen:

$$\mathcal{H}_S^{(N)} = \bigoplus_{s, \Delta} \mathcal{H}_S(s, \Delta) \quad (8.44)$$

$$U_S \otimes V_S = \bigoplus_{s, \Delta} D_s \otimes \Delta$$

Den Darstellungsindex, Δ , von S_N nennt man

"Rasse". Die Clebsch-Gordan Reihe der $SU(2)$ sagt,

dass $\left(\begin{smallmatrix} 0 \\ \frac{1}{2} \end{smallmatrix}\right) \leq s \leq \frac{N}{2}$, ($0 \Leftrightarrow N$ gerade, $\frac{1}{2} \Leftrightarrow$

N ungerade; s variiert in ganzzahligen Schritten,

H. Weyl hat den folgenden fundamentalen Satz be-

wiesen (\rightarrow Zusatzskript):

Satz. In der Zerlegung (8.44) kommt eine be-
stimmte Darstellung $D_s \otimes \Delta$ von $SU(2) \times S_N$

höchstens einmal vor. Kommt sie vor, so ist $\Delta = \Delta(s)$

eindeutig durch den Spin s bestimmt.

(D.h. in einer Darstellung $D_s \otimes \Delta(s)$ sind alle Teildarstellungen von $V_S \cong D_s$ und alle Teildarstellungen von $V_S \cong \Delta(s)$ zusammengefasst.)

Der Eigenraum, $\mathcal{H}_E \subset \mathcal{H}_a^{(N)}$, von H zum E.W. E

ist also

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_E &= P^{(a)} \left(\mathcal{H}_B(l, \Delta) \otimes \mathcal{H}_S^{(N)} \right) \\ &= P^{(a)} \left\{ \bigoplus_s \left[\mathcal{H}_B(l, \Delta) \otimes \mathcal{H}_S(s, \Delta(s)) \right] \right\} \quad (8.45) \end{aligned}$$

Die Darstellung von S_N im Raum $\mathcal{H}_B(l, \Delta) \otimes \mathcal{H}_S(s, \Delta)$

ist natürlich $\Delta \otimes \Delta(s)$. Die relevante Frage ist also

Gegeben Δ , für welche $\Delta(s)$ enthält $\Delta \otimes \Delta(s)$ die alternierende Darstellung, $\Delta(\pi) = \text{sign } \pi$, ($\pi \in S_N$)?

Definition. Die zu einer Darstellung Δ von S_N

assoziierte Darstellung $\tilde{\Delta}$ ist durch

$$\tilde{\Delta}(\pi) = \text{sign } \pi \overline{\Delta(\pi)} \quad (8.46)$$

gegeben.

Es gilt: $\tilde{\tilde{\Delta}} = \Delta$; Δ ist irreduzibel dann und nur dann wenn $\tilde{\Delta}$ irreduzibel ist.

Mit Hilfe der Charaktere von S_N , (die man aber nicht explizit zu kennen braucht), beweist man mühe-
los, dass $\Delta_1 \otimes \Delta_2$ die alternierende Darstellung
 $\Delta(\pi) = \text{sign } \pi$ genau dann enthält, wenn $\Delta_1 = \tilde{\Delta}_2$.
In diesem Fall enthält $\Delta_1 \otimes \Delta_2$ die alternierende Dar-
stellung genau einmal.

Mit Hilfe der Gl. (8.45), die aus dem Pauli-Prinzip
folgt, und dem eben beschriebenen Satze, schliessen
wir nun, dass

$$\mathcal{H}_E = \mathcal{H}_E(l, s) = \mathcal{P}^{(a)} \left(\mathcal{H}_B(l, \tilde{\Delta}(s)) \otimes \mathcal{H}_S(s, \Delta(s)) \right) \quad (8.4)$$

In Worten: Der totale Spin s einer Eigenfunktion
von H bestimmt die Rasse $\Delta(s)$ der Spinwellen-
funktion (Satz von Weyl) und damit auch die Rasse
 $\tilde{\Delta}(s)$ der Bahnwellenfunktion (Pauli-Prinzip) einden-
tig. Der Spin s charakterisiert also nicht inter-
kombinierende Termssysteme.

Für einen Zustand in $\mathcal{H}_E(l, s)$ zum E. W. E

benützen die Spektroskopiker die Bezeichnung

$$2s+1 \xi, \quad \xi = s, p, d, f, g, \dots, \quad (8.48)$$

für $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$. Man nennt $2s+1$ die Multiplizität des Termes $E = E_{l,s}$.

Was ist die Dimension von $\mathcal{H}_E(l,s)$?

$$\mathcal{H}_B(l, \tilde{\Delta}(s)) = \mathcal{D}_l \otimes \mathcal{E}_{\tilde{\Delta}(s)}$$

wo \mathcal{D}_l den Darstellungsraum zu D_l , \mathcal{E}_Δ den Darstellungsraum zu Δ bezeichnen. Dank Pauli:

$$\begin{aligned} & P^{(a)}(\mathcal{H}_B(l, \tilde{\Delta}(s)) \otimes \mathcal{H}_S(s, \Delta(s))) \\ & \cong \mathcal{D}_l \otimes \mathcal{D}_s \otimes \underbrace{P^{(a)}(\mathcal{E}_{\tilde{\Delta}(s)} \otimes \mathcal{E}_{\Delta(s)})}_{\cong \mathbb{C}} \\ & \cong \mathcal{D}_l \otimes \mathcal{D}_s \end{aligned} \quad (8.49)$$

Daher:

$$\dim \mathcal{H}_E(l,s) = \dim \mathcal{D}_l \cdot \dim \mathcal{D}_s = (2l+1)(2s+1) \quad (8.50)$$

Wir sehen, dass als Folge des Pauli-Prinzips die Darstellungstheorie von S_N in diesen Resultaten nicht mehr vorkommt!

Effekt der Spin-Bahn Kopplung.

Berücksichtigt man die Spin-Bahn Kopplung, so erhält der in (8.43) definierte Hamilton Operator H die uns schon bekannten Zusatzterme, $\propto \vec{S} \cdot \vec{L}$, und ist dann nur noch unter der diagonalen Unter-

gruppe $SU(2) \subset SO(3)_{\text{Bahn}} \times SU(2)_{\text{Spin}}$ invariant,

die aus simultanen Drehungen im Bahn- und Spinraum besteht. Die Darstellung der Drehgruppe in $\mathcal{H}_E(l, s)$ ist durch $D_l \otimes D_s$ gegeben und spaltet in irreduzible Teildarstellungen auf:

$$D_l \otimes D_s = D_{|l-s|} \oplus \dots \oplus D_{l+s} \tag{8.51}$$

Ein Term ${}^{2s+1}l$ spaltet daher nach Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung in die Terme

${}^{2s+1}l_j$ auf, wo $j = |l-s|, \dots, l+s$. Die Parität von ${}^{2s+1}l_j$ ist $\pi = (-1)^l$.

Falls die Störung $V_{\text{Spin-Bahn}}$ schwach ist, so

können wir Störungstheorie 1. Ordnung benutzen, um die gestörten Energieniveaus zu berechnen. Im Unterraum $\mathcal{H}_E(l, s)$ zu einem ungestörten Term gilt, dass

$$V_{\text{Spin-Bahn}} \simeq \tau_E \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (8.52)$$

der unter $SO(3) \times SU(2)$ wie $D_1 \otimes D_1$ transformiert.

Nun können wir mit Hilfe der Clebsch-Gordan Matrizen $\mathcal{H}_E(l, s)$ in Unterräume zu festem Totaldrehimpuls (j) zerlegen und gelangen zum Resultat, dass

$$\Delta E \binom{2s+1}{j} = \tau_E \langle \psi_m^j(l, s), \vec{L} \cdot \vec{S} \psi_m^j(l, s) \rangle, \quad (8.53)$$

wo $\{ \psi_m^j(l, s) \}_{m=-j}^j$ eine Basis für den Unterraum,

$\simeq D_j$, von $\mathcal{H}_E(l, s)$ ist, der unter D_j transformiert.

In diesem Unterraum haben wir, dass

$$\begin{aligned} j(j+1) &= \vec{J}^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} \\ &= l(l+1) + s(s+1) + 2\vec{L} \cdot \vec{S}; \end{aligned}$$

also

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]. \quad (8.54)$$

Daraus folgt die Landé'sche Intervallregel:

$$\Delta E({}^{2s+1}l_j) = \frac{1}{2} \tau_E [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

und

$$\Delta E({}^{2s+1}l_{j+1}) - \Delta E({}^{2s+1}l_j) = \tau_E (j+1). \quad (8.55)$$

Schwache Spin-Bahn Kopplung nennt man Russell-

Saunders Kopplung.

Den Effekt eines äusseren Magnetfeldes auf die Aufspaltung der Terme (Aufspaltung nach magnetischer Quantenzahl $m = -j, -j+1, \dots, j$) berechnet man wie im Einlektronenproblem, mit dem Unterschied, dass \vec{L} und \vec{S} nun den totalen Bahndrehimpuls und den totalen Spin bezeichnen. Man findet

$$\Delta E_m({}^{2s+1}l_j) = g m \mu_0 B,$$

$$g = 1 + \frac{j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}$$

(g -Faktor von Landé), μ_0 : Bohr'sches Magneton,

B: Magnetfeld; (\rightarrow Übungen)

8.4. Das Schalenmodell der Atome.

Das Schalenmodell der Atome beruht darauf, dass man in Atomen näherungsweise von einzelnen Elektronen ausgehen kann, die sich im Feld des Kerns teilweise abgeschirmt von einem mittleren Feld der anderen Elektronen bewegen; (Idee der "Quasi-Teilchen"). Das mittlere Feld berechnet man mit Hilfe der Thomas-Fermi Theorie oder, etwas genauer, der Hartree-Fock Näherung, die die richtige Asymptotik im Grenzfall sehr grosser Kernladungen wiedergeben. Wir werden sie im nächsten Abschnitt kurz skizzieren.

Das mittlere (oder "Molekular-") Feld, das auf ein einziges Elektron wirkt, ist näherungsweise kugelsymmetrisch, weicht aber für kurze Abstände

zum Kern vom Coulomb Potential ab. Die Eigenzustände eines Elektrons im Potential, das zu diesem mittleren Feld gehört, im Falle, wo man Spin-Bahn Wechselwirkungen noch vernachlässigt und kein äußeres Magnetfeld auf das Atom wirkt, können dann durch vier Quantenzahlen charakterisiert werden:

$$n, l, m_l, m_s = \pm \frac{1}{2}, \text{ wo}$$

n : Hauptquantenzahl,

l : Bahndrehimpuls,

m_l : magnetische Quantenzahl (Eigenwert von L_z),

m_s : Spinquantenzahl (Eigenwert von S_z).

Die Eigenfunktion hat in sphärischen Polarkoordinaten die Form

$$\Psi_{nlm_l m_s} = R_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) u_{m_s}, \quad (8.56)$$

$u_{m_s} \in \mathbb{C}^2 = \mathcal{D}_{1/2}$. Wenn das mittlere Feld gleich

dem Coulombfeld ist, so hängt der zu $\Psi_{nlm_l m_s}$ ge-

hörige Energieeigenwert nur von n ab. Sobald es in einer Atomhülle mehrere Elektronen gibt, hängt allerdings der Energieeigenwert von n und l ab.

Aufgrund des Pauli Prinzips können die Zustände $\varphi_{nlm_l m_s}$ mit je einem Elektron besetzt werden, oder sie bleiben leer. Betrachten wir nun ein N -Elektronen Atom in der eben beschriebenen Näherung des Schalenmodells; $i = 1, \dots, N$ indiziere die Elektronen. Wir kürzen (\vec{x}_i, s_i) mit i ab und $(n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i})$ mit α_i . Die folgenden Zustände bilden eine Basis des Raumes

$\mathcal{H}_a^{(N)}(n_1, l_1, \dots, n_N, l_N)$, der dadurch charakterisiert ist, dass N Zustände mit Quantenzahlen $n_1, l_1, \dots, n_N, l_N$ mit je einem Elektron besetzt sind; (die Folge $(n_1, l_1) \dots (n_N, l_N)$ nennt man eine Konfiguration):

$$\varphi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\pi \in S_N} \text{sign} \pi \varphi_{\alpha_1}(\pi^{-1} 1) \otimes \dots \otimes \varphi_{\alpha_N}(\pi^{-1} N) \quad (8.57)$$

Diese Zustände können wir zweckmässig als sog.

Slater determinanten schreiben:

$$\Psi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\alpha_1}(1) & \dots & \varphi_{\alpha_1}(N) \\ \varphi_{\alpha_2}(1) & \dots & \varphi_{\alpha_2}(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{\alpha_N}(1) & \dots & \varphi_{\alpha_N}(N) \end{vmatrix} \quad (8.58)$$

Man sieht sofort, dass $\Psi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \equiv 0$, falls

$\alpha_i = \alpha_j$, für $i \neq j$. Das entspricht der ursprüng-

lichen Formulierung des Pauli Prinzips. Jedes

Element (8.58) einer Basis von Zuständen im

Unterraum $\mathcal{H}_a^{(N)}(n_1, l_1, \dots, n_N, l_N)$ zu einer Elektronen-

konfiguration $(n_1, l_1) \dots (n_N, l_N)$ ist also

durch eine Folge $(\alpha_1, \dots, \alpha_N)$, mit $\alpha_i \neq \alpha_j$, für

$i \neq j$, eindeutig charakterisiert, wobei es auf die

Reihenfolge der α_i 's nicht ankommt. Die Energie-

eigenwerte der Zustände in $\mathcal{H}_a^{(N)}(n_1, l_1, \dots, n_N, l_N)$

sind in größter Näherung entartet. Diese Entartungen werden allerdings in den folgenden Näherungen und nach Berücksichtigung der Spin-Orbit Wechselwirkung aufgehoben.

Die in Atomen üblicherweise beobachtete Folge der Energieniveaux ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Schalenummer	Elektronenzustände	Anzahl Zustände	
1	1s	2	(He)
2	2s 2p	8	(Ne)
3	3s 3p	8	(Ar)
4	4s 3d 4p	18	(Kr)
5	5s 4d 5p	18	(Xe)
6	6s 4f 5d 6p	32	(Rn)
7	7s 6d 5f -----		↑ Edelgase

Es bedeuten $s \leftrightarrow l=0$, $p \leftrightarrow l=1$, $d \leftrightarrow l=2$,

$f \leftrightarrow l=3$, $g \leftrightarrow l=4$; $n \geq 1 \leftrightarrow$ Zustand mit

Hauptquantenzahl n und Drehimpuls Quantenzahl l . Das j te angegebene Edelgas hat j gefüllte Schalen, das darauf folgende Alkali Metal ein einziges Elektron in der $(j+1)$ sten Schale.

Die Multiplizität eines Zustandes n, l , mit $l = l$, ist $2 (\text{Spin } \uparrow \text{ oder } \downarrow) \times (2l+1)$.

Die Energiedifferenzen zwischen Zuständen zu verschiedenen Konfigurationen in einer Schale sind $0(1) \text{ eV}$. Die Multipletts in einer Konfiguration zu verschiedenen Werten des totalen Bahndrehimpulses, hier L genannt (um Verwechslungen mit l zu vermeiden), und des totalen Spins, hier nun S genannt (um Verwechslungen mit $s \leftrightarrow l=0$ zu vermeiden), sind von einander durch Energien $\sim 10^{-1} \text{ eV}$ getrennt. Die Spin-Orbit Aufspaltung ist $\sim 10^{-3} \text{ eV} - 10^{-2} \text{ eV}$.

Beispiel. Beryllium hat 4 Elektronen. Der

Grundzustand entspricht der Konfiguration $(1s)^2 (2s)^2$

wo der Superskript die Zahl der Elektronen (Spin \uparrow oder \downarrow) im entsprechenden Orbital (Bahnwellenfunktion)

bezeichnet. Wäre das mittlere Feld, das auf ein

Elektron wirkt das Coulombfeld (mit Potential

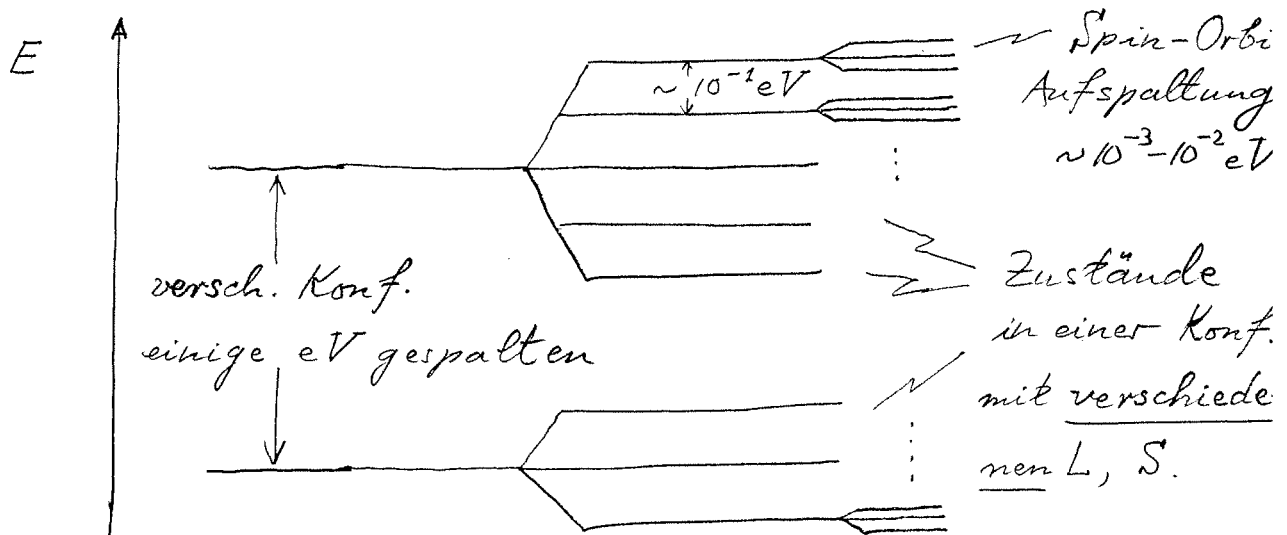
$-\frac{e^2}{|\vec{r}|}$, wie im H-Atom), so wären die Konfi-

gurationen $(1s)^2 (2s)^2$ und $(1s)^2 (2s)(2p)$ ent-

artet. Tatsächlich liegt ein $(1s)^2 (2s)(2p)$ Zustand

von denen es $12 = 2(2 \cdot 0 + 1) \times 2(2 \cdot 1 + 1)$ gibt, ca.

2.5 eV über dem Grundzustand, $(1s)^2 (2s)^2$!



Dieses qualitative Bild wollen wir nun gruppentheoretisch und analytisch etwas präziser machen. Wir wollen überlegen, in welche Terme zu verschiedenen Werten von L (totaler Bahndrehimpuls) und S (totaler Spin) eine Elektronenkonfiguration $(n_1, l_1, \dots, n_N, l_N)$ im Schalenmodell aufspaltet.

Der "ungestörte" Hamilton Operator im Schalenmodell ist

$$H_0 = \sum_{j=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j + V(\vec{x}_j) \right\}, \quad (8.59)$$

wo V das aus Thomas-Fermi- oder Hartree-Fock Theorie zu berechnende mittlere Einelektronenpotential ist. Die Störung ist

$$W = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{e^2}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|} - \sum_{j=1}^N \left[V(\vec{x}_j) + \frac{Ze^2}{|\vec{x}_j|} \right] \quad (8.60)$$

\uparrow \uparrow
 El-El Repulsion korrigierte 1-El.
D + . . .

Die Eigenwerte von H_0 sind

$$E_{n_1, l_1} + E_{n_2, l_2} + \dots + E_{n_N, l_N},$$

wo $\{E_{n, l}\}$ die diskreten Eigenwerte des Ein-elektronoperators $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x})$ sind.

Die Eigenfunktionen zu E_{nl} sind die Funktionen

$Y_{nl} m_l m_s$, die in (8.56) definiert wurden; (die

radiale Bahnfunktion $R_{nl}(r)$ hängt natürlich

von V ab). Der Eigenraum von H_0 zum

Eigenwert $E_{n_1, l_1} + \dots + E_{n_N, l_N}$ ist der Raum

$\mathcal{H}_a^{(N)}(n_1, l_1, \dots, n_N, l_N)$, mit den Slater-determinanten

als Basis. Zur Bestimmung der Terme zu festen

Werten von L und S müssen wir die Darstellung

von $SO(3)_{\text{Bahn}} \times SU(2)_{\text{Spin}}$ auf $\mathcal{H}_a^{(N)}(n_1, l_1, \dots, n_N, l_N)$

aus reduzieren. Dies kann mit Hilfe der Charaktere

von $SO(3) \times SU(2)$ geschehen.

Seien φ_B und φ_S die Drehwinkel im Bahn- resp. Spinraum. Die gesuchten irreduziblen Charaktere sind durch

$$\chi_{L,S}(\varphi_B, \varphi_S) = \sum_{m_L=-L}^L \sum_{m_S=-S}^S e^{i(m_L \varphi_B + m_S \varphi_S)} \quad (8.61)$$

gegeben. Unter einer Transformation mit Drehwinkeln φ_B und φ_S transformiert die Slaterdeterminante $\varphi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}$, $\alpha_i = (n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i})$, wie folgt:

$$\varphi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \mapsto \exp\left(i\varphi_B \left(\sum_{j=1}^N m_{l_j}\right) + i\varphi_S \left(\sum_{j=1}^N m_{s_j}\right)\right) \varphi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}, \quad (8.62)$$

der Charakter dieser Darstellung ist also

$$\chi_{n_1, l_1, \dots, n_N, l_N}(\varphi_B, \varphi_S) = \sum e^{i\varphi_B \left(\sum_{j=1}^N m_{l_j}\right) + i\varphi_S \left(\sum_{j=1}^N m_{s_j}\right)} \quad (8.63)$$

und dieser muss nun nach den irreduziblen Charakteren $\chi_{L,S}$ entwickelt werden. Diese im Prinzip einfache Aufgabe illustrieren wir an einem Beispiel: Drei äquivalente p-Elektronen ($l=1$).

Symbolreihen (m_L, m_S)	$\sum m_{L_j}$	$\sum m_{S_j}$	
$(1 \frac{1}{2}) (1 - \frac{1}{2}) (0 \frac{1}{2})$	2	$\frac{1}{2}$	
$(1 \frac{1}{2}) (1 - \frac{1}{2}) (-1 \frac{1}{2})$	1	$\frac{1}{2}$	
$(1 \frac{1}{2}) (0 \frac{1}{2}) (0 - \frac{1}{2})$	1	$\frac{1}{2}$	
$(1 \frac{1}{2}) (0 \frac{1}{2}) (-1 \frac{1}{2})$	0	$\frac{3}{2}$	(8.64)
$(1 \frac{1}{2}) (0 \frac{1}{2}) (-1 - \frac{1}{2})$	0	$\frac{1}{2}$	
$(1 \frac{1}{2}) (0 - \frac{1}{2}) (-1 \frac{1}{2})$	0	$\frac{1}{2}$	
$(1 - \frac{1}{2}) (0 \frac{1}{2}) (-1 \frac{1}{2})$	0	$\frac{1}{2}$	

Symbolreihen, für die $\sum m_{L_i}$ oder $\sum m_{S_i}$ negativ sind, können weggelassen werden. Die zu ihnen gehörigen Darstellungen sind schon in den angegebenen enthalten.

Nun erstellen wir eine (m_L, m_S) -Rechteckstabelle, in der wir eintragen, wie oft ein vorgegebener (m_L, m_S) -Wert in (8.64) vorkommt:

$m_S \backslash m_L$	2	1	0	
$\frac{3}{2}$	0	0	1	(8.65)
$\frac{1}{2}$	1	2	3	

Offenbar kommt die Darstellung $L=2, S=1/2$ einmal vor. Sie entspricht den Paaren $(m_L, m_S) = (2, 1/2), (1, 1/2), (0, 1/2)$. Diese entfernt man nun aus Tabelle (8.65), und es bleiben die Multiplizitäten

$m_L \backslash m_S$	2	1	0
$3/2$	0	0	1
$1/2$	0	1	2

(8.66)

Offenbar kommt also die Darstellung $L=1, S=1/2$ einmal vor. Für diese haben wir $(m_L, m_S) = (1, 1/2), (0, 1/2)$

Dann bleibt:

$m_L \backslash m_S$	2	1	0
$3/2$	0	0	1
$1/2$	0	0	1

(8.67)

Dies zeigt, dass noch die Darstellung $L=0, S=3/2$ einmal vorkommt.

Zusammenfassend haben wir also:

$$\mathcal{K}_a^{(N)}(n, 1, n, 1, n, 1) \simeq \underbrace{D_2 \otimes D_{1/2}}_{2d} \oplus \underbrace{D_1 \otimes D_{1/2}}_{2p} \oplus \underbrace{D_0 \otimes D_{3/2}}_{4s}$$

Es gibt Regeln, die das Aufsuchen der (L, S) -Terme vereinfachen:

I. Voll besetzte Schalen in einer Elektronenkonfiguration können in der Bestimmung der (L, S) -Terme weggelassen werden. (Denn in einer voll besetzten

Gruppe (nl) kommen alle Symbole $(nl m_l m_s)$ einmal vor, so dass $\sum m_l, \sum m_s$ verschwinden.)

II. Sind Zustände in zwei inäquivalenten Gruppen,

$(nl) \neq (n'l')$, besetzt, so kann man jede Gruppe für sich behandeln und dann Bahndrehimpulse

und Spins der beiden Gruppen quantenmechanisch

addieren: (L_1, S_1) ; Term in Gruppe 1, (L_2, S_2) ; Term in

Gruppe 2. Dann kommen alle Terme (L, S) vor, mit

$$L \in \{|L_1 - L_2|, \dots, L_1 + L_2\}, \quad S \in \{|S_1 - S_2|, \dots, S_1 + S_2\}.$$

(Beweis: Da $(nl) \neq (n'l')$, können wir das Pauli-Prinzip

vergessen, und die beiden Gruppen bilden zwei unabhängige Systeme. Sie werden durch Bildung des Tensorproduktes zusammengesetzt, d.h. $\mathcal{D}_{L_1} \otimes \mathcal{D}_{S_1}, \mathcal{D}_{L_2} \otimes \mathcal{D}_{S_2} \rightarrow (\mathcal{D}_{L_1} \otimes \mathcal{D}_{L_2}) \otimes (\mathcal{D}_{S_1} \otimes \mathcal{D}_{S_2})$, woraus die Behauptung folgt

III. k Elektronen in einer Gruppe (nl) ergeben dieselbe Termmanigfaltigkeit wie $2(2l+1) - k$ Elektronen in der gleichen Gruppe (nl) . (Denn: Jeder Symbolreihe $(nl m_l(1) m_s(1)) \dots (nl m_l(k) m_s(k))$ kann man eindeutig eine Symbolreihe der $2(2l+1) - k$ leer gebliebenen Zustände zuordnen, die die vorgegebene Symbolreihe zu einer solchen der vollen Gruppe ergänzt. Die Paare $(\sum m_l(j), \sum m_s(j))$ der beiden Symbolreihen addieren sich offensichtlich zu $(0, 0)$ auf. Daher tritt für beide Reihen, bis auf Vorzeichen, dieselbe Manigfaltigkeit von Paaren $(\sum m_l(j), \sum m_s(j))$ auf, und daraus folgt die Behauptung.)

Schliesslich müssen wir uns fragen, wie sich die tatsächlichen Energien verschiedener Elektronenkonfi-

gurationen miteinander vergleichen. (Eine teilweise Antwort wurde in der Tabelle auf S. 51 schon vorweggenommen.) Die Beantwortung dieser Frage liefern die Hund'schen Regeln, die von Hund schon vor der Entdeckung der Wellenmechanik gefunden wurden, und die analytisch nicht streng bewiesen sind.

H I. Der (L, S) -Term mit dem grössten S -Wert hat die tiefste Energie.

H II. Wenn es zum grössten Wert von S mehrere Werte von L gibt, dann hat der Term zum grössten Wert von L die tiefste Energie.

Die Spin-Bahn Aufspaltung im (L, S) -Multipllett des Grundzustands eines Atoms mit einer einzigsten nicht vollständig gefüllten Schale wird durch die

3. Hund'sche Regel bestimmt:

H III. Falls die unvollständige Schale nicht mehr als halb gefüllt ist, dann gehört das tiefste Energie niveau zu $J = |L - S|$, ist sie mehr als halb gefüllt, so gehört es zu $J = L + S$; (J : totaler Drehimpuls).

Beispiel. Wir betrachten das Bor Atom, (5 Elektronen).

Laut Tabelle von Seite 51 lautet die Konfiguration des Grundzustandes $(1s)^2 (2s)^2 (2p)$. Laut Regel I, Seite 59, haben wir $(L, S) = (1, \frac{1}{2})$. Also $J = \frac{3}{2}$ oder $J = \frac{1}{2}$. Die Grundzustandskonfiguration hat also die Terme ${}^2p_{1/2}$ und ${}^2p_{3/2}$. Das $J = \frac{3}{2}$ Niveau ist vierfach, das $J = \frac{1}{2}$ Niveau zweifach entartet. Die $2p$ Schale hat also 6 Zustände, von denen aber nur einer besetzt ist. Die 3. Hund'sche Regel sagt daher, dass der wahre Grundzustand zu $J = \frac{1}{2}$ gehört. (Weitere Beispiele findet man z. B. in Baym's Buch oder in den Übungen.)

Das Aufbauprinzip, d. h. Auffüllen der Elektronenschalen, erlaubt uns ein qualitatives Verständnis des periodischen Systems der Elemente und gewisser ihrer chemischen Eigenschaften; (N. Bohr).

8.5 Thomas-Fermi- und Hartree-Fock Näherung.

(1) Freie Elektronen in einem Kasten

In diesem ersten Abschnitt behandeln wir ein System von vielen nicht-wechselwirkenden Fermionen in einem endlich ausgedehnten Kasten, der Einfachheit halber einem Würfel mit Seiten der Kantenlänge L . Wir denken z. B. an Elektronen und vernachlässigen zunächst die Coulomb Wechselwirkung. Wir wollen die Eigenzustände, insb. den Grundzustand, und die entsprechenden Energie eigenwerte finden. Die mathematischen Probleme, auf die wir stoßen, erinnern an diejenigen, die bei der Behandlung der Hohlraumstrahlung auftreten.

Der Einfachheit halber wählen wir am Rande des Würfels, Λ , periodische Randbedingungen.

Der EinElektron-Hilbertraum ist dann

$$\mathcal{H}_{\Lambda}^{(1)} = L_{\text{per}}^2(\Lambda, d^3x) \otimes \mathbb{C}^2 \quad (8.68)$$

Der N -Elektronenraum ist dann

$$\mathcal{H}_\Lambda^{(N)} = P^{(a)} \underbrace{\left(\mathcal{H}_\Lambda^{(1)} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_\Lambda^{(1)} \right)}_{N \text{ mal}} \quad (8.69)$$

Der Hamiltonoperator des Systems ist

$$H_0 = \sum_{j=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j, \quad (8.70)$$

d.h. H_0 ist eine Summe von N Einteilchenopera-

toren $h_j = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j$. Mit Hilfe der Theorie der

Fourier-Reihen finden wir für h_j ein in $\mathcal{H}_\Lambda^{(1)}$ vollständiges System von Eigenfunktionen:

$$\psi_{\vec{k}, s}(\vec{x}_j) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}_j} \otimes u_s \quad (8.71)$$

wo $s = \uparrow$ oder \downarrow , und die Wellenvektoren \vec{k}

müssen so gewählt werden, dass die periodischen Rand-

bedingungen erfüllt sind. Also: $\vec{k} = (k_1, k_2, k_3)$,

$$k_\alpha = \frac{2\pi n_\alpha}{L}, \quad n_\alpha \in \mathbb{Z}, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (8.72)$$

Der zugehörige Energieeigenwert ist

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}}{2m} \quad (8.73)$$

Wie aus den Vorlesungen über Mathematik (Kapitel Fourier Reihen) bekannt, bilden die Funktionen

$$\left\{ \psi_{\vec{k},s} : s = \uparrow, \downarrow, \vec{k} \text{ wie in (8.72)} \right\} \quad (8.74)$$

eine Orthonormalbasis für $\mathcal{H}_\Lambda^{(1)}$.

Ein in $\mathcal{H}_\Lambda^{(N)}$ vollständiges System von Eigenfunktionen von H_0 bilden die Slater Determinanten

$$\psi_{x_1 \dots x_N}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{x_1}(\vec{x}_1) & \dots & \psi_{x_1}(\vec{x}_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_{x_N}(\vec{x}_1) & \dots & \psi_{x_N}(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (8.75)$$

wo $x_i = (\vec{k}_i, s_i)$, und damit $\psi_{x_1 \dots x_N} \neq 0$, muss

$$x_i \neq x_j, \text{ für } i \neq j. \quad (8.76)$$

Der zugehörige Eigenwert von H_0 ist

$$E(x_1, \dots, x_N) = \sum_{j=1}^N \varepsilon(\vec{k}_j), \quad (8.77)$$

der i. a. hoch entartet ist, da er insb. nicht von den Spins der Elektronen abhängt.

Im Grundzustand des N -Elektronensystems sind alle Einteilchenzustände $\psi_{\vec{k},s}$, $s = \uparrow, \downarrow$, gefüllt, für alle \vec{k} mit

$$|\vec{k}| < k_F, \quad (8.78)$$

wo k_F noch zu bestimmen ist. Man nennt

$$p_F = \hbar k_F$$

Fermi-Impuls, und $\epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}$ Fermi-Energie.

Den Fermi-Impuls bestimmt man aus der Gleichung

$$N = \sum_{|\vec{k}| < k_F} 2, \quad (8.79)$$

wo die \vec{k} -Vektoren durch (8.72) gegeben sind,

und der Faktor 2 davon herrührt, dass es zu jedem \vec{k} 2 Spinzustände, $s = \uparrow, \downarrow$, gibt.

Die \vec{k} -Vektoren der in der Slater Determinante für den Grundzustand vorkommenden Einteilchenwellenfunktionen füllen im \vec{k} -Raum alle Gitterplätze innerhalb einer Kugel vom Radius k_F , der Fermi-Kugel, resp. dem Fermi See. Die Oberfläche der Fermi

Sees heisst Fermi Fläche.

Die Grösse

$$n = \frac{N}{L^3} \quad (8.80)$$

ist die Elektronendichte des System. Wir halten nun die Elektronendichte fest und denken uns, dass $L \rightarrow \infty$ strebt (thermodynamischer Limes), mit $N \sim n L^3$.

In einem Volumen der Grösse $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ finden wir gemäss (8.72) im Mittel einen erlaubten \vec{k} -Vektor.

Mit (8.79) und (8.80) gelangen wir daher auf

$$n = \frac{N}{L^3} = \sum_{|\vec{k}| < k_F} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \frac{2}{(2\pi)^3}$$

$$\xrightarrow{L \rightarrow \infty} \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{|\vec{k}| < k_F} d^3k = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3,$$

oder

$$p_F = \hbar k_F = \hbar (3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (8.81)$$

Daher

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (8.82)$$

Die Energie, E_0 , des Grundzustandes bekommen wir aus

$$E_0 = \sum_{|\vec{k}| < k_F} 2 \varepsilon(\vec{k}).$$

Daraus folgt für die Energiedichte im thermodynamischen Limes

$$\begin{aligned} \frac{E_0}{L^3} &= \sum_{|\vec{k}| < k_F} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \\ &\xrightarrow{L \rightarrow \infty} \int_0^{k_F} \frac{4\pi}{3} k^2 \cdot \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} dk \\ &= \frac{\hbar^2}{6m\pi^2} \int_0^{k_F} k^4 dk = \frac{\hbar^2}{30m\pi^2} k_F^5, \end{aligned}$$

oder mit (8.81)

$$\frac{E_0}{L^3} \xrightarrow{L \rightarrow \infty} \frac{\hbar^2}{30m\pi^2} (3\pi^2)^{5/3} n^{5/3} = \text{const.} \frac{\hbar^2}{m} n^{5/3} \quad (8.83)$$

Diese Rechnungen sind Ausgangspunkt für viele Näherungsmethoden der Festkörperphysik, die man dann auf Probleme wie die Bildung von Cooper Paaren in Supraleitern, metallische Bindung u. a. m. anwendet

Mehr dazu in Kap. 11. Hier benützen wir sie zur Herleitung der Thomas - Fermi Gleichungen.

(2) Thomas - Fermi ("Molekularfeld"-) Theorie.

Ziel dieses Abschnitts ist die quantitative Untersuchung sehr grosser Atome im Rahmen einer "halb-klassischen" Näherung, der Thomas - Fermi Theorie.

Es bezeichne $n(\vec{x})$ die Elektronendichte im Punkt \vec{x} für ein Atom mit Kernladungszahl $Z \gg 1$ dessen punktförmiger Kern im Ursprung ($\vec{x}=0$) ruhen soll. Für ein Atom ist

$$N = \int d^3x n(\vec{x}) = Z. \quad (8.84)$$

Wichtig ist zunächst nur, dass $N \propto Z \gg 1$.

Ein einzelnes Elektron im Punkte \vec{x} wird dann das mittlere Potential

$$V(\vec{x}) = e^2 \int d^3y \frac{n(\vec{y})}{4\pi |\vec{x}-\vec{y}|} - \frac{Ze^2}{4\pi |\vec{x}|} \quad (8.85)$$

fühlen. Falls wir die Elektronendichte $n(\vec{x})$ be-

rechnen können, dann können wir das durch (8.85) gegebene Potential $V(\vec{x})$ z.B. in einer Schalenmodellnäherung für den Atombau benützen. Wie können wir aber die Elektronendichte $n(\vec{x})$ berechnen?

Exakt sind die folgenden Aussagen: Sei

$\psi(\vec{x}_1, s_1, \dots, \vec{x}_N, s_N)$ die total antisymmetrische Wellenfunktion der N Elektronen im Atom. Dann gilt

$$n(\vec{x}) = N \sum_{\substack{s_j = \uparrow, \downarrow \\ (\text{für } j = 1, \dots, N)}} \int \prod_{i=2}^N d^3x_i |\psi(\vec{x}, s_1, \vec{x}_2, s_2, \dots, \vec{x}_N, s_N)| \quad (8.86)$$

Die Wellenfunktion ψ erfüllt die Schrödingergl.

für das N -Elektronenatom, (z.B. $\psi =$ die Wellenfunktion des Grundzustandes). Leider kann man die Schrödingergl. für grosse Werte von N nicht einmal numerisch, geschweige denn von Hand, lösen. Darum ist die Gleichung (8.86) wenig nützlich. Um Fortschritt zu machen studieren wir die folgende Approximation: Wir füllen

den ganzen Raum mit Würfeln der Kantenlänge L an deren Rändern wir periodische (besser: Dirichlet-, resp. Neumann) Randbedingungen fordern. Die Zentren \vec{x} , dieser Würfel sind die Gitterpunkte eines Gitters \mathbb{Z}_L^3 mit Gitterkonstante L . Wir denken uns nun, dass im Würfel mit Zentrum in \vec{x} das mittlere Potential, das auf ein Elektron wirkt, näherungsweise konstant und $= V(\vec{x})$ ist, für alle $\vec{x} \in \mathbb{Z}_L^3$ (Natürlich ist diese Approximation nur dann gut, wenn die mittlere Energie der Elektronen in einem solchen Würfel $\gg V(\vec{x})$ ist, und \vec{x} nicht zu nahe beim Kern ist.) Die Coulomb-Abstoßung der Elektronen in einem Würfel vernachlässigen wir; (sie ist in V mit berücksichtigt). Die Wellenfunktion eines Elektrons im Würfel bei \vec{x} ist dann

durch

$$\psi_{\vec{k},s}(\vec{y}) = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{y}} \otimes u_s$$

mit

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n}, \quad \vec{n} \in \mathbb{Z}^3,$$

gegeben; siehe (8.71), (8.72). Diese Zustände

werden nun bis zu einer Fermi-Energie ε_F

mit Elektronen gefüllt. Dabei ist im Würfel bei

\vec{x} die Fermienergie ε_F durch

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F(\vec{x})^2 + V(\vec{x}) \quad (8.87)$$

gegeben. Falls nun $\frac{L}{2\pi} k_F(\vec{x}) \gg 1$, dann

erhalten wir aus Abschnitt 8.5 (1), Gl. (8.81), dass

$$n(\vec{x}) = \frac{N(\vec{x})}{L^3} \approx \frac{k_F(\vec{x})^3}{3\pi^2} \quad (8.88)$$

Mit (8.87) folgt also

$$n(\vec{x}) \approx \frac{[2m(\varepsilon_F - V(\vec{x}))]^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \quad (8.89)$$

Gemäss (8.83) ist die kinetische Energiedichte

der Elektronen im Würfel bei \vec{x} durch

$$\begin{aligned} \varepsilon(\vec{x}) &\approx \frac{\hbar^2}{30m\pi^2} (3\pi^2)^{5/3} n(\vec{x})^{5/3} \\ &\equiv c \frac{\hbar^2}{2m} n(\vec{x})^{5/3} \end{aligned} \quad (8.90)$$

gegeben, wo c eine numerische Konstante ist.

Die gesamte kinetische Energie des Atoms ist also näherungsweise durch

$$E_{\text{kin.}} = \sum_{\vec{x} \in \mathbb{Z}_L^3} L^3 \varepsilon(\vec{x}) \quad (8.91)$$

gegeben.

Falls nun $\varepsilon_F \gg V(\vec{x})$ (d.h. N sehr gross und \vec{x} nicht zu weit vom Kern weg) können wir uns nun vorstellen, dass L klein wird und dass $n(\vec{x})$, $\varepsilon(\vec{x})$ gute Approximationen für Elektronendichte, resp. kinetische Energiedichte im Punkte \vec{x} sind. Gl. (8.91) ist dann eine Riemannsummenapproximation zum Integral

$$E_{\text{kin.}}(n) = \int d^3x \varepsilon(\vec{x}) \quad (8.92)$$

Um die Gesamtenergie zu berechnen, müssen wir

noch den Ausdruck für die potentielle Energie, U ,
finden:

$$U = \underbrace{-Ze^2 \int d^3x \frac{n(\vec{x})}{4\pi|\vec{x}|}}_{\text{Coulomb Anziehung des Kerns}} + \underbrace{\frac{e^2}{2} \int d^3x \int d^3y \frac{n(\vec{x})n(\vec{y})}{4\pi|\vec{x}-\vec{y}|}}_{\text{Coulomb Abstossung zwischen Elektronen}}$$

Mit (8.90) und (8.92) folgt für die totale Energie
des Atoms:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(n) &:= E_{\text{tot.}} \equiv E_{\text{kin}} + U \\ &= \int d^3x \left\{ c \frac{\hbar^2}{2m} n(\vec{x})^{5/3} - Ze^2 \frac{n(\vec{x})}{4\pi|\vec{x}|} \right\} \\ &\quad + \frac{e^2}{2} \int d^3x \int d^3y \frac{n(\vec{x})n(\vec{y})}{4\pi|\vec{x}-\vec{y}|}, \quad (8.93) \end{aligned}$$

mit der Nebenbedingung, dass

$$\int d^3x n(\vec{x}) = N = \text{Elektronenzahl.} \quad (8.94)$$

$\mathcal{E}(n)$ ist das Thomas-Fermi Energie funktional.

Eine Näherung, $n(\vec{x}) = n_0(\vec{x})$, für die Elektronen-
dichte des Grundzustandes erhält man, indem man

das Funktional $\mathcal{E}(n)$ unter der Nebenbedingung (8.94) minimiert. Eine Näherung für die Grundzustandsenergie, E_0 , des Atoms ist dann

$$E_0 = \mathcal{E}(n_0), \quad (8.95)$$

wo n_0 das Minimum von \mathcal{E} ist.

Die hier beschriebene Aufgabe ist ein Variationsproblem, das mathematisch streng zuerst von E.H. Lieb und B. Simon behandelt wurde. Die Euler-Lagrange Gleichung zum Variationsproblem (8.93), (8.94) erhält man, indem man das Funktional

$$\mathcal{E}(n) - \lambda \left(\int d^3x n(\vec{x}) - N \right) \quad (8.96)$$

↑
Lagrange Multiplikator

nach n variiert. Diese Gleichung heisst Thomas-

Fermi Gleichung und lautet

$$\frac{5}{3} c \frac{\hbar^2}{2m} n(\vec{x})^{2/3} - \underbrace{\frac{Ze^2}{4\pi|\vec{x}|} + e^2 \int d^3y \frac{n(\vec{y})}{4\pi|\vec{x}-\vec{y}|}}_{= V(\vec{x}) \text{ (siehe (8.85))}} - \lambda = 0 \quad (8.97)$$

Mit (8.89) finden wir, dass

$$n(\vec{x}) = \frac{[2m(\varepsilon_F - V(\vec{x}))]_+^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}, \quad (8.98)$$

wo $[f(x)]_+ := \max(f(x), 0)$ und $\lambda = \varepsilon_F$ gesetzt wurde, d.h. der Lagrange-Multiplikator λ ist die Fermi-Energie des Systems; (V ist durch (8.85) gegeben). Die Gleichung (8.98) stimmt mit (8.89) überein, wie es sein soll!

Die Gleichungen (8.98) und (8.85) können wir noch wie folgt umformen: Aus (8.85) folgt, dass

$$\begin{aligned} -\Delta V(\vec{x}) &= -Ze^2 \delta(\vec{x}) + e^2 n(\vec{x}) \\ &= -Ze^2 \delta(\vec{x}) + e^2 \frac{[2m(\varepsilon_F - V(\vec{x}))]_+^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \end{aligned} \quad (8.99)$$

Die Gleichungen (8.97) und (8.99) sind nicht-lineare, elliptische Differentialgleichungen. Man löst sie mit den folgenden Randbedingungen:

$$\left| V(\vec{x}) - \frac{Ze^2}{4\pi|\vec{x}|} \right| \rightarrow 0, \quad \text{für } |\vec{x}| \rightarrow 0; \quad (8.100)$$

am äusseren Rand $|\vec{x}| = R$ des Thomas-Fermi Atoms muss $n(\vec{x})$ gegen 0 streben, d.h.

$\varepsilon_F - V(R) = 0$. Für ein neutrales Atom, d.h.

$N = Z$, muss $V(\vec{x}) = 0$ sein, $\forall |\vec{x}| \geq R$. Daraus folgt, dass

$$\varepsilon_F = 0, \quad \text{für } N = Z. \quad (8.101)$$

Dagegen folgt für ein positiv geladenes Ion ($N < Z$), dass

$$V(\vec{x}) = - \frac{(Z-N)e^2}{4\pi |\vec{x}|}, \quad \text{für } |\vec{x}| > R, \quad (8.102)$$

also

$$\varepsilon_F = - \frac{(Z-N)e^2}{4\pi R}. \quad (8.103)$$

Die Thomas-Fermi Theorie kann keine negativ geladenen Ionen beschreiben; (für $N > Z$, werden $N-Z$ Elektronen ins ∞ entfernt)! Für $N < Z$ ist $R < \infty$, ($\varepsilon_F > 0$), d.h. ein positiv geladenes Ion hat in der Thomas-Fermi Theorie eine strikte endliche Ausdehnung.

Nun versuchen wir die Thomas - Fermi Gleichungen für ein neutrales Atom mit dem Ansatz einer kugelsymmetrischen Elektronendichte zu lösen. Dann ist auch $V(\vec{x})$ kugelsymmetrisch, und die Gleichung (8.99) wird, mit (8.101):

$$-\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} V(r) = e^2 \frac{[-2m V(r)]^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}, \quad r \neq 0, \quad (8.104)$$

mit $|V(r) + \frac{Ze^2}{4\pi r}| \rightarrow 0$, für $r \rightarrow 0$.

Wir machen die Variablensubstitution $r = \frac{bx}{Z^{1/3}}$,

$b \approx a_0$ (Bohr radius) und setzen

$$V(r) =: -\frac{Ze^2}{4\pi r} \Phi(x).$$

Dann folgt aus (8.104) die Gleichung

$$\sqrt{x} \frac{d^2 \Phi(x)}{dx^2} = \Phi(x)^{3/2}, \quad (8.105)$$

mit der Randbedingung

$$\Phi(x) \rightarrow 1, \quad \text{für } x \rightarrow 0. \quad (8.106)$$

Die Existenz einer positiven Lösung zu (8.105),

(8.106) kann mit variationellen Methoden gezeigt werden. Das Verhalten dieser Lösung bei $x=0$ und $x=\infty$ folgt aus der Asymptotik von (8.105)

$$\Phi(x) = \begin{cases} 1 - \alpha x, & x \rightarrow 0 \quad (\alpha \approx 1.59) \\ \frac{\beta}{x^3}, & x \rightarrow \infty \quad (\beta \approx 144) \end{cases} \quad (8.107)$$

Aus (8.107) und der Gleichung

$$V(r) = - \frac{Ze^2}{4\pi r} \Phi\left(\frac{Z^{1/3} r}{b}\right)$$

folgen die Eigenschaften:

$$(a) \quad V(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} -\infty, \text{ wie } -\frac{Ze^2}{4\pi r}$$

Mit (8.98) folgt

$$n(r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} r^{-3/2},$$

d.h. die Elektronendichte divergiert, wenn $r \rightarrow 0$ strebt.

(Das ist ein unphysikalischer Aspekt der TF Theorie!)

$$(b) \quad V(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \text{const } r^{-4},$$

für eine Konstante, die unabhängig von Z ist!

Die Thomas-Fermi Theorie macht interessante Aussagen

über die Struktur von Atomen, insbesondere von Atomen mit grosser Kernladungszahl Z , die wir nun zusammenstellen wollen:

(1) $\Phi(x)$ ist unabhängig von Z, m, \dots . Daher ist die Form des effektiven Potentials unabhängig vom betrachteten Atom. Da $r = \frac{bx}{Z^{1/3}}$, skaliert der mittlere Durchmesser eines Atoms wie $Z^{-1/3}$, d.h. schwere Atome sind kleiner als leichte Atome. (In dieses Resultat gehen offenbar die mittleren Bahnradien der Valenzelektronen nicht ein!)

Für festes x , skaliert V wie $Z^{4/3}$ und n wie Z^2 .

(2) Wir benützen die TF-Theorie für die folgende sehr heuristische Vorhersage: Wir betrachten ein einziges Elektron unter dem Einfluss des Thomas-Fermi Potentials $V(r)$. In der radialen Schrödingergl. kommt zu $V(r)$ noch das Potential $l(l+1)/mr^2$ der Zentrifugalbarriere zu V . Eine notwendige

Mathematische Behandlung der Thomas-Fermi Theorie

Wir benützen hier Einheiten mit der Eigenschaft,

daß

$$\frac{\hbar^2}{2m} = \frac{e^2}{4\pi} = 1.$$

Dann findet man, daß

$$\text{Bohrradius} = \frac{4\pi\hbar^2}{m e^2} = 2, \quad \text{Rydberg} = \frac{m e^4}{32\pi^2\hbar^2} = \frac{1}{4}.$$

Das Thomas-Fermi Energiefunktional ist

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(n) = & g \int d^3x \frac{3}{5} n(\vec{x})^{5/3} - Z \int d^3x \frac{n(\vec{x})}{|\vec{x}|} \\ & + \frac{1}{2} \iint d^3x d^3y \frac{n(\vec{x})n(\vec{y})}{|\vec{x}-\vec{y}|}, \end{aligned} \quad (8.104)$$

mit $g = (3\pi^2)^{2/3}$. Dieses Funktional ist zu minimieren unter den Nebenbedingungen

$$n(\vec{x}) \geq 0, \quad \int d^3x n(\vec{x}) = N \quad (8.105)$$

Die hier beschriebene Menge, $\{n(\cdot)\}$, möglicher Elektronendichten im Grundzustand ist offensichtlich konvex, und auf dieser Menge ist $\mathcal{E}(n)$ strikte konvex:

$$\mathcal{E}(\lambda_1 n_1 + \lambda_2 n_2) < \lambda_1 \mathcal{E}(n_1) + \lambda_2 \mathcal{E}(n_2), \quad (8.106)$$

für $n_1 \neq n_2$, $\lambda_1, \lambda_2 > 0$ und $\lambda_1 + \lambda_2 = 1$. Daraus folgt, dass es höchstens eine \mathcal{E} minimisierende Dichte, $n_*(\vec{x})$, gibt, und für diese gilt, dass

$$\begin{aligned} \delta \mathcal{E}(n_*) &:= \left. \frac{d}{dt} \mathcal{E}(n_* + t \delta n) \right|_{t=0} \\ &= \int d^3x \delta n(\vec{x}) \left\{ g n_*^2(\vec{x}) - \frac{z}{|\vec{x}|} \right. \\ &\quad \left. + \int d^3y \frac{n_*(\vec{y})}{|\vec{x}-\vec{y}|} \right\} \geq 0, \end{aligned} \quad (8.107)$$

für alle Variationen $\delta n(\vec{x})$, die mit (8.105) verträglich sind; d.h.

$$\delta n(\vec{x}) \geq 0, \text{ falls } n(\vec{x}) = 0, \text{ und } \int d^3x \delta n(\vec{x}) = 0. \quad (8.108)$$

Beweis. Das konvexe Funktional $\mathcal{E}(n)$ kann sein Minimum im Inneren des Gebiets (8.105) oder auf dem Rand annehmen. Im ersten Fall gilt, dass $\delta \mathcal{E}(n=n_*) = 0$, im zweiten Fall gilt, dass

$$\frac{d}{dt} \mathcal{E}(n_* + t \delta n) \geq 0.$$

Für eine Variation δn mit Träger im Gebiet

$\overline{\{\vec{x} \mid n_*(\vec{x}) > 0\}}$ muss nur die zweite der Bedingungen

(8.108) berücksichtigt werden. In diesem Gebiet

folgt aus (8.107) und (8.108), dass

$$y n(\vec{x})^{2/3} - V(\vec{x}) =: \lambda = \text{const.}, \quad (8.109)$$

mit

$$V(\vec{x}) = \frac{Z}{|\vec{x}|} - \int d^3y \frac{n(\vec{y})}{|\vec{x}-\vec{y}|}.$$

Es folgt dann aus (8.107) weiter, dass für allge-

meinere Variationen δn

$$\delta \mathcal{E}(n_*) = \int_{n_*(\vec{x}) > 0} d^3x \delta n(\vec{x}) \lambda - \int_{n(\vec{x}) = 0} d^3x \delta n(\vec{x}) V(\vec{x})$$

$$\stackrel{(8.108)}{=} - \int_{n_*(\vec{x}) = 0} d^3x \delta n(\vec{x}) (V(\vec{x}) + \lambda) \geq 0. \quad (8.110)$$

Im Integral auf der R.S. von (8.110) muss nach

(8.108) $\delta n(\vec{x}) \geq 0$ sein. Es folgt, dass

$$V(\vec{x}) + \lambda \leq 0$$

auf $\{\vec{x} \mid n_*(\vec{x}) = 0\}$. Damit folgt, dass

$$g n_*^{\vec{x}} \frac{2}{3} = (V(\vec{x}) + \lambda)_+, \quad (8.111)$$

mit $f_+(\vec{x}) := f(\vec{x})$, falls $f(\vec{x}) \geq 0$, und

$f_+(\vec{x}) = 0$, falls $f(\vec{x}) \leq 0$. Man berechnet $\lambda = \varepsilon_F$

aus der Nebenbedingung $\int d^3x n_*^{\vec{x}} = N$.

Wir zeigen, dass (8.111) für $N \leq Z$ eine sphärisch-symmetrische Lösung hat. Da $\mathcal{E}(n)$ strikte konvex ist, bestimmt diese das Minimum von $\mathcal{E}(n)$. Wir machen den Ansatz

$$(V(\vec{x}) + \lambda)_+ = \frac{Z}{r} \chi(r), \quad r = |\vec{x}|, \quad (8.112)$$

mit $\chi(r) \geq 0$ und (Randbedg. bei $r=0$!)

$\chi(0) = 1$. Aus der Poissongleichung,

$$\Delta V(\vec{x}) = -4\pi Z \delta_0(\vec{x}) + 4\pi n_*^{\vec{x}}$$

folgt für $r \neq 0$

$$n_*^{\vec{x}}(r) = \frac{(\Delta V)(r)}{4\pi} = \frac{Z}{4\pi r} \chi''(r). \quad (8.113)$$

Mit (8.111) folgt die Thomas-Fermi Gleichung

$$\chi''(r) = \frac{4}{3\pi} Z^{1/2} r^{-1/2} \chi(r)^{3/2}. \quad (8.114) \quad 82$$

Wir benützen nun die reskalierte Variable

$$\xi = \left(\frac{4}{3\pi}\right)^{2/3} Z^{1/3} r. \quad (8.115)$$

Dann wird aus (8.114) die Z-unabhängige Gleichung

$$\chi''(\xi) = \xi^{-1/2} \chi(\xi)^{3/2} \quad (8.116)$$

(Die Grösse der Atome in der Thomas - Fermi Theorie

ist also $\propto Z^{-1/3}$. Lösungen von (8.116) mit

$\chi(0) = 1$ (Randbedg. bei $r=0$) sind durch $\chi'(0)$

parametrisiert. Offenbar sagt (8.116), dass $\chi''(\xi) \geq 0$

d. h. χ ist konvex. Ausserdem muss $\chi(r) \rightarrow 0$

streben, für $r \rightarrow \infty$. [Sonst würde nämlich

$V(r) + \lambda \rightarrow \text{const.} > 0$, für $r \rightarrow \infty$, woraus

man auf $N = \infty$ schliessen würde!]

Positive Ionen

Falls $\chi'(0)$ klein genug ist, hat $\chi(r)$

eine Nullstelle bei $r = R < \infty$. Dann folgt aus

(8.113), dass

$$N = Z \int_0^R dr r X''(r) = Z (rX' - X) \Big|_0^R$$

$$= Z R X'(R) + Z < Z, \quad (8.117)$$

da $X'(R) < 0$; (Konvexität!)

Für jeden Wert von $N < Z$ gibt es eine Lösung

$X(r)$ von (8.114), die die Randbedingungen

$$X(0) = 1, \quad X(R) = 0, \quad X'(R) = \frac{N-Z}{ZR} < 0$$

erfüllt. Mit (8.112) und (8.111) folgt, dass

$$n_*(r) = 0, \quad \text{für } r \geq R,$$

und

$$\lambda = -V(R).$$

Das elektrostatische Potential des Ions ist also durch

$$V(r) = \begin{cases} \frac{Z}{r} X(r) + \frac{Z-N}{R}, & r \leq R \\ \frac{Z-N}{r}, & r \geq R \end{cases}$$

gegeben.

Nun untersuchen wir ein

Neutrales Atom

Für $N \rightarrow Z$, geht $X'(R) \rightarrow 0$ und $R \rightarrow \infty$.

Die Gleichung (8.116) hat eine explizite Lösung

$$\chi_0(\xi) = 144 \xi^{-3}.$$

Diese Lösung ist eine obere Schranke für jede beschränkte Lösung von (8.116). Sie divergiert aber

bei $\xi = 0$. Eine physikalische Lösung von (8.116)

erfüllt $\chi(\xi) \approx 1 - \alpha \xi$, für $\xi \rightarrow 0$, und

wenn $N \rightarrow Z$, findet man, dass $\alpha \approx 1.59$.

Da $V(r) \rightarrow 0$, für $r \rightarrow \infty$, und für $N = Z$,

$\chi(r) \rightarrow 0$, für $r \rightarrow \infty$, finden wir aus (8.112),

dass $\lambda = 0$. Es folgt dann aus (8.107) und

(8.111), dass

$$\delta \mathcal{E}(n_*) = \int d^3x \delta n(\vec{x}) \left(\gamma n_*(\vec{x})^{2/3} - V(\vec{x}) \right) = 0, \quad (8.118)$$

für beliebige Variationen, δn , von n_* . Daraus

lässt sich die (Thomas-Fermi) Energie des neutra-

len Atoms bestimmen: Wir schreiben

$$\mathcal{E}(n) = T(n) - C(n) + R(n),$$

mit $T(n) = \gamma \int d^3x \frac{3}{5} n(\vec{x})^{5/3}$, $C(n) = Z \int d^3x \frac{n(\vec{x})^{85}}{|\vec{x}|}$

$R(n) = \frac{1}{2} \iint d^3x d^3y \frac{n(\vec{x})n(\vec{y})}{|\vec{x}-\vec{y}|}$. Für $n = n_*$

setzen wir

$$n_t(r) := t n_*(r), \quad t \geq 0$$

und finden

$$\mathcal{E}(n_t) = t^{5/3} T(n_*) - t C(n_*) + t^2 R(n_*).$$

Dank (8.118) gilt, dass

$$0 = \frac{d}{dt} \mathcal{E}(n_t) \Big|_{t=1} = \frac{5}{3} T(n_*) - C(n_*) + 2 R(n_*)$$

Nun setzen wir

$$\tilde{n}_t(r) = t^3 n_*(tr), \quad t \geq 0,$$

und finden

$$0 = \frac{d}{dt} \mathcal{E}(\tilde{n}_t) \Big|_{t=1} = 2 T(n_*) - C(n_*) + R(n_*).$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt, dass

$$T(n_*) : C(n_*) : R(n_*) = 3 : 7 : 1 \quad (8.119)$$

Es genügt daher, $C(n_*)$ zu berechnen:

$$C(n_*) = Z \int_0^\infty 4\pi r n_*(r) dr = \stackrel{(8.113)}{=} Z^2 \int_0^\infty dr \chi''(r) = -Z^2 \chi'(0)$$

$$= -Z^{7/3} \left(\frac{4}{3\pi} \right)^{2/3} \frac{d\chi}{d\xi}(0). \quad (8.120)$$

Wie oben behauptet, ist $\frac{d\chi}{d\xi}(0) \approx -1.59$. Aus (8.119) und (8.120) ergibt sich nun für die Energie des neutralen Atoms

$$E(Z) = \mathcal{E}(n_*) = -\frac{3}{7} C(n_*) \\ \approx -0.384 Z^{7/3} \quad (8.121)$$

Anwendung der Thomas - Fermi Theorie auf

das Schalenmodell der Atome.

Die Thomas - Fermi Theorie führt auf die folgende heuristische Vorhersage: Von den Z Elektronen in der Hülle eines Atoms mit Atomzahl Z betrachten wir eines als "Testteilchen", das sich unter dem Einfluss des Thomas - Fermi Potentials $V(r)$ bewegt. In der radialen Schrödingergleichung kommt dann zu $V(r)$ noch das Potential $l(l+1)/mr^2$ der Zentrifugalbarriere dazu. Eine notwendige

Bedingung für die Existenz eines gebundenen Zustandes ist

$$U_l \equiv \min_r \left(V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right) < 0.$$

Für $Z \leq 4$, $U_l < 0$ nur für $l=0$

Für $5 \leq Z \leq 19$, $U_l < 0$ nur für $l=0, 1$.

Für $20 \leq Z \leq 53$, $U_l < 0$ nur für $l=0, 1, 2$.

Experimentell erscheinen im Grundzustand von Atomen p -Elektronen ($l=1$) zuerst bei $Z=5$, d -Elektronen ($l=2$) zuerst bei $Z=20$, und f -Elektronen ($l=3$) zuerst bei $Z=58$.

→ p 83 !!

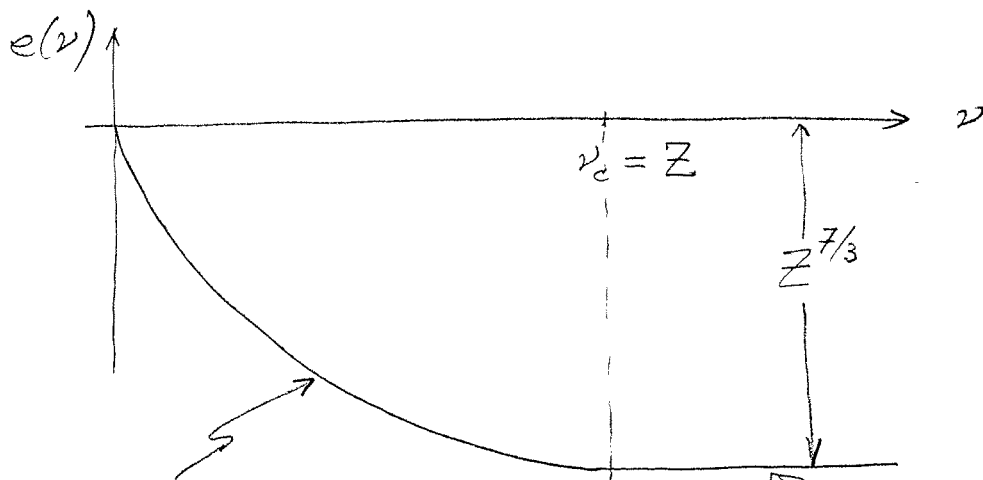
Nun einige mathematisch strenge Resultate;
(s. E. H. Lieb, Rev. Mod. Phys. 53, 603-641 (1981)):

Wir betrachten Ionen mit Kernladungszahl Z und Elektronenzahl $\nu \in \mathbb{R}_+$; ($\nu \in \mathbb{Z}$ ist physikalisch). Das Verhalten der Thomas-Fermi Energie

$$e(\nu) = \min_{\int n = \nu} E(n), \quad (8.102)$$

wo $E(n)$ durch (8.93) gegeben ist, ist qualitativ

richtig durch die folgende Figur wiedergegeben:



$\mathcal{E}(n)$ hat einen
eindeutigen "Minimizer" n_* .

~~Minimizer.~~

Für $v < v_c$, nimmt $e(v)$ in v monoton ab und ist konvex. Die Fermienergie $\varepsilon_F = \varepsilon_F(v)$ ist durch $\frac{de(v)}{dv}$ gegeben.

Aus dieser Figur entnimmt man, dass die Thomas-Fermi Theorie offenbar keine negativ geladenen Ionen ($N > Z$) beschreiben kann. Weiterhin vermag sie keine molekulare Bindung zu beschreiben; (Teller's Theorem).

Die Thomas-Fermi Energie $e(v) = e(v, Z)$ und die Thomas-Fermi Dichte $n(v)$ skalieren wie folgt:

$$e(\lambda v, \lambda Z) = \lambda^{7/3} e(v, Z), \quad (8.109)$$

$$n(\lambda r, \lambda Z; \lambda^{-1/3} r) = \lambda^2 n(r, Z; r) \quad (8.110)$$

Schliesslich ein ganz wichtiges Resultat von Lieb und Simon: Sei $e^{QM}(N, Z)$ die quantenmechanische Grundzustandsenergie eines Ions oder Atoms mit Kernladungszahl Z und $N \leq Z$ Elektronen. Dann gilt:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \lambda^{-7/3} e^{QM}(\lambda N, \lambda Z) = e(N, Z), \quad (8.111)$$

wo e die Thomas-Fermi Energie ist. Es ist auch bekannt, dass für $N \propto Z$

$$\begin{aligned} -\text{const. } Z^{7/3 - 1/30} &\leq e^{QM}(N, Z) - e(N, Z) \\ &\leq \text{const } Z^{11/5} \end{aligned} \quad (8.112)$$

Wir sehen: Die Thomas-Fermi Theorie gibt das führende Verhalten der Grundzustandsenergie von Atomen im Grenzfall sehr grosser Werte von Z korrekt wieder. Noch ein wenig besser ist die Hartree-Fock Theorie, die wir als nächstes kurz besprechen.

(3) Die Hartree-Fock Theorie.

Ein Problem mit der Thomas-Fermi Theorie ist, dass sie Austauscheffekte, die vom Pauli-Prinzip verursacht werden, nicht adäquat berücksichtigt. In dieser Beziehung ist die Hartree-Fock Theorie besser. Diese ist eine spezielle Version des Rayleigh-Ritz'schen Variationsprinzips, das wir im Beispiel des Helium-Atoms kennen gelernt haben. Als Ansatzwellenfunktionen im Rayleigh-Ritz Funktional für ein N -Elektronenatom benutzen wir Slater-Determinanten: $i = (\vec{x}_i, s_i)$, $i = 1, \dots, N$;

$$\psi(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \varphi_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(1) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}, \quad (8.113)$$

mit $\langle \varphi_i, \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$, (8.114)

so dass $\langle \psi, \psi \rangle = 1$. Für die quantenmechanische Grundzustandsenergie, e^{QM} , des Atoms haben wir

dann die Schranke

$$e^{QM} < e^{HF} := \min_{\psi: \psi \text{ erfüllt (8.113), (8.114)}} \langle \psi, H \psi \rangle, \quad (8.115)$$

wo H der Hamiltonoperator für das Atom ist:

$$H = \sum_{j=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j - \frac{Ze^2}{4\pi|\vec{x}_j|} \right\} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{e^2}{4\pi|\vec{x}_i - \vec{x}_j|}.$$

Für ein ψ von der Form (8.113) ist es nicht schwierig,

$\langle \psi, H \psi \rangle$ zu berechnen:

$$\begin{aligned} (1) \quad \left\langle \psi, -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j \psi \right\rangle &= -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \langle \varphi_j, \vec{\nabla}^2 \varphi_j \rangle \\ &= \sum_{j=1}^N \sum_{s=\uparrow, \downarrow} \int d^3x \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{\nabla} \varphi_j(\vec{x}, s)|^2 \quad (8.116) \end{aligned}$$

Denn (8.113) besteht aus $N!$ aufeinander orthogonalen Funktionen. Der Beitrag $\propto |\vec{\nabla} \varphi_j|^2$ tritt auf der linken Seite von (8.116) $N!$ auf. Das Quadrat des Normierungsfaktors $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ hebt den Faktor $N!$ weg. Damit folgt (8.116).

Genauso zeigt man, dass

$$\left\langle \psi, -\sum_{j=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi|\vec{x}_j|} \psi \right\rangle = \sum_{j=1}^N \sum_{s=\uparrow, \downarrow} (-Ze^2) \int d^3x \frac{|\varphi_j(\vec{x}, s)|^2}{4\pi|\vec{x}|} \quad (8.117)$$

(2) Nun berechnen wir den Erwartungswert der Coulomb
Repulsion zwischen den Elektronen. Wir betrachten den
 Term $\frac{e^2}{4\pi|\vec{x}_m - \vec{x}_n|}$. Aus der Entwicklung der Determinante
 in (8.113) lösen wir einen Term aus, der von der Form

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} [\varphi_i(m)\varphi_j(n) - \varphi_j(m)\varphi_i(n)] \dots \quad (8.118)$$

ist, wo die Punkte die übrigen Wellenfunktionen
 φ_k , $k \neq i, j$, mit Argumenten $\neq m, n$ darstellen.

Der Beitrag des Termes (8.118) zum Erwartungswert
 von $\frac{e^2}{4\pi|\vec{x}_m - \vec{x}_n|}$ ist

$$\frac{1}{N!} \langle \varphi_i(m)\varphi_j(n) - \varphi_j(m)\varphi_i(n), \frac{e^2}{4\pi|\vec{x}_m - \vec{x}_n|} (\varphi_i(m)\varphi_j(n) - \varphi_j(m)\varphi_i(n)) \rangle$$

$$= \frac{2}{N!} \sum_{s, s'} \int d^3x \int d^3y \frac{e^2}{4\pi|\vec{x} - \vec{y}|} \left\{ |\varphi_i(\vec{x}, s)|^2 |\varphi_j(\vec{y}, s')|^2 - \overline{\varphi_i(\vec{x}, s)} \varphi_i(\vec{y}, s') \overline{\varphi_j(\vec{y}, s')} \varphi_j(\vec{x}, s) \right\}$$

Nun summieren wir über alle möglichen Wahlen

von m und n . Das ergibt $\frac{N(N-1)}{2}$ Terme.

Für ein Paar ij stehen die Punkte in (8.118) für $(N-2)!$ Terme. Schliesslich müssen wir über alle $1 \leq i < j \leq N$ summieren. Das Schlussresultat ist

$$\begin{aligned} & \langle \psi, \left(\sum_{m < n} \frac{e^2}{4\pi |\vec{x}_m - \vec{x}_n|} \right) \psi \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{s, s'} \int d^3x \int d^3y \frac{e^2}{4\pi |\vec{x} - \vec{y}|} \left\{ |\varphi_i(\vec{x}, s)|^2 |\varphi_j(\vec{y}, s')|^2 \right. \\ & \quad \left. - \overline{\varphi_i(\vec{x}, s)} \varphi_i(\vec{y}, s') \overline{\varphi_j(\vec{y}, s')} \varphi_j(\vec{x}, s) \right\} \quad (8.119) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{HF}(\varphi_1, \dots, \varphi_N) &= \langle \psi, H \psi \rangle \Big|_{\psi \text{ wie in (8.113)}} \\ &= (8.116) + (8.117) + (8.119) \quad (8.120) \end{aligned}$$

\mathcal{E}^{HF} ist das zu minimisierende Hartree-Fock Funktional. In der Minimierung von \mathcal{E}^{HF} sind die Nebenbedingungen $\sum_s \int d^3x |\varphi_i(\vec{x}, s)|^2 = 1$ zu berücksichtigen, die wir mit der Methode der Lagrange-Multiplikatoren in unser Variationsproblem aufnehmen. Das zu variierende Funktional ist also:

$$\mathcal{E}^{HF}(\varphi_1, \dots, \varphi_N) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_j \left(\sum_s \int d^3x |\varphi_j(\vec{x}, s)|^2 - 1 \right) \quad (8.121)$$

Die Variation dieses Funktionals nach φ_i ergibt die Eulergleichung (Hartree-Fock Gl.)

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi|\vec{x}|} \right\} \varphi_i(\vec{x}, s) + \sum_{s'} \int d^3x \frac{e^2}{4\pi|\vec{x}-\vec{y}|} \times$$

$$\times \sum_{j \neq i} \overline{\varphi_j(\vec{y}, s')} \left[\varphi_j(\vec{y}, s') \varphi_i(\vec{x}, s) - \varphi_j(\vec{x}, s) \varphi_i(\vec{y}, s') \right]$$

$$= \varepsilon_i \varphi_i(\vec{x}, s), \quad i=1, \dots, N. \quad (8.122)$$

Bemerkung. Der Austauschterm, \propto zu \dots , fehlt in den sog. Hartree Gleichungen, wo man für ψ einen einfachen Produktansatz macht.

Die Gleichungen (8.122) sind nicht-lineare Glu. für die unbekanntenen Funktionen φ_i , $i=1, \dots, N$. Wir müssen zeigen, dass die Lösungen automatisch

$$\langle \varphi_i, \varphi_j \rangle = 0, \quad \text{für } i \neq j, \quad (8.123)$$

erfüllen. Denn dann ist wegen der Zwangsbedingungen $\sum_s \int d^3x |\varphi_i(\vec{x}, s)|^2 = 1$, $\forall i$, ψ so normiert, dass $\langle \psi, \psi \rangle = 1$. Um (8.123) zu zeigen, bemerken

wir, dass wir in (8.122) im letzten Term auf der linken Seite auch über $j = i$ summieren dürfen, denn der Term zu $j = i$ verschwindet. Wir definieren nun

$$U(\vec{x}, s, \vec{y}, s') = \sum_{j=1}^N \overline{\varphi_j(\vec{x}, s)} \frac{-e^2}{4\pi|\vec{x}-\vec{y}|} \varphi_j(\vec{y}, s'),$$

$$u(\vec{x}) = -\frac{Ze^2}{4\pi|\vec{x}|} + \sum_j \sum_{s'} \int d^3y \frac{e^2 |\varphi_j(\vec{y}, s')|^2}{4\pi|\vec{x}-\vec{y}|}.$$

U ist ein symmetrischer Integraloperator, u ist reell und daher ein s.a. Multiplikationsoperator. Die Hartree-Fock Gln. (8.122) kann man nun wie folgt schreiben:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + u(\vec{x}) \right\} \varphi_i(\vec{x}, s) + \sum_{s'} \int d^3y U(\vec{x}, s, \vec{y}, s') \varphi_i(\vec{y}, s') = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{x}, s). \tag{8.124}$$

Das ist ein selbstadjungiertes Eigenwertproblem, und seine Lösungen erfüllen daher (8.123).

Schliesslich zeigen wir, dass $\{-\varepsilon_i, i=1, \dots, N\}$ die Ionisierungsenergien für das Hartree-Fock Atom darstellen. Dazu bilden wir das Skalarprodukt von

(8.122) mit φ_i . Wir finden

$$\begin{aligned}
\varepsilon_i = & \sum_s \int d^3x \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{\nabla} \varphi_i(\vec{x}, s)|^2 - \frac{Ze^2}{4\pi|\vec{x}|} |\varphi_i(\vec{x}, s)|^2 \right\} \\
& + \sum_{s, s'} \int d^3x \int d^3y \frac{e^2}{4\pi|\vec{x}-\vec{y}|} \sum_{j \neq i} \overline{\varphi_i(\vec{x}, s)} \overline{\varphi_j(\vec{y}, s')} \times \\
& \times \left\{ \varphi_j(\vec{y}, s') \varphi_i(\vec{x}, s) - \varphi_j(\vec{x}, s) \varphi_i(\vec{y}, s') \right\}
\end{aligned}
\tag{8.125}$$

Diese Gleichung motiviert, $-\varepsilon_i$ als die Energie zu interpretieren, die nötig ist, um ein Elektron aus dem Zustand φ_i ins ∞ zu entfernen, (angenommen die Zustände der übrigen $N-1$ Elektronen ändern sich nicht). Diese Voraussage von Ionisationsenergien ist für grosse Werte von N recht gut.

Wenn $\{\varphi_i, \varepsilon_i\}_{i=1}^N$ eine Lösung der Hartree-Fock Gleichungen (8.124) ist, dann ist auf Grund von (8.125) und (8.120)

$$e^{HF} = \langle \psi, H \psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_j \left\{ \langle \varphi_j, \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi|\vec{x}|} \right) \varphi_j \rangle + \varepsilon_j \right\},
\tag{8.126}$$

mit ψ wie in Gl. (8.113).

In praktischen Anwendungen löst man die Hartree-Fock Gleichungen durch Iteration. Man findet eine ausführliche Diskussion dazu im Skript von W. Hunziker (SS 1996).

Existenzsätze für Lösungen der Hartree-Fock Gleichungen (8.124) wurden von E. H. Lieb und B. Simon in den siebziger Jahren gefunden. V. Bach fand präzise Abschätzungen für $e^{HF} - e^{QM} \geq 0$ insb.

$$e^{HF} - e^{QM} \leq \text{const. } Z^{5/3 - 1/11} \quad (8.127)$$

Aus unserer Diskussion der Thomas-Fermi Theorie wissen wir schon, dass

$$e^{QM} \sim Z^{7/3}$$

Die Schranke (8.127) zeigt also, dass die Hartree-Fock Theorie im Limes $Z \rightarrow \infty$ dieselbe Asymp-

testik wie die QM hat.

Für Atome mit grossem Z dürfte die Hartree-Fock Theorie sehr gut sein. Sie kann auch auf die Untersuchung von Molekülen angewandt werden.

8.6. Quantenmechanik der Moleküle.

Grundidee. Sei H der Hamilton Operator eines System von N Elektronen und K Kernen, (mit Gesamtladung ≈ 0). Als Folge des g.m. Schwerpunktsatzes dürfen wir annehmen, die freie g.m. Bewegung des System-schwerpunktes sei abgespalten, d.h. H ist der Hamilton Operator der Relativbewegung. Wir wollen untersuchen, ob das System gebundene Zustände besitzt, d.h. ob H diskrete Eigenwerte hat. Das Spektrum, $\sigma(H)$, von H ist von der Form

$$\sigma(H) = \sigma_{pp}(H) \cup \sigma_c(H),$$

mit $\sigma_c(H) \subseteq [E_c, \infty)$, für ein $E_c < 0$; (σ_c : kont. Spektrum, σ_{pp} : { diskrete Eigenwerte }). Um zu zeigen, dass $\sigma_{pp}(H) \neq \emptyset$ — Existenz eines Moleküls — genügt es auf grund des Spektraltheorems, eine Wellenfunktion Ψ des Gesamtsystems zu finden mit der Eigenschaft,

$$\text{dass} \quad \frac{\langle \Psi, H\Psi \rangle}{\langle \Psi, \Psi \rangle} < E_c.$$

Methoden zur Auffindung geeigneter Ansatzwellenfunktionen, Ψ , werden wir nun skizzieren: Kombi-

nationen von Born-Oppenheimer Approximation, Heitler-London Methode ..., in die (zumindest für die Grundzustandsenergie) das Rayleigh-Ritz Prinzip eingeht.

(1) Größenordnungen und qualitative Überlegungen.

Ein Molekül ist ein g.m. Bindungszustand, der aus mehreren Kernen und einem oder mehreren Elektronen besteht. Bei relativ geringer Energiezufuhr dissoziiert ein Molekül in Atome und Ionen (Berechnung von E_z !). Die Quantenmechanik der Moleküle ist ziemlich kompliziert, da das effektive Potential, das auf die Elektronen wirkt, nicht mehr rotationsinvariant ist (kein "Schalenmodell der Moleküle"), und da die g.m. Bewegung der Kerne berücksichtigt werden muss. Diese kann allerdings approximativ behandelt werden, da die Kerne viel schwerer als die Elektronen sind:

$$m = m_{\text{Elektron}} = 0.911 \times 10^{-27} \text{ g}, \quad m_{\text{Proton}} = 1.673 \times 10^{-24} \text{ g}.$$

Daher

$$\frac{m}{M} \approx 10^{-5} \div 10^{-3}, \quad (8.128)$$

wo M die Masse eines typischen Kerns ist.

⇒ Können davon ausgehen, dass die Elektronen zu jedem Zeitpunkt ein im Wesentlichen statisches Kernpotential "fühlen". Ihre Wellenfunktionen werden durch die Kernbewegung adiabatisch deformiert.

Kernbewegungen: (i) Translation (→ Abspalten der Schwerpunktsbewegung); (ii) Rotation (→ q.m. Beschreibung der Scheinkräfte); (iii) Vibrationen um Gleichgewichtslage.

In der QM I haben wir schon gelernt, wie man im Prinzip die Schwerpunktsbewegung abspaltet, (i) muss daher nicht weiter untersucht werden. Die Energien der Kernrotation und -Vibration vergleichen wir mit typischen elektronischen Energien. Nehmen an, die Ausdehnung des Moleküls sei $\approx a$. Aufgrund von Unschärferelation und Virialsatz ist dann

$$E_{el.} \approx -\frac{p^2}{2m} \approx -\frac{(\hbar/a)^2}{2m},$$

d.h.

$$|E_{el.}| \approx \frac{\hbar^2}{2ma^2}. \quad (8.129)$$

Die potentielle Energie einer Normalschwingung der

Kerne um ihre mechanische Gleichgewichtslage hat 95.

die Form

$$M\omega^2 R^2 / 2,$$

ω = Kreisfrequenz, R = Auslenkung.

Wenn $R \approx a$ wäre, müsste das Molekül zumindest sein äusserstes Elektron loswerden können, d.h.

$$M\omega^2 a^2 / 2 \propto |E_{el.}| \approx \frac{\hbar^2}{2ma^2}$$

$$\Rightarrow \omega \lesssim \sqrt{\frac{m}{M}} \frac{\hbar}{ma^2}$$

$$\Rightarrow E_{Vibration} = \hbar\omega \lesssim \sqrt{\frac{m}{M}} |E_{el.}| \quad (8.130)$$

Die Energie der Kernrotation ist ungefähr

$$E_{Rotation} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\theta} \approx \frac{\hbar^2}{Ma^2} \approx \frac{m}{M} |E_{el.}|, \quad (8.131)$$

wo l der Bahndrehimpuls der Relativbewegung des Moleküls um seinen Schwerpunkt und $\theta \approx Ma^2$ das Trägheitsmoment des Moleküls im Schwerpunktsystem sind. Also

$$|E_{el.}| : |E_V| : |E_{Rot.}| \approx 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M}$$

$$\approx 1 : 10^{-2} : 10^{-4} \quad (8.131)$$

Wie wir aus der Erfahrung wissen, liegen die Frequenzen

der elektronischen Übergänge im sichtbaren bis ultravioletten Bereich, diejenigen der Vibrationsübergänge also im Infraroten, und diejenigen der Rotationsübergänge im Tief-Infraroten.

Nullpunktsenergie der Vibration:

$$\frac{\vec{P}^2}{2M} \approx \frac{M\omega^2 R^2}{2} \approx \frac{\hbar\omega}{2}, \text{ also}$$

$$v_K = \frac{|\vec{P}|}{M} \approx \left(\frac{m}{M}\right)^{3/4} \frac{\hbar}{ma} \approx \underbrace{\left(\frac{m}{M}\right)^{3/4}}_{\approx 10^{-3}} v_{el.}, \quad (8.132)$$

und

$$R \approx \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega}} = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4} a \approx \frac{a}{10}, \quad (8.133)$$

was die Konsistenz mit der Annahme $R < a$ zeigt.

Da $v_K \ll v_{el.}$, können wir den Einfluss der Kernbewegung auf die Wellenfunktionen der Elektronen innerhalb einer adiabatischen Approximation behandeln.

Eine solche ist die Born-Oppenheimer Approximation.

(2) Born-Oppenheimer Approximation.

Der totale Hamilton Operator für ein Molekül ist

$$H = T_{el.} + T_K + V_{el.el.} + V_{el.K} + V_{KK}, \quad (8.134)$$

wo

$$T_{el.} = -\sum_j \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{x}_j}, \quad T_K = -\sum_k \frac{\hbar^2}{2M_k} \Delta_{\vec{X}_k}, \quad \frac{97.}{(8.135)}$$

und

$$\vec{x}_j = \text{Ortsvektor des } j\text{-ten Elektrons,}$$
$$\vec{X}_k = \text{--- " --- " --- } k\text{-tem Kerns.}$$

Beim Berechnen der Schwerpunktskoordinaten dürfen wir die Elektronen vernachlässigen, da sie so leicht sind. Die V 's sind die Potentiale.

Bevor wir die gesamte Wellenfunktion des Moleküls berechnen, denken wir uns die Kerne als raumfest und berechnen die Wellenfunktion gebundener Elektronen aus der Schrödinger'schen Eigenwertgleichung:

$$(T_{el.} + V_{el.el.} + V_{el.K}) \psi(\underline{x}; \underline{X}) = e(\underline{X}) \psi(\underline{x}, \underline{X}), \quad (8.136)$$

$\underline{x} = (\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots)$, $\underline{X} = (\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots)$, $e(\underline{X})$: Eigenenergie für festes \underline{X} ; (\underline{X} , = Pos. der Kerne, spielt Rolle von äusseren Parametern). Definieren noch

$$\varepsilon(\underline{X}) = e(\underline{X}) + V_{KK}(\underline{X}). \quad (8.137)$$

Ansatz für Gesamtwellenfunktion:

$$\Psi(\underline{x}, \underline{X}) = \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}(\underline{x}, \underline{X}) \varphi_{\alpha}(\underline{X}), \quad (8.138)$$

wo α die verschiedenen Lösungen zu (8.136) indiziert, (die verallgemeinerten Eigenfunktionen zu $e(\underline{X})$ im kontinuierlichen Spektrum von $T_{el.} + V_{el.el.} + V_{el.K}$ lassen wir mal weg). Da Elektronen und Kerne unterscheidbar sind, hat Ψ unter Vertauschung von \vec{x}_j mit \vec{X}_k keine Symmetrie, wohl aber unter Vertauschung von Elektronen untereinander oder von identischen Kernen untereinander; (\rightarrow später). Die Schrödinger'sche Eigenwertgl. für $\Psi(\underline{x}, \underline{X})$ lautet nun:

$$\sum_{\alpha} \psi_{\alpha}(\underline{x}, \underline{X}) [T_K + V_{KK} + e_{\alpha}(\underline{X}) - E] \varphi_{\alpha}(\underline{X})$$

$$= \sum_k \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_k} \left\{ 2 \nabla_{\vec{x}_k} \varphi_{\alpha} \underbrace{\nabla_{\vec{X}_k} \psi_{\alpha}}_{\text{"klein"}} + \varphi_{\alpha} \underbrace{\Delta_{\vec{X}_k} \psi_{\alpha}}_{\text{"klein"}} \right\}(\underline{x}, \underline{X}), \quad (8.139)$$

wo E der zu Ψ gehörige Eigenwert von H ist.

Nun multiplizieren wir (8.139) mit $\overline{\psi_{\alpha_0}(\vec{x}, \vec{X})}$ und integrieren über \underline{x} . Vernachlässigen wir die R.S. von (8.139), so erhalten wir:

$$[T_K + V_{KK} + e_{\alpha_0}(\underline{X})] \varphi_{\alpha_0}(\underline{X}) = E \varphi_{\alpha_0}(\underline{X}) \quad (8.140)$$

Diese Gl. ist die Born-Oppenheimer Gl. für φ_{α_0} . Der

Eigenwert $e_{\alpha_0}(\underline{X})$ des elektronischen Problems erscheint hier als bindendes ($e_{\alpha_0} < 0$) Potential für die Kerne.

Nun müssen wir die Vernachlässigung der rechten Seite von (8.139) rechtfertigen. Das wird in den Büchern oft nicht oder falsch gemacht. Der 2. Term auf der R. von (8.139) wird

$$\sum_{k, \alpha} \frac{\hbar^2}{2M_k} \langle \psi_{\alpha_0}, \Delta_k \psi_{\alpha} \rangle \psi_{\alpha}, \quad (8.141)$$

wo $\vec{\nabla}_k \equiv \vec{\nabla}_{\vec{X}_k}$. Jedes Skalarprodukt $\langle \psi_{\alpha_0}, \Delta_k \psi_{\alpha} \rangle$

ist also abzuschätzen. Dazu kann man die zeitunabhängige

Störungstheorie benutzen, so lange die zu

den ψ_{α} gehörigen Eigenwerte isoliert sind. Wir definieren

$H_{el.} = T_{el.} + V_{el. el.} + V_{el. K}$. Das ist der Hamilton

Operator zu (8.136). Nur $V_{el. K}$ hängt von \vec{X}_k ab.

Die Störungstheorie gibt daher

$$\vec{\nabla}_k \psi_{\alpha} \approx \sum_{\alpha' \neq \alpha} \langle \psi_{\alpha'}, \frac{1}{e_{\alpha'} - e_{\alpha}} (\vec{\nabla}_k V_{el. K}) \psi_{\alpha} \rangle \psi_{\alpha'}$$

mit " \approx ", falls $H_{el.}$ kein kontinuierliches Spektrum

hätte. Nun können wir heuristisch wie folgt abschätzen:

$$\begin{aligned}
 & \left| \langle \psi_{d'} \left| \frac{1}{e_{d'} - e_d} \left(\vec{\nabla}_k V_{el.K} \right) \psi_d \right. \right|^2 \\
 & \approx C \frac{1}{|E_{el.}|^2} \left(\frac{Z e^2}{a^2} \right)^2 \\
 & \approx C \frac{Z^2}{a^2} \approx C \frac{Z^2 m}{\hbar^2} \left(\frac{\hbar^2}{2m a^2} \right)^* \quad (8.142)
 \end{aligned}$$

wo C eine Konstante von der Grössenordnung $O(1)$ ist, $Z =$ Summe der Kernladungszahlen. Durch "Iteration" dieser Abschätzung schätzt man einen Term in (8.14) durch

$$\frac{\hbar^2}{2M} C \frac{Z^2 m}{\hbar^2} \left(\frac{\hbar^2}{2m a^2} \right) \approx C' \frac{m}{M} |E_{el.}| \quad (8.143)$$

ab, wo M eine mittlere Kernmasse ist.

Für Moleküle mit nicht zu vielen, moderat geladenen Kernen finden wir also, dass die Terme in (8.141) von der Grössenordnung $\frac{m}{M} |E_{el.}|$ sind, was

*) Laut Virialsatz gilt $\frac{e^2}{a} \approx |E_{el.}|!$

vernachlässigbar ist, (zumindest wenn die Summe über α trunziert werden darf, was in vielen Anwendungen der Fall ist).

Der erste Term auf der R.S. von (8.139) führt auf

$$\left. \begin{aligned} & \sum_k \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{M_k} \vec{W}_{k, \alpha_0 \alpha} \cdot \vec{\nabla}_k \psi_{\alpha} \\ \text{wo} \quad & \vec{W}_{k, \alpha \alpha'} \equiv \langle \psi_{\alpha} | \vec{\nabla}_k \psi_{\alpha'} \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (8.144)$$

Diesen Term sollten wir in der Born-Oppenheimer Gl. i. a. berücksichtigen, da er auf nicht-triviale "Berry Phasen" führt; ($\vec{W}_{k, \alpha \alpha'}$ spielt die Rolle eines "Eichfeldes", das die Bewegung der Kerne beeinflusst). Falls

die Summe über α nur aus einem Term, $\alpha = \alpha_0$, besteht so verschwindet $\vec{W}_{k, \alpha_0 \alpha_0}$ lokal, denn

$$\langle \psi_{\alpha_0} | \vec{\nabla}_k \psi_{\alpha_0} \rangle = \frac{1}{2} \vec{\nabla}_k \langle \psi_{\alpha_0} | \psi_{\alpha_0} \rangle = 0,$$

da die Wellenfunktionen, $\psi_{\alpha_0}(x, \underline{X})$, für gebundene Elektronenzustände lokal in \underline{X} reell gewählt werden können; (global braucht dies aber nicht zu funktionieren!). Nun wollen wir aber überlegen, ob (8.144)

evtl. vernachlässigbar ist. Auch dies kann man mit Hilfe der Störungstheorie (wie oben) zumindest heuristisch entscheiden. Man findet für die Grössenordnung eines Terms in (8.144)

$$\begin{aligned} \sum_k \frac{\hbar}{M_k} \frac{1}{|E_{el.}|} \frac{Z^2 e^2}{a^2} \hbar |\vec{v}_k \varphi_\alpha| \\ \sim \text{const.} \frac{Z^2 \hbar}{Ma} \hbar |\vec{v}_k \varphi_\alpha| \\ \sim \text{const.} \frac{Z^2 R}{a} \frac{\hbar}{MR} \hbar |\vec{v}_k \varphi_\alpha| \\ \sim \text{const.} \frac{Z^2 R}{a} |T_K \varphi_\alpha|. \end{aligned} \quad (8.145)$$

In (8.133) haben wir heuristisch argumentiert, dass

$$\frac{R}{a} \approx \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4} \sim \frac{1}{10}. \quad \text{Unsere Abschätzung wird}$$

also schon für bescheidene Werte von Z problematisch. Anders gesagt: Man darf (8.144) i. a. nicht vernachlässigen! Trotzdem wollen wir dies im folgenden tun, d.h. wir benützen die Born-Oppenheimer Gl.

(8.140). Zu jedem elektronischen Zustand $\psi_\alpha(\underline{x}, \underline{X})$ erhalten wir eine Born-Oppenheimer Gl. mit Potential $V_{KK} + e_\alpha$, d.h. eine Schrödinger'sche Eigenwert-

gleichung für die Zustände der Kerne in einem Molekül:

Die Schwerpunktsbewegung des Moleküls kann abgespalten werden, da weder V_{KK} , noch e_a von der Lage des Schwerpunktes abhängen. Die stationären Zustände des Moleküls bezeichnen wir mit

$$\Psi_{\alpha n}(\underline{x}, \underline{X}) = \psi_{\alpha}(\underline{x}, \underline{X}) \varphi_{\alpha n}(\underline{X}), \quad (8.146)$$

zu Eigenwerten $E = E_{\alpha n}$. Sie sind Lösungen von (8.140), (mit $\alpha_0 = \alpha$).

Unsere Diskussion ist in den vergangenen ca. 25 Jahren auf eine solidere mathematische Basis gestellt worden. Man stösst dabei auf reizvolle Probleme der mathematischen Physik.

Nun wenden wir das Gelernte auf das Problem des H_2^+ -Moleküls an.

(3) Das H_2^+ -Molekül.

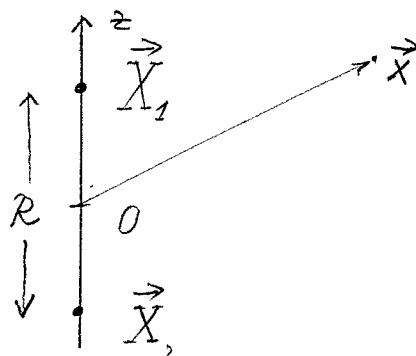
In diesem Beispiel bewegt sich ein einziges Elektron im anziehenden Potential zweier Protonen, die wir

in die Positionen $\vec{X}_1 = (0, 0, \frac{R}{2})$ und $\vec{X}_2 = (0, 0, -\frac{R}{2})$ setzen können. Der Hamilton Operator für das Elektron ist

$$H_{el.} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi|\vec{x} - \vec{X}_1|} - \frac{e^2}{4\pi|\vec{x} - \vec{X}_2|} \quad (8.147)$$

Das Schrödinger'sche Eigenwertproblem ist in elliptischen Koordinaten exakt lösbar. Wir verzichten auf die Darstellung dieser Lösung und benutzen stattdessen das Rayleigh-Ritz Prinzip. Als Variationsansatz benutzen wir eine Superposition der 1s-Wasserstoffatom-Wellenfunktionen. Wegen der Paritäts symmetrie des Problems sollen wir die gerade oder ungerade Superposition nehmen:

$$\psi_{\pm} = C_{\pm} [\psi_1(\vec{x}) \pm \psi_2(\vec{x})], \quad (8.148)$$



250

$$\psi_i(\vec{x}) = (\pi a^3)^{-1/2} \exp[-|\vec{x} - \vec{X}_i|/a], \quad (8.149)$$

a : Bohr Radius. Die Normierungskonstanten C_{\pm} berechnet man aus dem Skalarprodukt von ψ_1 mit ψ_2 :

$$\int d^3x |\psi_{\pm}(\vec{x})|^2 = C_{\pm}^2 (2 \pm 2S(R)) \stackrel{!}{=} 1, \quad (8.150)$$

wo

$$S(R) := \langle \psi_1, \psi_2 \rangle = \left(1 + \frac{R}{a} + \frac{R^2}{3a^2}\right) e^{-R/a},$$

mit $R = |\vec{X}_1 - \vec{X}_2|$. Der Erwartungswert von $H_{el.}$ in

ψ_{\pm} ist

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\pm}, H_{el.} \psi_{\pm} \rangle &= (2 \pm 2S)^{-1} \left\{ \langle \psi_1, H_{el.} \psi_1 \rangle + \langle \psi_2, H_{el.} \psi_2 \rangle \right. \\ &\quad \left. \pm 2 \langle \psi_1, H_{el.} \psi_2 \rangle \right\} \\ &= (1 \pm S)^{-1} \left\{ \langle \psi_1, H_{el.} \psi_1 \rangle \pm \langle \psi_2, H_{el.} \psi_2 \rangle \right\}, \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \langle \psi_1, H_{el.} \psi_1 \rangle &= E_1 - \int d^3x \psi_1(\vec{x})^2 \frac{e^2}{4\pi|\vec{x} - \vec{X}_2|} \\ &= E_1 + \frac{e^2}{4\pi a} e^{-2R/a} + \frac{e^2}{4\pi R} (e^{-2R/a} - 1), \quad (8.151) \end{aligned}$$

wo $E_1 = -1$ Rydberg die Grundzustandsenergie eines Wasserstoffatoms ist. Schliesslich

$$\langle \psi_1, H_{el.} \psi_2 \rangle = E_1 S(R) - \underbrace{A(R)}_{\text{Austauschintegral}}$$

wo

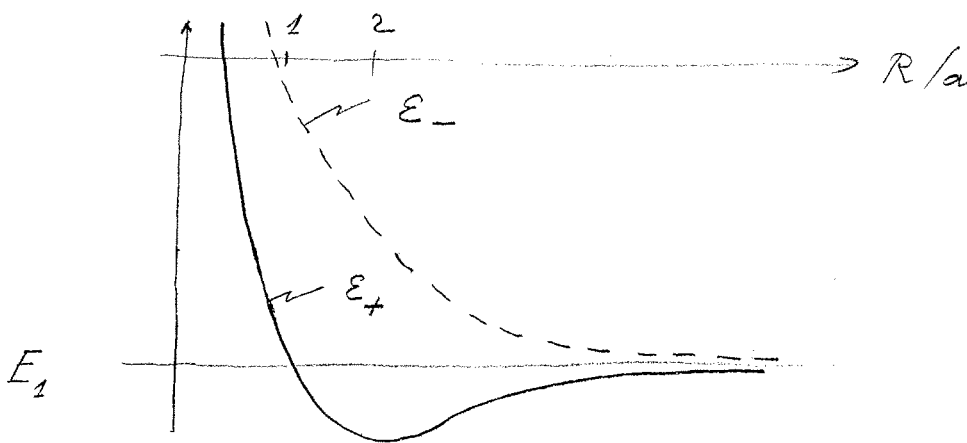
$$A(R) = \int d^3x \psi_1(\vec{x}) \psi_2(\vec{x}) \frac{e^2}{4\pi|\vec{x} - \vec{X}_2|} = \frac{e^2}{4\pi a} \left(1 + \frac{R}{a}\right) e^{-R/a} \quad (8.152)$$

Daraus erhalten wir für $\varepsilon_{\pm}(R) := \langle \psi_{\pm}, H_{el} \psi_{\pm} \rangle + \frac{e^2}{4\pi R}$ 106.
= V_{KK}

$$\varepsilon_{\pm}(R) = (1 \pm S)^{-1} \left[E_1 + \frac{e^2}{4\pi R} \left(1 + \frac{R}{a}\right) e^{-2R/a} \right]$$

$$\pm \left(E_1 + \frac{e^2}{4\pi R} \right) S \mp \frac{e^2}{4\pi a} \left(1 + \frac{R}{a}\right) e^{-R/a}$$

Das qualitative Verhalten von $\varepsilon_{\pm}(R)$ ist in der folgenden Figur wiedergegeben:



Die Funktionen ε_{\pm} gehen als Potential in die Born-Oppenheimer Gl. (8.140) ein. Wir sehen aus der Figur, dass ε_{+} bindend, ε_{-} aber "anti-bindend" ist. Das liegt daran, dass die Elektronendichte im Zustand ψ_{+} zwischen den Kernen grösser ist als die Elektronendichte im Zustand ψ_{-} . Erstere hat im Symmetriepunkt ein Maximum, letztere eine Nullstelle.

Der Kernabstand im H_2^{+} -Molekül ist ungefähr $= R_{min.}$, wo $R_{min.}$ der Radius ist, in dem ε_{+} ihr Minimum annimmt. Die Bindungsenergie ist $E \approx$

$$\approx \frac{\frac{h^2}{2M}}{R_{\min}^2} - E_1 + \varepsilon_+ (R_{\min}) \approx -E_1 + \varepsilon_+ (R_{\min}).$$

Man findet, dass $R_{\min} \approx 1.32 \text{ \AA}$ und $E \approx -1.76 \text{ eV}$.

Das Rayleigh-Ritz Prinzip lehrt uns, dass E eine obere Schranke für die tatsächliche Bindungsenergie ist;

(jedenfalls im Grenzbereich, wo M sehr gross wird — wäre M vergleichbar mit m , so müsste die Kern-

bewegung genauer behandelt werden). Die experimentellen

Werte sind $R_{\min} \approx 1.06 \text{ \AA}$ und $E = -2.79 \text{ eV}$.

Ein dem H_2^+ -Molekül ähnlicher Bindungszustand besteht aus einem Proton, einem Deuteriumkern und einem negativ geladenen Müon (schweres Elektron).

Die Grösse dieses Moleküls ist ca. $a/207$ (statt ca. a , wie für das H_2^+ Molekül); Die Masse des

Müons ist ca. 207 mal so gross wie diejenige des

Elektrons. Bei solch kleinen Abständen zwischen

Proton und Deuteron ist eine Fusionsreaktion

in einen He^3 -Kern (+ 5.4 MeV Energie) schon

ziemlich wahrscheinlich! Diese Müon-katalysierte

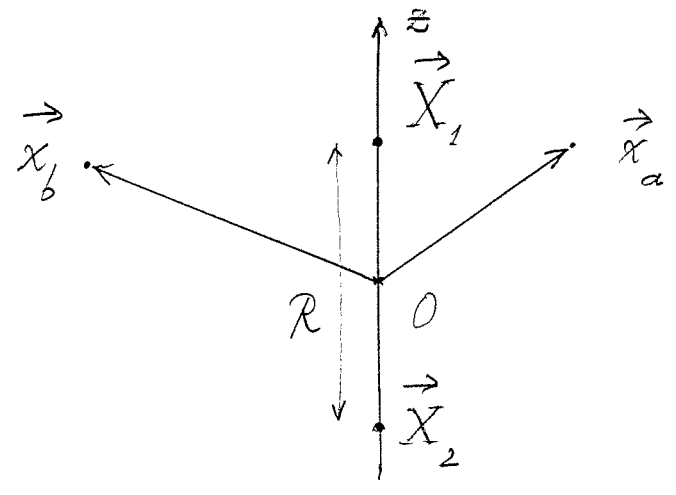
Fusionsreaktion wurde 1956 von Luis Alvarez und Mitarbeitern entdeckt.

(4) Das Wassermolekül, H₂.

In der Untersuchung von H₂ ist das Pauli Prinzip wichtig: Zu einer symmetrischen Bahnwellenfunktion gehört ein Spin-Singulett-, zu einer antisymmetrischen Bahnwellenfunktion ein Spin-Triplett Zustand der beiden Elektronen.

Wir vernachlässigen zunächst wieder die Kernbewegung. Der Hamiltonoperator (der beiden Elektronen) ist dann

$$H_R = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_a - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_b - \frac{e^2}{4\pi|\vec{x}_a - \vec{X}_1|} - \frac{e^2}{4\pi|\vec{x}_a - \vec{X}_2|} - \frac{e^2}{4\pi|\vec{x}_b - \vec{X}_1|} - \frac{e^2}{4\pi|\vec{x}_b - \vec{X}_2|} + \frac{e^2}{4\pi|\vec{x}_a - \vec{x}_b|} + \frac{e^2}{4\pi R} \quad (8.153)$$



Die Schwelle zum kontinuierlichen Spektrum des Hamilton Operators für die Relativbewegung des H_2 -Moleküls ist bekannt: Sie ist zweimal die Grundzustandsenergie des Wasserstoffatoms, $\Sigma = 2E_1$.

Um zu zeigen, dass zwei Wasserstoffatome zu einem H_2 -Molekül binden, genügt es, eine Ansatzwellenfunktion, $\underline{\psi}$, für das 4-Körpersystem zu finden so, dass

$$\langle \underline{\psi}, (T_K + H_{el}) \underline{\psi} \rangle < 2E_1, \quad (8.154)$$

wo T_K die kinetische Energie der Kerne ist.

Vernachlässigen wir T_K (zunächst), so besteht die Aufgabe darin, eine Zweielektronenwellenfunktion ψ_R zu finden so, dass

$$\min_R \langle \psi_R, H_R \psi_R \rangle < 2E_1 \quad (8.155)$$

Wir definieren

$$E_{H_2}(R) = \inf_{\psi: \|\psi\|_2=1} \langle \psi, H_R \psi \rangle. \quad (8.156)$$

Aus (8.155) folgt dann, dass $\min_R E_{H_2}(R) < 2E_1$.

Um (8.155) zu zeigen, benützt man Ansatzwellenfunktionen der folgenden Art.

(a) Molekülorbitale (Hund-Mullikan): Ansatzwellenfunktionen sind

$$\psi_s(1,2) = \psi_+(1)\psi_+(2) \underbrace{\{u_{\uparrow}(1)u_{\downarrow}(2) - u_{\uparrow}(2)u_{\downarrow}(1)\}}_{\text{Spin Singulett, } u_0(1,2)}$$

$$\psi_t(1,2) = \{ \psi_+(1)\psi_-(2) - \psi_+(2)\psi_-(1) \} u_1(1,2),$$

wo ψ_+ und ψ_- die Orbitale (8.148) für das H_2^+ Molekül sind, und $u_1(1,2)$ die Spin-Triplett Spinwellenfunktion bezeichnet. Offensichtlich erfüllen ψ_s und ψ_t das Pauli Prinzip. Man verifiziert, dass H_R in ψ_s einen tieferen Erwartungswert hat als in ψ_t .

Der Hund-Mullikan Ansatz ist schlecht für $R \rightarrow 0$ und für $R \rightarrow \infty$ (Übungen!). Besser, wenig-

stens im Limes $R \rightarrow \infty$, ist die

(b) Heitler - London Methode: Ansatzwellenfunktionen sind

$$\psi_s(1,2) := \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} [\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_1(2)\psi_2(1)] u_0(1,2),$$

wo ψ_i die Grundzustandswellenfunktion des Wasserstoffatoms mit Kern im Punkt \vec{X}_i ist, $i = 1, 2$;

$$\psi_t(1,2) := \frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}} [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)] u_1(1,2).$$

Für kleine Werte von $R = |\vec{X}_1 - \vec{X}_2|$ sind diese Ansatzwellenfunktionen schlecht, da sie aus Produkten von H-, statt He-Wellenfunktionen konstruiert sind;

(dies ließe sich durch eine R-Abhängigkeit von ψ_1 und ψ_2 verbessern). Das Rayleigh-Ritz Prinzip

gibt für die Grundzustandsenergie, $\epsilon_{s/t}$, von $H_R|_{S=0/1}$:

$$\begin{aligned} \epsilon_{s/t}(R) &\leq \langle \psi_{s/t}, H_R \psi_{s/t} \rangle \\ &= \frac{1}{1 \pm S^2} \left\{ \langle \psi_1 \otimes \psi_2, H_R \psi_1 \otimes \psi_2 \rangle \pm \right. \\ &\quad \left. \langle \psi_1 \otimes \psi_2, H_R \psi_2 \otimes \psi_1 \rangle \right\} \quad (8.157) \end{aligned}$$

Mit (8.153) und

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi |\vec{x} - \vec{X}_1|} \right) \psi_i(\vec{x}) = E_i \psi_i(\vec{x})$$

(Grundzustandsgl. des Wasserstoffatoms) folgt:

$$\langle \psi_1 \otimes \psi_2, H_R \psi_1 \otimes \psi_2 \rangle = 2E_1 + Q + \frac{e^2}{4\pi R}, \quad (8.158)$$

250

$$Q = \frac{1}{4\pi} \int d^3x_a \int d^3x_b |\psi_1(\vec{x}_a)|^2 |\psi_2(\vec{x}_b)|^2 \left\{ \frac{e^2}{|\vec{x}_a - \vec{x}_b|} - \frac{e^2}{|\vec{x}_a - \vec{X}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{x}_b - \vec{X}_1|} \right\}$$

Außerdem

$$\langle \psi_1 \otimes \psi_2, H_R \psi_2 \otimes \psi_1 \rangle = 2S^2(R)E_1 + A + \frac{e^2}{4\pi R}, \quad (8.159)$$

mit

$$A = \frac{1}{4\pi} \int d^3x_a \int d^3x_b \psi_1(\vec{x}_a) \psi_2(\vec{x}_b) \psi_1(\vec{x}_b) \psi_2(\vec{x}_a) \times \left\{ \frac{e^2}{|\vec{x}_a - \vec{x}_b|} - \frac{e^2}{|\vec{x}_a - \vec{X}_2|} - \frac{e^2}{|\vec{x}_b - \vec{X}_1|} \right\}$$

$$= \frac{1}{4\pi} \int d^3x_a \int d^3x_b \underbrace{\psi_1(\vec{x}_a) \psi_2(\vec{x}_a) \frac{e^2}{|\vec{x}_a - \vec{x}_b|} \psi_1(\vec{x}_b) \psi_2(\vec{x}_b)}_{> 0}$$

$$- \frac{S(R)}{2\pi} \int d^3x \psi_1(\vec{x}) \psi_2(\vec{x}) \frac{e^2}{|\vec{x} - \vec{X}_2|} \quad (8.160)$$

Insgesamt finden wir

$$E_{s/t} \leq 2E_1 + \frac{Q \pm A}{1 \pm S^2(R)} + \frac{e^2}{4\pi R} \quad (8.161)$$

Für hinreichend grosse Werte von M tritt molekulare Bindung auf, falls das Minimum der rechten Seite von (8.161) für eine Wahl von " \pm " kleiner als $2E_1$

ist. Die Austauschenergie A ist negativ, so dass

das " $+$ " Vorzeichen auf der R.S. von (8.161) eine

tieferere Energie gibt; d.h. der Singulett Zustand

ist bindend (der Triplettzustand anti-bindend).

Das Minimum von

$$2E_1 + \frac{Q(R) + A(R)}{1 + S^2(R)} + \frac{e^2}{4\pi R} \quad (8.162)$$

tritt bei $R = R_* \approx 1.5a$ auf, und die Dissoziations-

energie, $D = 2E_1 - E_s$, ist mindestens $3eV$. Aus der

2. Ableitung von (8.162) nach R in R_* kann man

auch eine Voraussage für die Vibrationskreisfrequenz

entnehmen: $\omega \approx 4400 \text{ sec}^{-1}$.

Die experimentellen Werte sind: $R_x \approx 1,4 a$,

$D \approx 4,74 eV$, $\omega \approx 4395 \text{ sec}^{-1}$.

Es läge nun nahe, die Existenz komplizierterer Moleküle zu untersuchen. Zum Beispiel könnte man sich dafür interessieren, ob ein Helium- und ein Wasserstoffatom binden. Benützt man die Heitler-London Methode, so würde man eine molekulare Ansatzwellenfunktion aus den Grundzustandswellenfunktionen des Helium- und des Wasserstoffatoms konstruieren: He hat einen Singulett Grundzustand von zwei $1s$ -Elektronen; H hat ein einziges $1s$ -Elektron in einem beliebigen Spinzustand. Bindung könnte dadurch entstehen, dass das Elektron des H-Atoms mit einem Elektron des He-Atoms ausgetauscht wird. Wegen des Pauli Prinzips können zwei Elektronen in diesem System nur ausgetauscht werden, wenn ihre Spins parallel sind: Spin Triplett. Dann muss aus ihren orbitalen Wellenfunktionen eine

antisymmetrische konstruiert werden, und eine solche ist anti-bindend. Es ist deshalb zu erwarten, dass ein Helium- und ein Wasserstoffatom nicht binden.

Dieses Argument kann auf beliebige Edelgase, d.h. Atome mit abgeschlossenen Schalen verallgemeinert werden.

Atome mit nicht voll besetzten Schalen können dagegen i.a. kovalente chemische Bindungen eingehen. Die ungepaarten Elektronen in der äussersten Schale sind die für chemische Bindung zuständigen Valenzelektronen. Die chemische Valenz eines Atoms ist gleich der Zahl der ungepaarten äusseren Elektronen, die hinreichend weit vom Kern entfernt lokalisiert sind; und das sind stets s- oder p-Elektronen. Die Valenz ist gleich zweimal der maximale Spin der Elektronenkonfiguration in der äussersten Schale.

Sind zwei ungepaarte Elektronen zweier verschiedener Atome in einem Molekül zu einem Spin-

Singulett gepaart, so wird ein drittes Elektron, das in ihrer Nähe lokalisiert ist, eine effektive Abstoßung erzeugen. Deshalb saturieren die chemischen Bindungen. Jede kovalente Bindung in einem Molekül erfordert lediglich (eines oder) zwei Elektronen.

Zur Charakterisierung molekularer Bindungszustände können gruppentheoretische Methoden herangezogen werden: Man untersucht die Darstellungen der räumlichen Symmetriegruppe des Moleküls auf dem Raum der gebundenen Zustände. Für ein zweiatomiges Molekül ist die Symmetriegruppe eine $SO(2)$: Drehungen um die Verbindungsachse zwischen den beiden Kernen.

Für die Bestimmung der Anregungsspektren von Molekülen untersucht man

(i) molekulare Bindungszustände, die aus angeregten Elektronorbitalen konstruiert werden.

(ii) Angeregte Zustände, die rotierenden Molekülen entsprechen.

(iii) Angeregte Zustände, die man als Schwingungen der Atomkerne um ihre Gleichgewichtslagen verstehen kann.

Für diatomische Moleküle (H_2^+ , H_2 , He_2^+ , Li_2, \dots) sind quantitative Rechnungen möglich; (Übungen)

Schlussbemerkungen.

(1) Mathematisch strenge Resultate über molekulare Bindung nur für H_2^+ , H_2 (und evtl. noch für He_2^+). Ausserdem ist bekannt, dass das H^- -Ion genau einen Bindungszustand hat (Hill).

(2) Für Rotations- und Vibrationspektren zweiatomiger Moleküle verweise ich auf die Übungen.

(3) Für Gegenstände wie die Hybridisierung von s - und p -Orbitalen (z. B. für Kohlenstoff!), Wasserstoffbrücken, und van der Waals Wechselwirkungen verweise ich auf die Literatur.

(4) Größenordnungen chemischer Bindungsenergien:

Kovalente Bindung: $\sim 10 \text{ eV}$

Ionische Bindung: $\sim 10 \text{ eV}$

van der Waals Anziehung: $\sim 0.1 \text{ eV}$

Metallische Bindung: $\sim 1 - 5 \text{ eV}$
(später)

Wasserstoffbrücken: $\sim 0.1 \text{ eV}$

9. Zeitabhängige Störungstheorie.

In diesem Kapitel interessieren wir uns für quantenmechanische Systeme in zeitabhängigen äusseren Feldern. Die Dynamik solcher Systeme wird durch zeitabhängige Hamiltonoperatoren, $H(t)$, erzeugt.

Ein Beispiel für ein solches System ist ein Elektron in einem zeitabhängigen, äusseren e.m. Feld, mit

$$H(t) = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{x}, t) \right)^2 - e \phi(\vec{x}, t) + \frac{g \mu_B}{\hbar} \vec{B}(t) \cdot \vec{S}. \quad (9.1)$$

Wir nehmen an, $H(t)$ habe die Form

$$H(t) = H_0(t) + V(t), \quad (9.2)$$

wo $\{H_0(t)\}$ eine auf einem zeitunabhängigen, dichten Bereich $D \subseteq \mathcal{H}$ (Hilbertraum) definierte

Familie selbstadjungierter Operatoren, $H_0(t) = H_0(t)^*$, ist, die auf D in t stark stetig sein möge.

Unter Bedingungen, die wir in der QM I genauer angegeben haben, erzeugt $\{H_0(t)\}$ einen Propagator $U_0(t, s)$, der die Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_0(t,s) = H_0(t) U_0(t,s), \quad U_0(s,s) = \mathbb{1}, \quad (9.3)$$

löst. Es gilt dann (\rightarrow QM I, Kap. 5, (5.64), (5.65)), da

$$U_0(t,s) U_0(s,r) = U_0(t,r), \quad (9.4)$$

und

$$U_0(t,s)^* = U_0(t,s)^{-1} = U_0(s,t). \quad (9.5)$$

Wenn $H_0(t) = H_0$ unabhängig von t ist, dann ist

$$U_0(t,s) = \exp(-i(t-s)H_0/\hbar). \quad (9.6)$$

Nehmen wir nun an, dass $V(t)$ auf D definiert ist,

mit $V(t)^* \supseteq V(t)$, $V(t)(H_0(s)+i)^{-1}$ und

$\dot{V}(t)(H_0(s)+i)^{-1}$ beschränkt und stetig in t sind,

für alle Zeiten t und s . Dann hat auch die

Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t,s) = H(t) U(t,s), \quad U(s,s) = \mathbb{1} \quad (9.7)$$

eine globale Lösung, die (9.4) und (9.5) er-

füllt (mit $U_0 \rightarrow U$). Wir interessieren uns für

Methoden, Gl. (9.7) so explizit wie möglich zu lösen,

angenommen, $\{U_0(t,s)\}$ sei bekannt.

Eine solche Methode besteht in der Benützung der Trotterschen Produktformel:

$$U(t, s) = s\text{-}\lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{j=1}^N \left(e^{-i \left(\frac{t-s}{N} H_0(\tau_j) \right) / \hbar} e^{-i \left(\frac{t-s}{N} V(\tau_j) \right) / \hbar} \right) \quad (9.8)$$

mit $\tau_j = s + \left(j - \frac{1}{2}\right) \frac{t-s}{N}$, $j = 1, \dots, N$. Diese Formel ist der Ausgangspunkt zur Entwicklung der

Feynman - Pfadintegralmethode in der QM, die wir hier aber nicht besprechen können.

Eine andere Methode ist die zeitabhängige Störungstheorie

Man behandelt $V(t)$ als kleine Störung von $H_0(t)$, nach der man entwickelt. Die zeitabhängige Störungstheorie wird zweckmässig im Wechselwirkungsbild entwickelt. Der Übergang vom Schrödinger- zum Wechselwirkungsbild ist in den folgenden Formeln wiedergegeben:

$$\psi_w(t) := U_0(0, t) \psi(t), \quad (9.9)$$

wo $\psi(t)$ eine Lösung der Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = H(t) \psi(t) \quad (9.10)$$

ist, und für einen Operator A auf \mathcal{H} im Schrödingerbild

$$A_{\text{w}}(t) := U_0(0, t) A U_0(t, 0). \quad (9.11) \quad \frac{115.}{}$$

Dann folgt

$$\langle \psi_{\text{w}}(t), A_{\text{w}}(t) \psi_{\text{w}}(t) \rangle = \langle \psi(t), A \psi(t) \rangle,$$

und

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{\text{w}}(t) = V_{\text{w}}(t) \psi_{\text{w}}(t), \quad (9.12)$$

wo

$$V_{\text{w}}(t) = U_0(0, t) V(t) U_0(t, 0). \quad (9.13)$$

Die Lösung von (9.12) kann mit Hilfe des Propagators,

$U_{\text{w}}(t, s)$, im Wechselwirkungsbild gefunden werden:

$$U_{\text{w}}(t, s) := U_0(0, t) U(t, s) U_0(s, 0). \quad (9.14)$$

Dieser erfüllt auf Grund von (9.3), (9.7) und (9.13)

die Differentialgleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_{\text{w}}(t, s) = V_{\text{w}}(t) U_{\text{w}}(t, s), \quad (9.15)$$

$$\text{mit } U_{\text{w}}(s, s) = \mathbb{1},$$

$$U_{\text{w}}(t, s)^* = U_{\text{w}}(t, s)^{-1} = U_{\text{w}}(s, t), \quad (9.16)$$

und

$$U_{\text{w}}(t, s) U_{\text{w}}(s, r) = U_{\text{w}}(t, r).$$

(9.15) und (9.16) sind äquivalent zur Integralgleichung

$$U_w(t,s) = \mathbb{1} - \frac{i}{\hbar} \int_s^t dt' V_w(t') U_w(t',s), \quad (9.17)$$

die wir nun iterativ lösen:

$$U_w(t,s) = \sum_{n=0}^{\infty} U_w^{(n)}(t,s), \quad (9.18)$$

wo

$$\begin{aligned} U_w^{(0)}(t,s) &= \mathbb{1}, \\ U_w^{(n)}(t,s) &= -\frac{i}{\hbar} \int_s^t dt' V_w(t') U_w^{(n-1)}(t',s) \\ &\vdots \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_s^t dt_1 \int_s^{t_1} dt_2 \cdots \int_s^{t_{n-1}} dt_n V_w(t_1) V_w(t_2) \cdots V_w(t_n). \end{aligned} \quad (9.19)$$

Sei

$$\Theta(t_1, t_2, \dots, t_n) = \begin{cases} 1, & \text{falls } t_1 \geq t_2 \geq \dots \geq t_n \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (9.20)$$

Dann finden wir:

$$\begin{aligned} U_w^{(n)}(t,s) &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \int_s^t dt_1 \int_s^{t_1} dt_2 \cdots \int_s^{t_{n-1}} dt_n \Theta(t_1, \dots, t_n) \\ &\quad \times V_w(t_1) V_w(t_2) \cdots V_w(t_n) \\ &= \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \frac{1}{n!} \int_s^t \cdots \int_s^t \prod_{j=1}^n dt_j \sum_{\pi \in S_n} \Theta(t_{\pi(1)}, \dots, t_{\pi(n)}) \\ &\quad \times V_w(t_{\pi(1)}) \cdots V_w(t_{\pi(n)}). \end{aligned} \quad (9.21)$$

Für gegebene Zeiten t_1, \dots, t_n definieren wir das zeitgeordnete Produkt durch

$$\begin{aligned}
T(A_1(t_1) \dots A_n(t_n)) &= \sum_{\pi \in S_n} \theta(t_{\pi(1)}, \dots, t_{\pi(n)}) A_{\pi(1)}(t_{\pi(1)}) \dots A_{\pi(n)}(t_{\pi(n)}) \\
&= A_{p_1}(t_{p_1}) \dots A_{p_n}(t_{p_n}), \text{ falls} \\
&\quad t_{p_1} \geq \dots \geq t_{p_n}.
\end{aligned}
\tag{9.22}$$

Aus (9.18) und (9.21) erhalten wir die Dyson-Reihe

$$\begin{aligned}
U_w(t, s) &= \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \frac{1}{n!} \int_s^t \dots \int_s^t \prod_{j=1}^n dt_j T(V_w(t_1) \dots V_w(t_n)) \\
&\equiv T\left(\exp - \frac{i}{\hbar} \int_s^t V_w(t') dt'\right)
\end{aligned}
\tag{9.23}$$

Mit Hilfe der Dyson-Reihe können wir nun Übergangsamplituden und -wahrscheinlichkeiten berechnen:

Sei das System im Zustand ψ_i zur Zeit s . Die Übergangsamplitude in den Zustand ψ_f zur Zeit t ist durch

$$\langle \psi_f, U(t, s) \psi_i \rangle = \langle U_0(0, t) \psi_f, U_w(t, s) U_0(s, 0) \psi_i \rangle$$

gegeben; die Übergangswahrscheinlichkeit durch

$$P_{fi}(t, s) = \left| \langle U_0(0, t) \psi_f, U_w(t, s) U_0(0, s) \psi_i \rangle \right|^2 \tag{9.24}$$

Nun betrachten wir ein paar Spezialfälle:

(1) Zeit unabhängige Störungen.

Sei $H = H_0 + V$, H_0 und V zeitunabhängig.

H_0 habe die Spektraldarstellung

$$H_0 = E_i P_{\psi_i} + \sum_{\alpha} E_{\alpha} P_{\psi_{\alpha}} + \int E dP(E), \quad (9.25)$$

wo $P_{\psi} = |\psi\rangle\langle\psi|$ der Projektor auf den Zustand ψ bedeutet, und dP das zum kontinuierlichen

Spektrum gehörige Spektralmaß von H_0 ist; E_i

und $\{E_{\alpha}\}$ seien die diskreten Eigenwerte von H_0 ,

$\psi_i, \{\psi_{\alpha}\}$ die zugehörigen Eigenzustände.

(a) Nun sei das System zur Zeit s im Zustand ψ_i .

Wir wollen die Übergangswahrscheinlichkeit in den

Zustand $\psi_f = \psi_{\alpha_0}$ zur Zeit t ausrechnen. Diese

beträgt

$$\begin{aligned} P_{fi}(t|s) &= \langle \psi_i, U(s,t) P_{\alpha_0} U(t,s) \psi_i \rangle \\ &= \langle \psi_i, U_w(s,t) P_{\alpha_0} U_w(t,s) \psi_i \rangle, \quad (9.25) \end{aligned}$$

da ψ_i ein Eigenzustand von $U_0(s,0)$ ist, und

P_{α_0} mit $U_0(t,0)$ kommutiert. Setzt man in (9.25)

für U_w die Dysonreihe ein und benützt, dass

$$P_{\alpha_0} \psi_i = 0, \text{ für } \alpha_0 \neq i,$$

so erhält man in 0. und 1. Ordnung in der Störung $V_{25}(t)$ keine Beiträge, und in 2. Ordnung

$$P_{fi}(t,s) = P_{fi}^{(2)}(t,s) + O(V^3), \text{ mit}$$

$$P_{fi}^{(2)}(t,s) \stackrel{(9.21)}{=} \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_s^t dt' \int_s^{t'} dt'' \langle \psi_i, V_{25}(t') P_{\alpha_0} V_{25}(t'') \psi_i \rangle$$

$$= \langle \psi_i, V P_{\alpha_0} V \psi_i \rangle \left| -\frac{i}{\hbar} \int_s^t dt' e^{it'(E_{\alpha_0} - E_i)/\hbar} \right|$$

$$= \frac{4 \langle \psi_i, V P_f V \psi_i \rangle}{(E_f - E_i)^2} \sin^2\left(\frac{(E_f - E_i)(t-s)}{2\hbar}\right),$$

mit $f = \alpha_0$.

$$(9.26)$$

$P_{fi}^{(2)}(t,s)$ oszilliert, falls $E_f - E_i \neq 0$ und ist

klein, falls V klein ist oder $(E_f - E_i)^2$ gross ist.

(b) Das System sei zur Zeit s im Zustand ψ_i . Sei

Δ ein Intervall im kontinuierlichen Spektrum von

H_0 , und $P_\Delta := \int_\Delta dP(E)$ der zu Δ gehörende spektrale

Projektor. Die Übergangswahrscheinlichkeit

von ψ_i zur Zeit s in irgendeinen Zustand in

$P_\Delta \mathcal{H}$ zur Zeit t ist, (da $[U_0(t', t''), P_\Delta] = 0$, $P_\Delta \psi_i = C$,

durch

$$\begin{aligned}
P_\Delta(t, s) &= \langle \psi_i, U(s, t) P_\Delta U(t, s) \psi_i \rangle \\
&= \langle \psi_i, U_w(s, t) P_\Delta U_w(t, s) \psi_i \rangle \\
&= P_\Delta^{(2)}(t, s) + O(V^3) \tag{9.27}
\end{aligned}$$

gegeben, wo

$$P_\Delta^{(2)}(t, s) = 4 \int_\Delta \frac{\sin^2[(E - E_i)(t - s)/2\hbar]}{[E - E_i]^2} \langle V\psi_i, dP(E) V\psi_i \rangle. \tag{9.28}$$

Sei nun

$$g(E) := \frac{d \langle V\psi_i, P(E) V\psi_i \rangle}{dE} \tag{9.29}$$

eine stetige Funktion. Falls $E_i \notin \Delta$, dann gilt:

$$\lim_{t-s \rightarrow \infty} P_\Delta^{(2)}(t, s) = 2 \int_\Delta \frac{g(E)}{[E - E_i]^2} dE. \tag{9.30}$$

Nun sei $E_i \in \Delta$. Dann finden wir, dass

$$\begin{aligned}
\frac{P_\Delta^{(2)}(t, s)}{t-s} &= \frac{2}{\hbar} \int_{\Delta'} \frac{\sin^2 x}{x^2} g\left(E_i + \frac{2\hbar x}{t-s}\right) dx \\
&\approx_{t-s \text{ gross}} \frac{2 g(E_i)}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \frac{2\pi}{\hbar} g(E_i), \tag{9.31}
\end{aligned}$$

wo $x := \frac{(E-E_i)(t-s)}{2\hbar}$, Δ' der Variationsbereich von $\frac{121.}{}$
 (für $(t-s) \rightarrow \infty$, strebt $\Delta' \rightarrow (-\infty, \infty)$!).

Gl. (9.31) zeigt dass die Übergangsrates (= Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit) in 2. Ordnung Störungstheorie für $t-s \rightarrow \infty$ dem Grenzwert

$$w^{(2)}(E_i) = \frac{2\pi}{\hbar} \left. \frac{d \langle V \psi_i, P(E) V \psi_i \rangle}{dE} \right|_{E=E_i} \geq 0$$

zustrebt. Diese "goldene Regel" ist sinnvoll, ^(9.32)
 falls $(t-s)$ gross, aber nicht so gross ist, dass

$(t-s)w^{(2)}(E_i) \gg 1$.*) Ist das System in einem

Kasten des Volumens V (V sehr gross) gefangen,

so hat H_0 natürlich kein kontinuierliches Spektrum.

Wir definieren die Dichte, $n_V(E)$, der Zustände mit

Energie $\leq E$ durch

$$n_V(E) = \frac{1}{V} \text{Sp } P(E).$$

Im Limes $V \rightarrow \infty$ kann $n_V(E)$ gegen eine stetig

differenzierbare Funktion $n(E)$ gehen. Man nennt

*) Siehe Übungen!

$$\rho(E) = \frac{dn(E)}{dE}$$

die Zustandsdichte. Dann wird aus (9.32) Fermis goldene Regel:

$$w^{(2)}(E_i) \approx \frac{P_{\Delta}^{(2)}(t,s)}{t-s} \underset{t-s \rightarrow \infty}{\approx} \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|T_{fi}^{(1)}|^2} \rho(E_i), \quad (9.33)$$

wo $T_{fi}^{(1)}$ eine typische Übergangsamplitude in 1.

Ordnung Störungstheorie in V ist; also

$$\overline{|T_{fi}^{(1)}|^2} = \frac{\langle V\psi_i, P_f V\psi_i \rangle}{\rho(E_i)}$$

und die Mittelung, $\overline{(\cdot)}$, erstreckt sich über alle möglichen Endzustände, ψ_f , mit Energie $E_f \approx E_i$.

Beispiel. Die Zustandsdichte für ein kräfte freies

Teilchen in einem Würfel mit Kantenlänge L

($L \rightarrow \infty$) berechnet sich wie folgt (Abschnitt 8.5 (1)):

Eigenzustände von $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$ um den Wellenvektor \vec{k}

im Volumenelement d^3k

$$\underset{L \text{ gross}}{\approx} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 d^3k = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 k^2 dk d\Omega(\vec{k})$$

$$\begin{aligned}
&= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{m k}{\hbar^2} dE d\Omega(\vec{k}) \\
&= L^3 \frac{m \sqrt{2mE}}{\hbar^3} dE d\Omega(\vec{k}). \tag{9.34}
\end{aligned}$$

Damit finden wir

$$\rho(E, d\frac{\vec{k}}{k}) = \frac{m k}{2\pi \hbar^2} d\Omega(\vec{k}), \tag{9.35}$$

und

$$\rho(E) = 4\pi \frac{m \sqrt{2mE}}{\hbar^3}. \tag{9.36}$$

Anwendung. Streuung eines Teilchens am Potential V .

Wir setzen $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$. Wir berechnen die Übergangsrates vom Anfangszustand $e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}$ in Endzustände $e^{i\vec{k}'\cdot\vec{x}}$ mit Wellenvektoren \vec{k}' im Raumwinkel-element $d\Omega(\vec{k}')$, und $\frac{\hbar^2 |\vec{k}'|^2}{2m} = \frac{\hbar^2 |\vec{k}|^2}{2m}$.

Zur Berechnung der Übergangsrates in 2. Ordnung Störungstheorie brauchen wir die Übergangsamplituden in 1. Ordnung zu kennen:

$$T_{fi}^{(1)} = \int d^3x e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{x}} V(\vec{x}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} = (2\pi)^{3/2} \hat{V}(\vec{k}-\vec{k}') \tag{9.37}$$

Keine Mittelung über Endzustände ist nötig. Nach (9.32) und (9.35) finden wir für die Übergangsrate ins Raumwinkel-element $d\Omega(\vec{k}')$:

$$\begin{aligned} dw^{(2)}(\vec{k}') &= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{m k}{2\pi \hbar^2} (2\pi)^3 |\hat{V}(\vec{k}-\vec{k}')|^2 d\Omega(\vec{k}') \\ &= \frac{2\pi m k}{\hbar^3} |\hat{V}(\vec{k}-\vec{k}')|^2 d\Omega(\vec{k}'). \quad (9.38) \end{aligned}$$

Um den differentiellen Wirkungsquerschnitt zu erhalten, müssen wir $dw^{(2)}(\vec{k}')$ durch die Stromdichte der einfallenden Teilchen dividieren. Diese

ist = Geschwindigkeit der einfallenden Teilchen = $\frac{\hbar k}{m}$

Damit folgt

$$\frac{d\sigma^{(2)}}{d\Omega}(E) = \frac{2\pi m^2}{\hbar^4} |\hat{V}(\vec{k}-\vec{k}')|^2 \left| \frac{\hbar k}{2m} = E \right.$$

Das ist aber gerade die erste Bornsche Approximation für den differentiellen Wirkungsquerschnitt.

(2) Zeitabhängige Störungen.

In diesem zweiten Spezialfall betrachten wir zeitabhängig-

ge Störungen $V(t)$. Dann folgt aus (9.19) und (9.24) in 2. Ordnung Störungstheorie die Formel

$$P_{fi}^{(2)}(t,s) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_s^t e^{i\omega_{fi}t'} \langle \psi_f, V(t') \psi_i \rangle dt' \right|^2$$

$$\approx_{s \ll 0 \ll t} \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle \psi_f, \hat{V}(\omega_{fi}) \psi_i \rangle \right|^2, \quad (9.39)$$

wo

$$\omega_{fi} = \frac{E_f - E_i}{\hbar}. \quad (9.40)$$

Für den Spezialfall einer in der Zeit periodischen Störung

$$V(t) = V e^{i\omega t} + V^* e^{-i\omega t} \quad (9.41)$$

finden wir, mit $s = -t$,

$$P_{fi}^{(2)}(t,-t) = \frac{4}{\hbar^2} \left| \langle \psi_f, V \psi_i \rangle \frac{\sin(\omega_{fi} + \omega)t}{\omega_{fi} + \omega} + \langle \psi_f, V^* \psi_i \rangle \frac{\sin(\omega_{fi} - \omega)t}{\omega_{fi} - \omega} \right|^2$$

Damit folgt für grosse Werte von t :

$$P_{fi}^{(2)}(t,-t) \approx \frac{4}{\hbar^2} \left| \langle \psi_f, V \psi_i \rangle \right|^2 \left(\frac{\sin(\omega_{fi} + \omega)t}{\omega_{fi} + \omega} \right)^2,$$

falls $E_f \approx E_i - \hbar\omega$, (9.42)

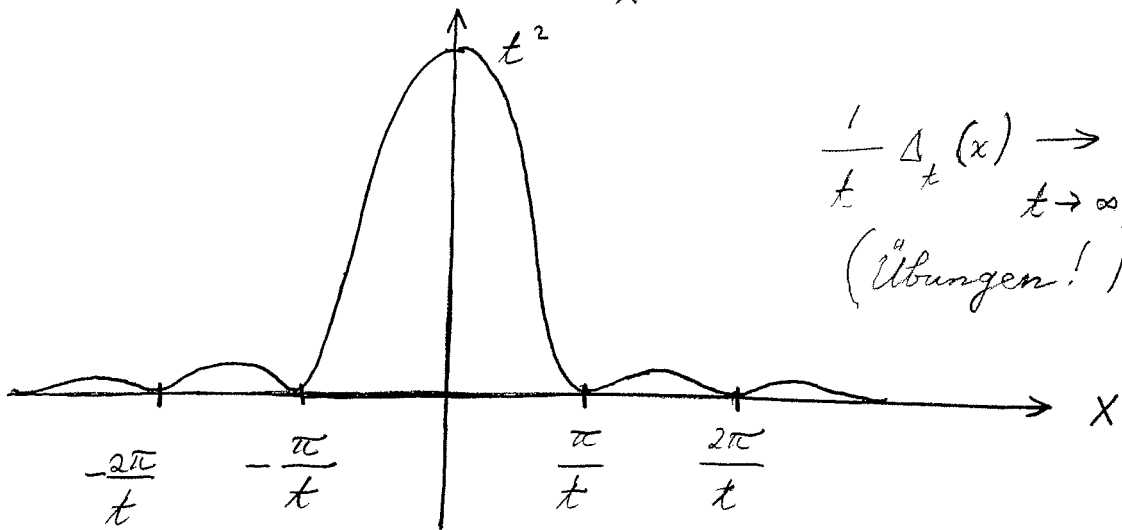
und

$$P_{fi}^{(2)}(t_1 - t) \approx \frac{4}{\hbar^2} |\langle \psi_f, V^* \psi_i \rangle|^2 \left(\frac{\sin(\omega_{fi} - \omega)t}{\omega_{fi} - \omega} \right)^2,$$

falls $E_f \approx E_i + \hbar\omega$. (9.43)

Die Mischterme tragen für grosse t nämlich nicht bei. Dies folgt aus dem Verhalten der

Funktion $\Delta_t(x) \equiv \left(\frac{\sin xt}{x} \right)^2$



Für die Übergangsrates für Übergänge ins Kontinuum finden wir wie in (1):

$$w^{(2)}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f, V \psi_i \rangle|^2 \rho(E_i + \hbar\omega),$$

für $E_f = E_i + \hbar\omega$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f, V^* \psi_i \rangle|^2 \rho(E_i - \hbar\omega),$$

für $E_f = E_i - \hbar\omega$

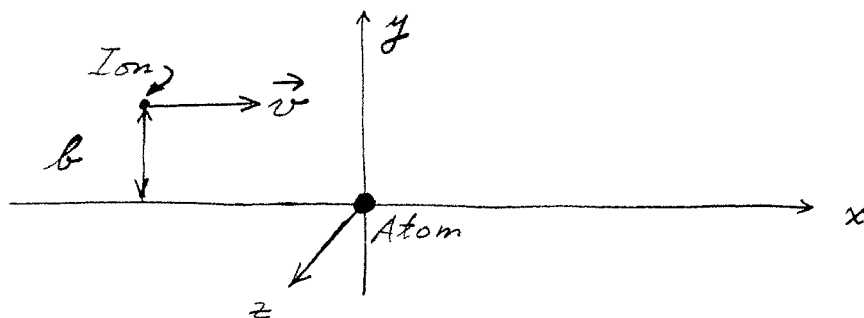
(9.44)

Diese Formeln wenden wir nun in ein paar physikalisch wichtigen Beispielen an.

Anregung eines Atoms durch Stoss mit einem schweren Ion.

Ein Ion mit Ladung $Z_1 e$ fliege in der Nähe eines Atoms vorbei. Falls seine Wellenlänge, dem Atomdurchmesser gegenüber, sehr klein ist, können wir seine Bewegung klassisch beschreiben, und in tiefster Näherung wird seine Geschwindigkeit durch die Wechselwirkung mit dem Atom nicht verändert. Das Atom setzen wir in den Koordinatenursprung. Die Bahn des Ions sei

$$\vec{x}(t) = (vt, b, 0). \quad (9.45)$$



Wechselwirkung zwischen Ion und Elektronen im Atom:

$$V(t) = - \sum_{j=1}^Z \frac{Z_1 e^2}{4\pi |\vec{x}(t) - \vec{x}_j|}$$

wo \vec{x}_j die Position des j ten Elektrons ist. Entwicklung

nach \vec{x}_j gibt:

$$V(t) = - \frac{Z_1 Z e^2}{4\pi |\vec{x}(t)|} - \frac{Z_1 e^2}{4\pi} \sum_{j=1}^Z \frac{(vt x_j + by_j)}{|\vec{x}(t)|^3} + \dots$$

$$= - \frac{Z_1 Z e^2}{4\pi |\vec{x}(t)|} - \frac{Z_1 e^2}{4\pi |\vec{x}(t)|^3} (vt D_x + b D_y) + \dots, \tag{9.46}$$

wo $\vec{D} = \sum_{j=1}^Z \vec{x}_j$, bis auf den Faktor $-e$, der

Dipolmoment - Operator des Atoms ist. Vernachlässigen

wir die höheren Multipole, so folgt aus (9.46) und (9.39)

$$P_{fi}^{(2)}(\infty, -\infty) = \frac{Z_1 e^4}{\hbar^2} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega_{fi}t} \frac{vt \langle \psi_f, D_x \psi_i \rangle + b \langle \psi_f, D_y \psi_i \rangle}{4\pi [(vt)^2 + b^2]^{3/2}} \right|$$

(9.47)

mit $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$. Der Integrand in (9.47)

nimmt in $|t|$ rasch ab. Die Stosszeit ist $\approx b/v$.

Falls $|(b/v) \cdot \omega_{fi}| \gg 1$ ist der Integrand während der

Stosszeit rasch oszillierend, so dass $P_{fi}^{(2)}$ klein ist.

Das Atom wird also nicht angeregt. Falls hingegen $|(b/v) \cdot \omega_{fi}| \lesssim 1$, ist während der Stoßzeit $e^{i\omega_{fi}t} \approx 1$.

Dann können wir das Integral in (9.47) berechnen:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{vt \langle \psi_{f1}, D_x \psi_i \rangle + b \langle \psi_{f1}, D_y \psi_i \rangle}{4\pi [(vt)^2 + b^2]^{3/2}} dt \\ &= \frac{b}{4\pi} \langle \psi_{f1}, D_y \psi_i \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt}{[(vt)^2 + b^2]^{3/2}} \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{\langle \psi_{f1}, D_y \psi_i \rangle}{vb} \end{aligned} \quad (9.48)$$

Also

$$P_{fi}^{(2)}(\infty, -\infty) \approx \frac{Z_1 e^4}{2\pi \hbar^2 v^2 b^2} |\langle \psi_{f1}, D_y \psi_i \rangle|^2, \quad (9.49)$$

für $b \gg$ Atomradius, (so dass höhere Multipole vernachlässigbar sind).

Treffen pro Zeit- und Flächeneinheit N Ionen mit Geschwindigkeit $\vec{v} = (v, 0, 0)$ auf der $(y-z)$ -Ebene ein, so ist die Anregungsrate (= Anregungswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit) des Atoms durch

$$w_{fi} = N \int_a^{v/\omega_{fi}} 2\pi b db P_{fi}(b)$$

$$\approx \frac{2 N Z_1 e^4}{\hbar^2 v^2} \ln \left(\frac{v}{a \omega_{fi}} \right) |\langle \psi_f | D_y | \psi_i \rangle|^2, \quad (9.50) \quad \frac{130.}{}$$

wo a der Atomradius ist. Diese Formel ist gültig,

falls $\frac{v}{a \omega_{fi}} \gtrsim 1$, wie oben erklärt. Im umge-

kehrten Fall, $\frac{v}{a \omega_{fi}} \ll 1$, ist die Anregungsrate

sehr klein, wie schon erwähnt. Aus dieser Diskussion

und Formel (9.50) sehen wir, dass die maximale

Anregungsrate für $v \approx \text{const. } a \cdot \omega_{fi}$ auftritt.

Weitere wichtige Anwendungen der zeitabhängigen Störungstheorie findet man im nächsten Kapitel: Ausstrahlung von Atomen.

10. Die Quantentheorie der Strahlung:

(Nicht-relativistische Quantenelektrodynamik)

In diesem Kapitel gehen wir von der Untersuchung quantenmechanischer Systeme mit endlich vielen Freiheitsgraden, z. B. von Atomen und Molekülen, zur Untersuchung q. m. Systeme mit ∞ vielen Freiheitsgraden über, indem wir Atome und Moleküle an quantisierte, elektromagnetische Feld koppeln. Dies gestattet uns, Strahlungsvorgänge in Atomen zu beschreiben, z. B. spontane Emission.

Zuerst wollen wir das elektromagnetische Feld quantisieren. Danach untersuchen wir die Kopplung des Strahlungsfeldes an elektrisch geladene Materie und berechnen die Emission und Absorption von Strahlung in tiefer Ordnung Störungstheorie (Dirac 1927).

Die Quantisierung des e. m. Feldes gestattet eine widerspruchsfreie Beschreibung der wellen- und

teilchenartigen Eigenschaften der Strahlung.

10.1. Das klassische elektromagnetische Feld.

Die homogenen Maxwellgl. lauten

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad \vec{\nabla} \wedge \vec{E} + \frac{1}{c} \dot{\vec{B}} = 0. \quad (10.1)$$

Man kann sie durch Einführung der e.m. Potentiale

ϕ und \vec{A} integrieren:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} \phi - \frac{1}{c} \dot{\vec{A}}, \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \wedge \vec{A} \quad (10.2)$$

Die Potentiale ϕ und \vec{A} sind durch \vec{E} und \vec{B} nicht eindeutig bestimmt. Die Vieldeutigkeit wird

durch die Gruppe der Eichtransformationen beschrieben:

Falls ϕ und \vec{A} (10.2) erfüllen, dann auch

$$\chi \phi = \phi - \frac{1}{c} \dot{\chi}, \quad \chi \vec{A} = \vec{A} + \vec{\nabla} \chi, \quad (10.3)$$

wie man sofort sieht.

Die inhomogenen Maxwell Gl. lauten:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \rho, \quad \vec{\nabla} \wedge \vec{B} - \frac{1}{c} \dot{\vec{E}} = \frac{1}{c} \vec{j} \quad (10.4)$$

↑

Maxwell'scher Verschiebungsstrom.

(Wir betrachten ein System im Vakuum, mit $\epsilon = \mu = 1$!)

Ausgedrückt durch die Potentiale, lauten die Gln. (10.4):

$$\left. \begin{aligned} -\Delta\phi - \frac{1}{c} \vec{\nabla} \cdot \dot{\vec{A}} &= \rho, \\ -\Delta \vec{A} + \frac{1}{c^2} \ddot{\vec{A}} + \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \frac{1}{c} \dot{\phi}) &= \frac{1}{c} \vec{j}, \end{aligned} \right\} (10.5)$$

denn $\vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{f}) = -\Delta \vec{f} + \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{f})$.

Die Eichgruppe (10.3) erlaubt es uns, die Potentiale ϕ und \vec{A} einer Eichbedingung zu unterwerfen und damit die Gln. (10.5) zu vereinfachen. In der nicht-relativistischen Quantenelektrodynamik (QED) ist die Coulomb-Eichung praktisch. Die Eichbedingung

für die Coulomb-Eichung ist

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \tag{10.6}$$

Die inhomogenen Maxwellgln. lauten dann

$$-\Delta\phi = \rho, \quad \frac{1}{c^2} \ddot{\vec{A}} - \Delta \vec{A} = \frac{1}{c} (\vec{j} - \vec{\nabla} \dot{\phi}) \tag{10.7}$$

Nun ist auf grund der ersten Gl.

$$\phi(\vec{x}, t) = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\rho(\vec{y}, t)}{|\vec{x} - \vec{y}|} d^3y, \tag{10.8}$$

also

$$\vec{\nabla} \dot{\phi}(\vec{x}, t) = \frac{1}{4\pi} \vec{\nabla}_x \int \frac{\dot{\rho}(\vec{y}, t)}{|\vec{x} - \vec{y}|} d^3y = -\frac{1}{4\pi} \vec{\nabla}_x \int \frac{\vec{\nabla}_y \cdot \vec{j}(\vec{y}, t)}{|\vec{x} - \vec{y}|} d^3y,$$

wo wir die Kontinuitätsgl. $(\dot{\rho} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0)$ benutzt haben. Wir definieren den transversalen Anteil des el. Stromes durch

$$\vec{j}^T(\vec{x}, t) = \vec{j}(\vec{x}, t) + \frac{1}{4\pi} \vec{\nabla}_x \int \frac{\vec{\nabla}_y \cdot \vec{j}(\vec{y}, t)}{|\vec{x} - \vec{y}|} d^3y, \quad (10.9)$$

mit $\vec{\nabla} \cdot \vec{j}^T = 0$. Dann wird aus (10.7)

$$-\Delta \phi = \rho, \quad \square \vec{A} = \frac{1}{c} \vec{j}^T. \quad (10.10)$$

Nun überzeugen wir uns davon, dass man die Coulomb-Eichung immer wählen kann. Denn sei \vec{A}' vorgegeben.

Wir suchen eine Fu. χ so, dass

$$\vec{A} := \vec{A}' + \vec{\nabla} \chi$$

Gl. (10.6) erfüllt. Also

$$0 \stackrel{!}{=} \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \vec{\nabla} \cdot \vec{A}' + \Delta \chi, \text{ oder}$$

$$\chi(\vec{x}, t) = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\vec{\nabla}_y \cdot \vec{A}'(\vec{y}, t)}{|\vec{x} - \vec{y}|} d^3y \quad (10.11)$$

Wie $\vec{j} = \vec{j}^T + \vec{j}^l$, $(\vec{\nabla} \cdot \vec{j}^T = 0, \vec{\nabla} \wedge \vec{j}^l = 0)$, zer-

legen wir \vec{E} in $\vec{E}^T + \vec{E}^l$:

$$\vec{E}^l = -\vec{\nabla} \phi, \quad \vec{E}^T = -\frac{1}{c} \dot{\vec{A}}, \quad (10.12)$$

in der Coulomb-Eichung.

Nun betrachten wir die e.m. Feldenergie und den e.m. Feldimpuls:

$$U = \frac{1}{2} \int (\vec{E}^2 + \vec{B}^2) d^3x = \frac{1}{2} \int ((\vec{E}^T)^2 + \vec{B}^2) d^3x + \frac{1}{2} \int (\vec{E}^l)^2 d^3x. \quad (10.13)$$

Dabei ist

$$\frac{1}{2} \int (\vec{E}^l)^2 d^3x = \frac{1}{2} \int |\vec{\nabla} \phi|^2 d^3x = -\frac{1}{2} \int \phi \Delta \phi d^3x$$

$$\stackrel{(10.10)}{=} \frac{1}{2} \int d^3x \int d^3y \frac{\rho(\vec{x}, t) \rho(\vec{y}, t)}{4\pi |\vec{x} - \vec{y}|} =: U_{\text{Coulomb}} \quad (10.14)$$

Weiter gilt, dass

$$\frac{1}{2} \int ((\vec{E}^T)^2 + \vec{B}^2) d^3x = \frac{1}{2} \int \left\{ \frac{1}{c^2} \dot{\vec{A}}^2 + (\vec{\nabla} \wedge \vec{A})^2 \right\} d^3x,$$

also

$$U = U^T + U_{\text{Coulomb}}, \quad U^T = \frac{1}{2} \int \left\{ \frac{1}{c^2} \dot{\vec{A}}^2 + (\vec{\nabla} \wedge \vec{A})^2 \right\} d^3x \quad (10.15)$$

Für den Feldimpuls finden wir

$$\vec{P} = \frac{1}{c} \int (\vec{E} \wedge \vec{B}) d^3x = -\frac{1}{c} \int \vec{\nabla} \phi \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{A}) d^3x - \frac{1}{c^2} \int \dot{\vec{A}} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{A}) d^3x \quad (10.16)$$

Poynting Vektor

Nun betrachten wir zunächst einmal freie Felder, $(\rho = 0 = \vec{j})$ und formulieren deren Dynamik in Hamilton'scher Weise. Es ist dann $\phi = 0$, und \vec{A} erfüllt

die Wellengleichung, $\square \vec{A} = 0$. Ihre Lösungen zerlegen wir in Normalschwingungen. Es ist pädagogisch nützlich, das System in einen Kasten Λ mit Seiten der Länge L ($V = L^3$: Volumen) einzusperren. Nachdem im Zusatzskript zur QM1 der Fall Dirichlet'scher Randbedingungen behandelt wurde, wählen wir nun die etwas einfacheren periodischen Randbedg. auf $\partial\Lambda$. Dann können wir die Gln.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0, \quad \square \vec{A} \equiv \frac{1}{c^2} \ddot{\vec{A}} - \Delta \vec{A} = 0 \quad (10.17)$$

durch Fourier-Reihen lösen:

$$\vec{A}(\vec{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \vec{\varepsilon}_\lambda(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega(\vec{k})t)}, \quad \lambda = 1, 2, \quad (10.18)$$

wo $\vec{\varepsilon}_1(\vec{k})$ und $\vec{\varepsilon}_2(\vec{k})$ zwei zueinander und zu \vec{k} orthogonale Einheitsvektoren sind, und \vec{k} aufgrund der periodischen Randbedg. von der Form

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n}, \quad \vec{n} \in \mathbb{Z}^3, \quad (10.19)$$

ist. Die Wellengl. ist dann erfüllt, wenn

$$\omega(\vec{k}) = c |\vec{k}|. \quad (10.20)$$

Vektorielle Felder, \vec{F} , die $\vec{\nabla} \cdot \vec{F} = 0$ erfüllen, nennt

man transversal. Sei $L_T^2(\Omega)$ der Raum der transversalen vektoriellen Felder auf Ω . Als Anwendung der Theorie der Fourier-Reihen zeigt man, dass die Lösungen (10.18) mit (10.19) ein VONS in $L_T^2(\Omega)$ bilden. Eine allgemeine Lösung von (10.17) mit periodischen Randbedg. auf $\partial\Omega$ kann nach diesem VONS entwickelt werden:

$$\vec{A}(\vec{x}, t) = c \sqrt{\frac{\hbar}{V}} \sum_{\substack{\vec{k} \text{ wie in} \\ (10.19), \\ \lambda=1,2}} \left[\frac{a_{\vec{k},\lambda}}{\sqrt{2\omega(\vec{k})}} \vec{\varepsilon}_\lambda(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{x} - \omega(\vec{k})t)} + \frac{a_{\vec{k},\lambda}^*}{\sqrt{2\omega(\vec{k})}} \vec{\varepsilon}_\lambda(\vec{k}) e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{x} - \omega(\vec{k})t)} \right] \quad (10.21)$$

wo $d_{\vec{k},\lambda} \equiv \frac{c\sqrt{\hbar} a_{\vec{k},\lambda}}{\sqrt{2\omega(\vec{k})}}$ die Fourierkomponenten

bezeichnet, und $a_{\vec{k},\lambda}^* = \overline{a_{\vec{k},\lambda}}$, damit $A(\vec{x}, t)$ reell

ist, wie es sein soll! Nun drücken wir $U^T = U$

($U_{\text{Coulomb}} = 0$) durch die Fourierkomponenten aus:

$$U = \frac{1}{2} \int_{\Lambda} \left(\frac{1}{c^2} \dot{\vec{A}}^2 + (\vec{\nabla}_\perp \vec{A})^2 \right) d^3x,$$

$$\int_{\Lambda} (\vec{\nabla}_\perp \vec{A})^2 d^3x = \int_{\Lambda} \left\{ \vec{\nabla} \cdot (\vec{A} \wedge (\vec{\nabla}_\perp \vec{A})) + \vec{A} \cdot (\vec{\nabla}_\perp (\vec{\nabla}_\perp \vec{A})) \right\} d^3x. \quad (10.22)$$

Auf Grund des Gauss'schen Satzes und der periodischen Randbedg. auf $\partial\Lambda$ verschwindet der erste Term auf der R.S. von (10.22). Im zweiten Term benützen wir, dass $\vec{\nabla}_\perp (\vec{\nabla}_\perp \vec{f}) = -\Delta \vec{f} + \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{f})$, und setzen die Coulomb

Eichbedg. ein:

Wellenl.

$$\int_{\Lambda} \vec{A} \cdot (\vec{\nabla}_\perp (\vec{\nabla}_\perp \vec{A})) d^3x = - \int_{\Lambda} \vec{A} \cdot \Delta \vec{A} d^3x \stackrel{\downarrow}{=} - \frac{1}{c^2} \int_{\Lambda} \vec{A} \cdot \ddot{\vec{A}} d^3x$$

Es folgt, dass

$$U = \frac{1}{2} \int_{\Lambda} \frac{1}{c^2} \{ \dot{\vec{A}} \cdot \dot{\vec{A}} - \vec{A} \cdot \ddot{\vec{A}} \} d^3x \quad (10.23)$$

Setzen wir $\vec{a}_{\vec{k}, \lambda}(\vec{x}) := \frac{1}{\sqrt{V}} \vec{\epsilon}_\lambda(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}$, so

haben wir, dass

$$\begin{aligned} \langle \vec{a}_{\vec{k}, \lambda}^*, \vec{a}_{\vec{k}', \lambda'} \rangle &\equiv \int_{\Lambda} \vec{a}_{\vec{k}, \lambda}^*(\vec{x}) \vec{a}_{\vec{k}', \lambda'}(\vec{x}) d^3x \\ &= \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta_{\lambda \lambda'} \end{aligned} \quad (10.24)$$

und

$$\langle \vec{a}_{\vec{k}, \lambda}^*, \vec{a}_{\vec{k}', \lambda'} \rangle = \delta_{\vec{k}, -\vec{k}'} \delta_{\lambda \lambda'} \quad (10.25)$$

Damit folgt aus (10.23) und (10.21):

$$U = \sum_{\vec{k}, \lambda} \hbar \omega(\vec{k}) a_{\vec{k}, \lambda}^* a_{\vec{k}, \lambda} \quad (10.26)$$

Setzen wir

$$q_{\vec{k},\lambda}^{\rightarrow}(t) := \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(\vec{k})}} \left(a_{\vec{k},\lambda}^* e^{i\omega(\vec{k})t} + a_{\vec{k},\lambda} e^{-i\omega(\vec{k})t} \right) \quad (10.27)$$

und

$$p_{\vec{k},\lambda}^{\rightarrow}(t) := i \sqrt{\frac{\hbar\omega(\vec{k})}{2}} \left(a_{\vec{k},\lambda}^* e^{i\omega(\vec{k})t} - a_{\vec{k},\lambda} e^{-i\omega(\vec{k})t} \right),$$

so finden wir schliesslich

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},\lambda} \left\{ p_{\vec{k},\lambda}^{\rightarrow 2} + \omega(\vec{k})^2 q_{\vec{k},\lambda}^{\rightarrow 2} \right\} = H(p, q). \quad (10.28)$$

$H(p, q)$ ist die Hamiltonfunktion eines Systems ∞ vieler, ungekoppelter, harmonischer Oszillatoren, mit Hamilton'schen Bewegungsgl.

$$\left. \begin{aligned} p_{\vec{k},\lambda}^{\rightarrow} = \dot{q}_{\vec{k},\lambda}^{\rightarrow} &= \frac{\partial H}{\partial p_{\vec{k},\lambda}^{\rightarrow}}, \\ \omega(\vec{k})^2 q_{\vec{k},\lambda}^{\rightarrow} &= -\dot{p}_{\vec{k},\lambda}^{\rightarrow} = \frac{\partial H}{\partial q_{\vec{k},\lambda}^{\rightarrow}}. \end{aligned} \right\} \quad (10.29)$$

Die Variablen $\{q_{\vec{k},\lambda}^{\rightarrow}, p_{\vec{k},\lambda}^{\rightarrow}\}$ sind also kanonisch konjugierte "Lage"- und "Impulskoordinaten".

Nun quantisieren wir das Strahlungsfeld, wie wir es in der QMI gelernt haben. Da $H(p, q)$ quadratisch ist, gibt es keine "Ordnungsprobleme".

10.2 Quantisierung des freien e.m. Feldes.

Zur Quantisierung des e.m. Feldes versuchen wir, die Variablen $\{q_{\vec{k},\lambda}, p_{\vec{k},\lambda}\}$, $q_{\vec{k},\lambda} \equiv q_{\vec{k},\lambda}(0)$, $p_{\vec{k},\lambda} \equiv p_{\vec{k},\lambda}(0)$, als Operatoren auf einem Hilbertraum \mathcal{F}_λ , dem Fockraum, umzuinterpretieren, die den Heisenberg'schen (kanonischen, Vertauschungsrelationen genügen sollen:

$$[q_{\vec{k},\lambda}, p_{\vec{k}',\lambda'}] = i\hbar \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \delta_{\lambda\lambda'}, \quad (10.30)$$

$$[q_{\vec{k},\lambda}, q_{\vec{k}',\lambda'}] = [p_{\vec{k},\lambda}, p_{\vec{k}',\lambda'}] = 0. \quad (10.31)$$

Kehren wir die Glu. (10.27) nach $a_{\vec{k},\lambda}$, $a_{\vec{k},\lambda}^*$ um, so finden wir, für $t=0$,

$$a_{\vec{k},\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega(\vec{k})}} \left\{ \omega(\vec{k}) q_{\vec{k},\lambda} + i p_{\vec{k},\lambda} \right\}, \quad (10.32)$$

$$a_{\vec{k},\lambda}^* = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega(\vec{k})}} \left\{ \omega(\vec{k}) q_{\vec{k},\lambda} - i p_{\vec{k},\lambda} \right\},$$

mit

$$[a_{\vec{k},\lambda}, a_{\vec{k}',\lambda'}^*] = \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \delta_{\lambda\lambda'}, \quad [a_{\vec{k},\lambda}^\#, a_{\vec{k}',\lambda'}^\#] = 0 \quad (10.33)$$

Diese VR's kennen wir gut aus der Theorie des

ein dimensionalen, harmonischen Oszillators: $a_{\vec{k}, \lambda}^*$ ist ein Erzeugungs-, $a_{\vec{k}, \lambda}$ ein Vernichtungsoperator.

Setzen wir diese Operatoren zurück in (10.21) ein, so wird $\vec{A}(\vec{x}, t)$ zu einem Feldoperator (operatorwertigen Feld).

Erinnerung an den harmonischen Oszillator.

Wir betrachten zunächst einen einzigen Oszillator; $a^\# := a_{\vec{k}, \lambda}^\#$, $\omega := \omega(\vec{k})$. Der "Teilchenzahloperator" N ist durch $N = a^* a$ definiert. Mit (10.32)

und $q := q_{\vec{k}, \lambda}$, $p := p_{\vec{k}, \lambda} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$, können wir den Hilbertraum mit $L^2(\mathbb{R}, dq)$ identifizieren.

Auf diesem Raum ist $N = \frac{1}{\hbar\omega} (H - \frac{1}{2}\hbar\omega)$ ein selbstadjungierter Operator, dessen Eigenfunktionen, die Hermite Funktionen, ein VONS bilden. Die n te Hermite Funktion bezeichnen wir in Diracscher Schreibweise mit $|n\rangle$. Insbesondere ist $|0\rangle$ (die Gaussfunktion) der Grundzustand von N , resp. H .

Nun gelten die VR:

142.

$$[a, N] = a, \quad [a^*, N] = -a^*, \quad (10.34)$$

und damit:

$$(a) \quad n = \langle n|N|n \rangle = \|a|n \rangle\|^2 \geq 0;$$

$$(b) \quad Na|n \rangle = a(N-1)|n \rangle = (n-1)a|n \rangle \Rightarrow a|0 \rangle = 0.$$

$$(c) \quad Na^*|n \rangle = a^*(N+1)|n \rangle = (n+1)a^*|n \rangle$$

Aus (a) und (b) folgt, dass

$$a|n \rangle = \sqrt{n}|n-1 \rangle, \quad a|0 \rangle = 0, \quad (10.35)$$

und aus (10.33), (a) und (c), dass

$$a^*|n \rangle = \sqrt{n+1}|n+1 \rangle, \quad \forall n. \quad (10.36)$$

Daraus folgt, dass

$$|n \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^*)^n |0 \rangle \quad (10.37)$$

mit $\langle n|n \rangle = \langle 0|0 \rangle \stackrel{!}{=} 1, \quad \forall n.$

Diese Formeln kann man nun sofort auf beliebig viele, ungekoppelte, harmonische Oszillatoren verallgemeinern.

Fockraum und Vakuum für das e.m. Feld.

Der Zustand des e.m. Feldes, in dem alle Feldoszillato-

ren im Grundzustand, $|0\rangle$, sind, heisst Vakuum und wird wieder mit $|0\rangle$ bezeichnet und so normiert, dass $\langle 0|0\rangle = 1$ ist. Aus diesem können wir durch Anwendung der Erzeugungsoperatoren $a_{\vec{k},\lambda}^*$ angeregte, normierte Zustände des e.m. Feldes konstruieren

$$|n_{\vec{k}_1,\lambda_1}, \dots, n_{\vec{k}_m,\lambda_m}\rangle = \prod_{j=1}^m \frac{1}{\sqrt{n_{\vec{k}_j,\lambda_j}!}} (a_{\vec{k}_j,\lambda_j}^*)^{n_{\vec{k}_j,\lambda_j}} |0\rangle \quad (10.38)$$

Setzen wir $N_{\vec{k}} = a_{\vec{k},\lambda}^* a_{\vec{k},\lambda}$

$$N = \sum_{\substack{\vec{k} = \frac{2\pi}{L}\vec{n}, \vec{n} \in \mathbb{Z}^3 \\ \lambda = 1, 2}} N_{\vec{k},\lambda} \quad (10.39)$$

(Photonenzahloperator), so gilt, dass

$$N_{\vec{k}_i,\lambda_i} |n_{\vec{k}_1,\lambda_1}, \dots, n_{\vec{k}_m,\lambda_m}\rangle = n_{\vec{k}_i,\lambda_i} |n_{\vec{k}_1,\lambda_1}, \dots, n_{\vec{k}_m,\lambda_m}\rangle \quad (10.40)$$

und

$$N |n_{\vec{k}_1,\lambda_1}, \dots, n_{\vec{k}_m,\lambda_m}\rangle = \left(\sum_{j=1}^m n_{\vec{k}_j,\lambda_j} \right) |n_{\vec{k}_1,\lambda_1}, \dots, n_{\vec{k}_m,\lambda_m}\rangle \quad (10.41)$$

$N_{\vec{k},\lambda}$ zählt, wie viele Photonen mit Impuls $\hbar\vec{k}$ und Polarisation λ in einem Zustand vorhanden sind. Diese Interpretation wird sich aus den nun fol-

genden Rechnungen ergeben.

Wir definieren

$$\Lambda^* = \left\{ \vec{k} \mid \vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n}, \vec{n} \in \mathbb{Z}^3 \right\}. \quad (10.42)$$

Die Linearkombinationen der Zustände

$$\left\{ \left| \left\{ n_{\vec{k}\lambda} \right\}_{\vec{k} \in \Lambda^*, \lambda=1,2} \right\rangle \mid \sum_{\substack{\vec{k} \in \Lambda^* \\ \lambda=1,2}} n_{\vec{k}\lambda} < \infty \right\} \quad (10.43)$$

bilden einen linearen Raum, \mathring{F}_Λ . Dieser trägt ein

Skalarprodukt, das durch die Formel

$$\langle \left\{ n_{\vec{k}\lambda} \right\} \mid \left\{ n'_{\vec{k}\lambda} \right\} \rangle = \prod_{\substack{\vec{k} \in \Lambda^* \\ \lambda=1,2}} \delta_{n_{\vec{k}\lambda}, n'_{\vec{k}\lambda}}, \quad (10.44)$$

mit $\langle 0 \mid 0 \rangle = 1$, bestimmt ist. Dieses Skalar-

produkt definiert auf \mathring{F}_Λ eine Norm $\|\psi\| = \sqrt{\langle \psi \mid \psi \rangle}$,

$|\psi\rangle \in \mathring{F}_\Lambda$. Der Abschluss von \mathring{F}_Λ in der Norm $\|\cdot\|$

ist ein Hilbertraum. Er wird Fockraum genannt

und mit F_Λ bezeichnet. Die Zustände (10.43) bil-

den wegen (10.44) und nach Konstruktion von F_Λ

ein VONS. Im Skalarprodukt (10.44) gilt, dass

$a_{\vec{k},\lambda}^*$ der zu $a_{\vec{k},\lambda}$ adjungierte Operator ist, und

$$(a_{\vec{k},\lambda}^*)^* = a_{\vec{k},\lambda}$$

Da $a_{\vec{k},\lambda}^\# a_{\vec{k}',\lambda'}^\# = a_{\vec{k}',\lambda'}^\# a_{\vec{k},\lambda}^\#$, sind die Zustände $|\{n_{\vec{k},\lambda}\}\rangle$ symmetrisch unter Vertauschung der $\{\vec{k},\lambda\}_{\vec{k} \in \Lambda^*, \lambda=1,2}$; (\rightarrow Bose Statistik),

Nun kehren wir zur Hamiltonfunktion $H(p, q)$ in (10.28) zurück. Wenn wir $p_{\vec{k},\lambda}$ und $q_{\vec{k},\lambda}$ durch die entsprechenden Operatoren ersetzen und anschließend durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ersetzen, so erhalten wir als Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} H' &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},\lambda} \hbar \omega(\vec{k}) \{ a_{\vec{k},\lambda}^* a_{\vec{k},\lambda} + a_{\vec{k},\lambda} a_{\vec{k},\lambda}^* \} \\ &= \sum_{\vec{k},\lambda} \hbar \omega(\vec{k}) \left(a_{\vec{k},\lambda}^* a_{\vec{k},\lambda} + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (10.45)$$

Dieser Operator ist unsinnig, da er eine divergente Nullpunktsenergie, oder Vakuumenergie, enthält:

$$H' |0\rangle = \left(\sum_{\vec{k},\lambda} \hbar \omega(\vec{k}) / 2 \right) |0\rangle. \quad (10.46)$$

Der Energieeigenwert, der zum Vakuum $|0\rangle$ gehört, divergiert also quadratisch. Da jedoch nur Energie-

differenzen physikalisch messbar sind, können wir den Energieeigenwert von $|0\rangle$ auf 0 normieren. Damit lautet der normierte Hamiltonoperator

$$H = \sum_{\substack{\vec{k} \in \Lambda^* \\ \lambda=1,2}} \hbar\omega(\vec{k}) a_{\vec{k},\lambda}^* a_{\vec{k},\lambda} \quad (10.47)$$

Es gilt dann, dass

$$H|0\rangle = 0, \quad (10.48)$$

$$H|\{n_{\vec{k},\lambda}\}\rangle = \left(\sum_{\vec{k},\lambda} n_{\vec{k},\lambda} \hbar\omega(\vec{k}) \right) |\{n_{\vec{k},\lambda}\}\rangle, \quad (10.49)$$

und dies ist gut definiert, falls $\sum_{\vec{k},\lambda} n_{\vec{k},\lambda} < \infty$,

d.h. H ist auf dem in F_Λ dichten Bereich $\overset{\circ}{F}_\Lambda$

gut definiert (und "wesentlich selbstadjungiert").

Die VR

$$[H, a_{\vec{k},\lambda}^*] = \hbar\omega(\vec{k}) a_{\vec{k},\lambda}^*, \quad [H, a_{\vec{k},\lambda}] = -\hbar\omega(\vec{k}) a_{\vec{k},\lambda} \quad (10.50)$$

zeigen, dass die Heisenberg'schen Bewegungsgln.

für $a_{\vec{k},\lambda}$ und $a_{\vec{k},\lambda}^*$ die folgenden Lösungen haben:

$$a_{\vec{k},\lambda}^*(t) = e^{i\omega(\vec{k})t} a_{\vec{k},\lambda}^*, \quad a_{\vec{k},\lambda}(t) = e^{-i\omega(\vec{k})t} a_{\vec{k},\lambda} \quad (10.51)$$

147

Für den Impuls \vec{P} des Strahlungsfeldes übernehmen wir den Ausdruck (10.16),

$$\vec{P} = \frac{1}{c} \int (\vec{E} \wedge \vec{B}) d^3x = -\frac{1}{c^2} \int \dot{\vec{A}} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{A}) d^3x$$

Setzen wir die Entwicklung (10.21) ein, so erhalten

wir

$$\vec{P} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \lambda} \hbar \vec{k} \left\{ a_{\vec{k}, \lambda}^* a_{\vec{k}, \lambda} + a_{\vec{k}, \lambda} a_{\vec{k}, \lambda}^* \right\}$$

$$= \sum_{\vec{k}, \lambda} \hbar \vec{k} \left[a_{\vec{k}, \lambda}^* a_{\vec{k}, \lambda} + \frac{1}{2} \right]$$

Dieser Ausdruck ist nicht wohl definiert. Summiert man aber symmetrisch über die Paare $\vec{k}, -\vec{k}$, so

kann man den Term $\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \lambda} \hbar \vec{k}$ weglassen und

gelangt zu einem sinnvollen Ausdruck für \vec{P} :

$$\vec{P} = \sum_{\substack{\vec{k} \in \Lambda^* \\ \lambda=1,2}} \hbar \vec{k} a_{\vec{k}, \lambda}^* a_{\vec{k}, \lambda} \quad (10.52)$$

Man findet sofort, dass

$$\vec{P} |\{n_{\vec{k}, \lambda}\}\rangle = \left(\sum_{\substack{\vec{k} \in \Lambda^* \\ \lambda=1,2}} n_{\vec{k}, \lambda} \hbar \vec{k} \right) |\{n_{\vec{k}, \lambda}\}\rangle. \quad (10.53)$$

Diese Formel zeigt, dass \vec{P} auf dem dichten Teilraum

\hat{F}_λ gut definiert (und wesentlich selbstadjungiert) ist. 142

Glu. (10.49) und (10.53) zeigen uns, dass $\hbar\omega(\vec{k})$ die Energie und $\hbar\vec{k}$ der Impuls eines Photons mit Wellenvektor \vec{k} ist, was den Anschluss an die Einstein'sche Lichtquantenhypothese herstellt. Da jeder Zustand (\vec{k}, λ) mit beliebig vielen Photonen besetzt sein kann, $n_{\vec{k}\lambda} = 0, 1, 2, \dots$, und die Vektoren $|\{n_{\vec{k}\lambda}\}\rangle$ symmetrisch unter Vertauschung von (\vec{k}, λ) mit (\vec{k}', λ') sind, sind die Photonen offenbar Bosonen.

Nun untersuchen wir die Bedeutung der Photonpolarisation, λ , vom Standpunkt der Darstellungstheorie der Drehgruppe. Klassisch geben die Polarisationsvektoren $\vec{E}_\lambda(\vec{k})$ die Schwingungsrichtung des transversalen elektrischen Feldes an. Natürliche Wahlen für die Vektoren $\vec{E}_\lambda(\vec{k})$, $\lambda = 1, 2$, sind:

(i) Zwei reelle orthonormierte Einheitsvektoren $\perp \vec{k}$ so, dass $\{\vec{\varepsilon}_1(\vec{k}), \vec{\varepsilon}_2(\vec{k}), \frac{\vec{k}}{k}\}$ ein rechtshändiges, orthonormiertes Dreibein bilden. Dies entspricht der Zerlegung von \vec{E} in linear polarisierte Wellen.

(ii) Wir definieren

$$\vec{\varepsilon}_{\pm}(\vec{k}) = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{\varepsilon}_1(\vec{k}) \pm i \vec{\varepsilon}_2(\vec{k})) \quad (10.54)$$

Dann ist $\vec{\varepsilon}_+(\vec{k}) = -\vec{\varepsilon}_-(\vec{k})^*$. Die Basis

$\{\vec{\varepsilon}_+(\vec{k}), \vec{\varepsilon}_-(\vec{k}), \frac{\vec{k}}{k}\}$ entspricht der Zerlegung von

\vec{E} in zirkulär polarisierte Wellen.

Wir behaupten nun, dass die Komponente des Drehimpulses in Richtung \vec{k} für ein Photon im Zustand $|\vec{k}, \vec{\varepsilon}_{\pm}(\vec{k})\rangle$ ($\lambda = \pm$) gleich $\pm \hbar$ ist. (Die Komponente des Drehimpulses in Richtung \vec{k} wird sinuvollerweise auch Helizität genannt.) Um dies zu zeigen, benützen wir den Ausdruck für den Drehimpuls des e.m. Feldes:

$$\vec{J} = \frac{1}{c} \int (\vec{x} \wedge (\vec{E} \wedge \vec{B})) d^3x, \quad (10.55)$$

(denn $\vec{x} \wedge$ Poynting Vektor $= \frac{1}{c} \vec{x} \wedge (\vec{E} \wedge \vec{B})$ ist offensichtlich die Drehimpulsdichte). Benützt man, dass $\vec{B} = \vec{v} \wedge \vec{A}$ und $\vec{v} \cdot \vec{E} = 0$, so erhält man nach partieller Integration:

$$\vec{J} = \underbrace{\frac{1}{c} \int d^3x \sum_{j=1}^3 E_j (\vec{x} \wedge \vec{v}) A_j}_{\vec{L}} + \underbrace{\frac{1}{c} \int d^3x \vec{E} \wedge \vec{A}}_{\vec{S}} \quad (10.56)$$

In diesen Ausdrücken ersetzt man \vec{E} durch $-\frac{1}{c} \dot{\vec{A}}$ und setzt dann die Fourierentwicklung (10.21) von \vec{A} ein. Die erhaltenen Ausdrücke "Wick-ordnet" man. Man schreibt jeden Operator a^* links von allen Operatoren a . Dadurch wird man wieder undefinierte Terme los. Für den "Spin-Operator" \vec{S} erhält man nun:

$$\begin{aligned} \vec{S} &= \sum_{\vec{k} \in \Lambda^*} \hbar \frac{\vec{k}}{k} \left\{ a_{\vec{k},1}^* a_{\vec{k},2} - a_{\vec{k},2}^* a_{\vec{k},1} \right\} \\ &= \sum_{\vec{k} \in \Lambda^*} \hbar \frac{\vec{k}}{k} \left\{ a_{\vec{k},+}^* a_{\vec{k},+} - a_{\vec{k},-}^* a_{\vec{k},-} \right\} \quad (10.57) \end{aligned}$$

Man sieht, dass $\vec{S} |0\rangle = 0,$

(10.58)

$$\left(\frac{\vec{k}}{k} \cdot \vec{S}\right) a_{\vec{k}, \pm}^* |0\rangle = \pm \hbar a_{\vec{k}, \pm}^* |0\rangle.$$

Ebenso verifiziert man, dass $\vec{L} |0\rangle = 0,$ und

$$\left(\frac{\vec{k}}{k} \cdot \vec{L}\right) a_{\vec{k}, \pm}^* |0\rangle = 0, \text{ d.h.}$$

$$\left(\frac{\vec{k}}{k} \cdot \vec{J}\right) a_{\vec{k}, \pm}^* |0\rangle = \pm \hbar a_{\vec{k}, \pm}^* |0\rangle \quad (10.59)$$

Die Operatoren J_1, J_2 und J_3 erfüllen die Drehimpuls algebra

$$[J_i, J_j] = \hbar \epsilon_{ijk} J_k. \quad (10.60)$$

(Mehr dazu in den Übungen!)

Vertauschungsrelationen der Feldoperatoren.

Gehen wir auf die Entwicklung (10.21) zurück und benützen die Vertauschungsrelationen (10.33), so finden wir für das Vektorpotential $\vec{A}(\vec{x}, t)$ in der Coulomb-Eichung ($\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$) die folgenden Vertauschungsrelationen:

$$[A_j(\vec{x}, t), A_l(\vec{y}, 0)] = ic^2 \hbar D_{je}^T(x-y), \quad (10.61)$$

wo $x = (ct, \vec{x})$, $y = (0, \vec{y})$ Punkte im Minkowski-Raum darstellen, und

$$D_{je}^T(x) = -\frac{i}{V} \sum_{\substack{\vec{k} \in \Lambda^* \\ (\vec{k} \neq 0)}} \frac{1}{2\omega(\vec{k})} \left\{ \sum_{\lambda=\pm} \varepsilon_\lambda(\vec{k})_j \varepsilon_\lambda(\vec{k})_l \right\} \times \begin{pmatrix} e^{-i(k,x)} & \\ & -e^{i(k,x)} \end{pmatrix}, \quad (10.62)$$

wo $(k, x) = \omega(\vec{k})t - \vec{k} \cdot \vec{x}$. Nun gilt

$$\sum_{\lambda=\pm} \varepsilon_\lambda(\vec{k})_j \varepsilon_\lambda(\vec{k})_l = \delta_{jl} - \frac{k_j k_l}{k^2} \quad (10.63)$$

Wir definieren die Jordan-Pauli Distribution

$$D(x) = -\frac{i}{V} \sum_{\substack{\vec{k} \in \Lambda^* \\ (\vec{k} \neq 0)}} \frac{1}{2\omega(\vec{k})} \begin{pmatrix} e^{-i(k,x)} & \\ & -e^{i(k,x)} \end{pmatrix}, \quad (10.64)$$

die im Äusseren des Lichtkegels verschwindet.

Dann gilt

$$D_{je}^T(x) = \left(\delta_{ij} - \frac{\partial_i \partial_j}{\Delta} \right) D(x) \quad (10.65)$$

Aus (10.61) und (10.64), (10.65) finden wir nun,

dass

10.3 Quantentheorie des Systems; e. m. Feld plus nicht-relativistische Materie.

In diesem Abschnitt vernachlässigen wir wieder die Bewegung der Atomkerne (Atomkerne \propto schwer). Wir betrachten also ein System von N nicht-relativistischen Elektronen, die sich im Coulomb Feld fester Kerne bewegen sollen und an das quantisierte e.m. Feld gekoppelt sind. Der Hilbertraum, $\mathcal{H}^{(N)}$, der elektronischen Wellenfunktionen ist der Unterraum der total anti-symmetrischen Wellenfunktionen in $L^2(\mathbb{R}^{3N}) \otimes (\mathbb{C}^2)^{\otimes N}$, und der Hamilton Operator für freie Elektronen, die an ein äusseres e.m. Feld gekoppelt sind, lautet

$$H_N = \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_j - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{x}_j) \right)^2 - \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma}_j \cdot \vec{B}(\vec{x}_j) \right] \quad (10.69)$$

258

$$\vec{\sigma}_j = \mathbb{1} \otimes \dots \otimes \underset{\substack{\uparrow \\ j}}{\vec{\sigma}_j} \otimes \dots \otimes \mathbb{1}.$$

Die klassische Feldenergie ist gemäss (10.15)

$$U = \frac{1}{2} \int [(\vec{E})^2 + (\vec{\nabla} \cdot \vec{A})^2] d^3x + U_{\text{Coulomb}}, \quad (10.70)$$

wo

$$U_{\text{Coulomb}} = \frac{1}{2} \int d^3x \int d^3y \frac{\rho(\vec{x}) \rho(\vec{y})}{4\pi |\vec{x} - \vec{y}|} \quad (10.71)$$

Nun ist für unser System

$$\rho(\vec{x}) = \sum_{j=1}^N -e \delta(\vec{x} - \vec{x}_j) + \rho_{\text{Kern}}(\vec{x}) \quad (10.72)$$

Setzt man diesen Ausdruck in (10.71) ein, so findet man die für Punktteilchen typische Divergenz der Selbstenergie. Die divergente Selbstenergie wird subtrahiert, und es bleibt

$$U_{\text{Coulomb}} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{e^2}{4\pi |\vec{x}_i - \vec{x}_j|} - \sum_{\substack{i=1, \dots, N \\ l=1, \dots, M}} \frac{Z_l e^2}{4\pi |\vec{x}_i - \vec{X}_l|} + U_K, \quad (10.73)$$

wo U_K die Coulomb Energie von M Kernen mit Kernladungszahlen Z_1, \dots, Z_M an den Orten

$\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N$ bedeutet. Weiter wissen wir von (10.26) ^{156.} her,

dass

$$\frac{1}{2} \int [(\vec{E}^T)^2 + (\vec{\nabla}_\perp \vec{A})^2] d^3x = \sum_{\substack{\vec{k} \in \Lambda^* \\ \lambda = \pm}} \hbar \omega(\vec{k}) a_{\vec{k}, \lambda}^* a_{\vec{k}, \lambda} \\ \equiv H_{\text{ph.}} \quad (10.74)$$

Als Hilbertraum des Gesamtsystems definieren wir

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(N)} \otimes \mathcal{F}_\Lambda, \quad (10.75)$$

wo \mathcal{F}_Λ der Fockraum für das e.m. Feld ist. Die

Fourierkoeffizienten $a_{\vec{k}, \lambda}^*$ und $a_{\vec{k}, \lambda}$ interpretieren

wir, wie im letzten Abschnitt gelernt, als Erzeugung

und Vernichtungsoperatoren auf \mathcal{F}_Λ . Der Hamilton

Operator des Gesamtsystems ist nach (10.69),

(10.73) und (10.74)

$$H = H_{\text{El.}} + H_{\text{ph.}} + H_{\text{I}}, \quad (10.76)$$

wo

$$H_{\text{El.}} = \sum_{j=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j + e \phi(\vec{x}_j) \right] + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{e^2}{4\pi |\vec{x}_i - \vec{x}_j|} \quad (10.77)$$

ϕ : Coulomb Potential der Kerne, ohne U_K ;

(U_K dürfen wir weglassen, da es für feste $\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_M$ nur den Nullpunkt auf der Energieachse verschiebt), und

$$H_I = \sum_{j=1}^N \left\{ -\frac{e}{2mc} \left[\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_j \cdot (\vec{A}(\vec{x}_j)) + \vec{A}(\vec{x}_j) \cdot \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_j \right] - \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma}_j \cdot \vec{B}(\vec{x}_j) + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}(\vec{x}_j) \cdot \vec{A}(\vec{x}_j) \right\}, \quad (10.78)$$

wo $\vec{A}(\vec{x})$ durch (10.21) (für $t=0$) gegeben ist, und $a_{\vec{k},\lambda}^*$, $a_{\vec{k},\lambda}$ die VR (10.33) erfüllen. Man beachte, dass wir hier im Schrödinger-Bild arbeiten, so dass alle Operatoren, inklusive $\vec{A}(\vec{x})$, zeitunabhängig sind. Da wir zur Quantisierung des Strahlungsfeldes die Coulomb-Eichung, $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$, benutzt haben, kann man H_I noch wie folgt umschreiben

$$H_I = \sum_{j=1}^N \left\{ i \frac{e\hbar}{mc} \vec{A}(\vec{x}_j) \cdot \vec{\nabla}_j - \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma}_j \cdot \vec{B}(\vec{x}_j) + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}(\vec{x}_j) \cdot \vec{A}(\vec{x}_j) \right\} \quad (10.79)$$

Die Summe $H_{El.} + H_{Ph.}$ definiert einen nach unten beschränkten, selbstadjungierten Hamilton Operator auf dem in (10.75) definierten Hilbertraum \mathcal{H} . Aber der Wechselwirkungsterm H_I , der die Elektronen ans Strahlungsfeld koppelt, definiert keinen Operator auf \mathcal{H} . Das liegt daran, dass der "Feldoperator" $\vec{A}(\vec{x})$ gar kein Operator auf \mathcal{H} ist, sondern eine operatorwertige Distribution. Distributionen kann man i. A. nicht

punktweise miteinander multiplizieren, und so dürfte es den Leser nicht erstaunen, dass z. B.

der Term $\sum_{j=1}^N \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}(\vec{x}_j) \cdot \vec{A}(\vec{x}_j)$ divergent ist.

Aber auch die übrigen Terme auf der R.S. von (10.79) führen auf schlimme Divergenzen. Was ist da noch zu retten? Man kann H_I und H als Operator-

ren auf \mathcal{H} definieren, indem man \vec{A} durch ein regularisierte
Vektorpotential \vec{A}_κ ersetzt, wo

$$\vec{A}_\kappa(\vec{x}) = c \sqrt{\frac{\hbar}{V}} \sum_{\substack{|\vec{k}| \leq \kappa \\ \lambda = \pm}} \left[\frac{a_{\vec{k}, \lambda}}{\sqrt{2\omega(\vec{k})}} \vec{\epsilon}_\lambda(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} + \frac{a_{\vec{k}, \lambda}^*}{\sqrt{2\omega(\vec{k})}} \vec{\epsilon}_\lambda(\vec{k})^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}} \right], \quad (10.79)$$

und \vec{B} durch $\vec{B}_\kappa = \vec{\nabla} \wedge \vec{A}_\kappa$, mit $\kappa < \infty$. Man versucht nun, den Massenparameter, $m \equiv m_\kappa$, in (10.77) und (10.78) und das "chemische Potential" (d.h. eine "Energiesubtraktion"), μ_κ , des Elektrons so als Funktionen des

"Ultraviolett-Cutoffs" κ zu bestimmen, dass in allen Rechnungen physikalischer Grössen der Limes $\kappa \rightarrow \infty$ existiert;

(Vermutung: $m_\kappa \propto m_{\text{phys.}} \left(\frac{\kappa}{m_{\text{phys.}}} \right)^{-\frac{\alpha}{8\pi}} + O(\alpha^2)$),

$$\mu_\kappa \propto m_{\text{phys.}} \left(\frac{\kappa}{m_{\text{phys.}}} \right)^{2+O(\alpha)}, \quad \text{wo } \alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \text{ die Fein-}$$

strukturkonstante und $m_{\text{phys.}}$ die experimentell gemessene Masse des Elektrons ist). Diese Aufgabe

ist das Thema der Renormierungstheorie (\rightarrow QFT). Mehr zu

diesen Problemen und ihren partiellen Lösungen folgt in der Vorlesung über Quantenfeldtheorie.

Hier werden wir uns damit zu begnügen haben, die von H bestimmte, quantenmechanische Zeitentwicklung in erster Ordnung Störungstheorie in der Ladung e zu untersuchen. In dieser tiefsten, nicht-trivialen Ordnung treten noch keine Divergenzen auf, wenn der Cutoff κ nach ∞ strebt. Das liegt daran, dass in erster Ordnung in e nur die in \vec{A} linearen Terme in H_I auftreten und diese viele wohl definierte Matrixelemente haben. Diese Matrixelemente setzen wir dann zur Berechnung von Übergangsraten in die "goldene Regel" ein.

Bevor wir unsere Rechnungen beginnen, überlegen wir uns aber noch, dass der in (10.76), (10.74),

(10.77) und (10.78) definierte Hamiltonoperator die Eichinvarianz der Elektrodynamik formal respektiert.

Wir benützen die Zerlegung

$$\vec{E} = \vec{E}_{stat.} + \vec{E}'$$

wo $\vec{E}_{stat.}$ das elektro statische (Coulomb) Feld von Elektronen und Kernen bezeichnet, und \vec{E}' das elektrische Feld der Strahlung ist. In einer beliebigen Eichung gilt

$$\vec{E}' = -\vec{\nabla} A_0 - \frac{1}{c} \dot{\vec{A}}, \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \wedge \vec{A}$$

wo A_0 das skalare und \vec{A} das Vektorpotential des Strahlungsfeldes bezeichnen. Die Coulomb-Eichung ist dadurch ausgezeichnet, dass

$$A_0 = 0, \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0.$$

Der Hamiltonoperator des Gesamtsystems (Elektronen - Strahlungsfeld) ist:

$$H = H_M + H_S, \quad (M: "Materie", S: "Strahlung") \quad (10.80)$$

$$H_M = \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_j - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{x}_j) \right)^2 - \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma}_j \cdot \vec{B}(\vec{x}_j) + e\phi(\vec{x}_j) + eA_0(\vec{x}_j) \right] + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \frac{e^2}{4\pi |\vec{x}_i - \vec{x}_j|} \quad (10.81)$$

$$H_S = \frac{1}{2} \int d^3x \{ : \vec{E}(\vec{x})^2 : + : \vec{B}(\vec{x})^2 : \}, \quad (10.82)^{162.}$$

wo die Doppelpunkte die Wick-Ordnung (a^* links von a !) bedeuten. Offensichtlich ist H_S formal eichinvariant. Daher dürfen wir in $H_M = H_M(A_0, \vec{A})$ die Potentiale A_0 und \vec{A} als (klassische) äussere Felder auffassen, und es genügt, die Eichinvarianz der Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H_M(A_0, \vec{A}) \psi, \quad (10.83)$$

$$\psi = \psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \in \mathcal{H}^{(N)}$$

nachzuweisen. Dies gelingt in einer einfachen Rechnung: Wir ersetzen A_0 durch ${}^X A_0 := A_0 - \frac{1}{c} \frac{\partial \chi}{\partial t}$,

\vec{A} durch ${}^X \vec{A} = \vec{A} + \vec{\nabla} \chi$, und ψ durch

$${}^X \psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \prod_{j=1}^N e^{ie\chi(\vec{x}_j, t)/\hbar c} \psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N). \quad (10.84)$$

Dann folgt aus der Gl. (10.83) die eichtransformierte Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} {}^X \psi = H_M({}^X A_0, {}^X \vec{A}) {}^X \psi. \quad (10.85)$$

Diese Einsicht stammt von H. Weyl. Der Beweis

163
sei dem Leser als Übungsaufgabe überlassen.

Die Resultate störungstheoretischer Berechnungen physikalischer Grössen müssen in jeder Ordnung in e die Eichinvarianz der Theorie wiedergeben. Dies ist ein wichtiger Test für die Richtigkeit der Resultate.

Nun beginnen wir unsere störungstheoretischen Rechnungen.

10.4. Spontane und induzierte Emission.

Ein angeregter Atomzustand ψ_i ist vermöge der Kopplung der Elektronen ans quantisierte e.m. Feld instabil. Wir berechnen mit Hilfe der goldenen Regel die Übergangsrates für einen Übergang in einen Zustand ψ_f tieferer Energie bei gleichzeitiger Emission eines Photons (\vec{k}, λ) in erster Ordnung Störungstheorie.

Als spontane Emission bezeichnet man den

(halbklassisch inexistenten) Emissionsprozess, wo im Anfangszustand kein Photon vorhanden ist.

Die Emissionsrate für Photonen in den Raumwinkel $d\Omega$ ist nach der goldenen Regel, (siehe (9.33) und QM I - Hohlraumstrahlung)

$$dw^{(2)}(\lambda) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_f \otimes (\vec{k}, \lambda), H_I \psi_i \rangle \right|^2 \quad (10.86)$$

$$\times V \frac{k^2}{(2\pi)^3} \frac{1}{\hbar c} d\Omega \Big|_{\omega = \frac{E_i - E_f}{\hbar}}$$

wo (\vec{k}, λ) den Zustand $a_{\vec{k}, \lambda}^* |0\rangle \in F_\Lambda$ bezeichne

und $V \frac{k^2}{(2\pi)^3} \frac{dE}{\hbar c} d\Omega$ die Zahl der Feldmoden mit fester

Polarisation λ und Wellenvektor \vec{k} im Impulsraumgebiet $[k, k+dk] \times d\Omega$, ($k = |\vec{k}|$), ist. (Die Rechnung, die dies zeigt, ist identisch zu derjenigen in (9.34); siehe auch Zusatzskript zur QM I.)

Setzt man $k = \frac{\omega}{c}$, so wird aus (10.86)

$$\frac{d\omega^{(2)}(\lambda)}{d\Omega} = \frac{1}{(2\pi)^2 \hbar^2 c^3} \omega^2 V \left| \langle \psi_f \otimes (\vec{k}, \lambda), H_I \psi_i \rangle \right|^2, \quad (10.87)$$

mit $\hbar\omega(\vec{k}) = E_i - E_f$. In H_I tragen nur die Terme linear in \vec{A} bei. Damit erhalten wir für das Matrixelement in (10.87), mit (10.79) und (10.21),

$$\begin{aligned} \langle \psi_f \otimes (\vec{k}, \lambda), H_I \psi_i \rangle &= -\frac{e}{mc} \sum_{j=1}^N \langle \psi_f \otimes (\vec{k}, \lambda), (\vec{A}(\vec{x}_j) \cdot \vec{p}_j \\ &\quad + \vec{S}_j \cdot \vec{B}(\vec{x}_j)) \psi_i \rangle \\ &= -\frac{e}{m} \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{\vec{k}' \in \Lambda^* \\ \lambda = \pm}} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\omega(\vec{k}')}} \langle \psi_f \otimes (\vec{k}, \lambda), a_{\vec{k}', \lambda}^* \\ &\quad \times e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{x}_j} \epsilon_{\lambda'}(\vec{k}') \cdot (\vec{p}_j + i\vec{k}' \wedge \vec{S}_j) \psi_i \rangle, \end{aligned} \quad (10.88)$$

wo $\vec{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$, $\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$. \swarrow CCR für $a_{\vec{k}, \lambda}^\#$
Aus den VR (10.33) und der Tatsache, dass

$a_{\vec{k}', \lambda'} |0\rangle = 0$ folgt nun, dass

$$\langle \psi_f \otimes (\vec{k}, \lambda), H_I \psi_i \rangle = -\frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\omega(\vec{k})}} M, \quad (10.89)$$

wo

$$M = \langle \psi_f, \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}_j} \epsilon_{\lambda}(\vec{k}) \cdot (\vec{p}_j + i\vec{k} \wedge \vec{S}_j) \psi_i \rangle.$$

Eingesetzt in (10.87) ergibt sich

$$\frac{d\omega^{(2)}(\omega)}{d\Omega} = \frac{e^2}{8\pi^2 \hbar m^2 c^3} \omega |M|^2 \quad (10.90)$$

Das Matrixelement M werden wir weiter unten berech-

nen. (Aus $\sum_{\lambda} \int \frac{d\omega^{(2)}(\omega)}{d\Omega} d\Omega \rightarrow$ Lebensdauer!)

Das Resultat (10.89), (10.90) vergleichen wir nun mit der Abstrahlungsformel der klassischen Elektrodynamik

für eine zeitlich periodische Stromdichte

$$\vec{j}(\vec{x}, t) = \vec{j}(\vec{x}) e^{-i\omega t} + \vec{j}(\vec{x})^* e^{i\omega t}$$

In der Coulomb-Eichung erfüllt \vec{A} die Wellengleichung

$$\square \vec{A}(\vec{x}, t) = \frac{1}{c} \vec{j}^T(\vec{x}, t), \text{ also } \leftarrow \text{Taylorentw.!$$

$$\vec{A}(\vec{x}, t) = \frac{1}{c} \int d^3y \frac{\vec{j}^T(\vec{y}, t - |\vec{x} - \vec{y}|/c)}{4\pi |\vec{x} - \vec{y}|}$$

$$\approx \frac{1}{4\pi |\vec{x}|/c} \int d^3y \vec{j}^T(\vec{y}) e^{-i\omega(t - \frac{|\vec{x}|}{c})} e^{-i\frac{\omega}{c} \hat{x} \cdot \vec{y}} + \text{c.c.},$$

weit weg von der Stromdichte; ($\hat{x} = \frac{\vec{x}}{|\vec{x}|}$). Mit

$$\vec{k} := \frac{\omega}{c} \hat{x} \text{ folgt}$$

$$\vec{A}(\vec{x}, t) = \frac{e^{-i\omega(t - \frac{|\vec{x}|}{c})}}{4\pi |\vec{x}|/c} \vec{j}^T(\vec{k}) + \text{c.c.}, \quad (10.91)$$

wo $\hat{j}^T(\vec{k})$ die Fouriertransformierte des transversalen Stroms $\vec{j}^T(\vec{y}) = \vec{j}(\vec{y}) - [\vec{\nabla}(\Delta^{-1}\vec{\nabla}\cdot\vec{j})](\vec{y})$ ist. Im

Impulsraum findet man

$$\hat{j}^T(\vec{k}) = \frac{\vec{k} \wedge (\hat{j}(\vec{k}) \wedge \vec{k})}{|\vec{k}|^2} \quad (10.92)$$

Die Strahlungsfelder \vec{E}_s, \vec{B}_s in der Wellenzone

weit von der Quelle sind die Terme $O\left(\frac{1}{|\vec{x}|}\right)$ von

$\vec{E}^T = -\frac{1}{c} \dot{\vec{A}}, \vec{B} = \vec{\nabla} \wedge \vec{A}$. Da $|\vec{E}_s| = |\vec{B}_s|$, und

$\vec{E}_s \perp \vec{B}_s$ orthogonal zu \vec{x} , genügt es \vec{E}_s auszu-

rechnen. Man findet

$$\vec{E}_s = i\omega \frac{e^{-i\omega(t - \frac{|\vec{x}|}{c})}}{4\pi |\vec{x}| c^2} \cdot \frac{\vec{k} \wedge (\hat{j}(\vec{k}) \wedge \vec{k})}{|\vec{k}|^2} + c.c. \quad (10.93)$$

Die Komponente von \vec{E}_s in Richtung des Polarisation

vektors $\vec{e}_\lambda(\vec{k})$ ist daher

$$\vec{E}_s \cdot \vec{e}_\lambda(\vec{k}) = i\omega \frac{e^{-i\omega(t - \frac{|\vec{x}|}{c})}}{4\pi |\vec{x}| c^2} \vec{e}_\lambda(\vec{k}) \cdot \hat{j}(\vec{k}) + c.c.$$

Die zeitlich gemittelte, in das Raumwinkelement $d\Omega$

abgestrahlte Leistung ist

$$dP(\lambda) = 2 \cdot c \frac{\omega^2}{16\pi^2 |\vec{x}|^2 c^4} \left| \vec{\varepsilon}_\lambda(\vec{k}) \cdot \hat{j}(\vec{k}) \right|^2 |\vec{x}|^2 d\Omega,$$

wo λ die Polarisation ist, und daher

$$\frac{dP(\lambda)}{d\Omega} = \frac{\omega^2}{8\pi^2 c^3} \left| \vec{\varepsilon}_\lambda(\vec{k}) \cdot \hat{j}(\vec{k}) \right|^2 \quad (10.94)$$

Die quantenmechanische Formel (10.90) in 2. Ordnung

Störungstheorie gibt für $\frac{dP(\lambda)}{d\Omega}$:

$$\frac{dP(\lambda)}{d\Omega} = \hbar \omega \frac{dW^{(2)}(\lambda)}{d\Omega} = \frac{\omega^2}{8\pi^2 c^3} \frac{e^2}{m^2} |M|^2 \quad (10.95)$$

Der Vergleich der Formeln (10.95) und (10.94) gibt

mit (10.89):

$$\frac{\text{Klassische ED}}{\hat{j}(\vec{k})} \quad \longleftrightarrow \quad \frac{\text{QED}}{\langle \psi_f | \left(\sum_{j=1}^N e^{-ik \cdot x_j} \frac{e}{m} \vec{p}_j \right) | \psi_i \rangle}$$

10.5. Induzierte Emission.

In diesem Abschnitt nehmen wir an, im Anfangszustand sei das Strahlungsfeld bereits angeregt.

Zur Berechnung der Photonemissionsrate benützen

wir wieder die goldene Regel in 2. Ordnung Störungstheorie. Der Anfangszustand ist von der Form

$$\underline{\mathcal{F}}_i = \psi_i \otimes \varphi(n_{\vec{k}\lambda}), \quad (10.96)$$

wo ψ_i ein Einheitsvektor im N -Elektronen Hilbertraum und $\varphi = \varphi(n_{\vec{k}\lambda}) \in \mathcal{F}_\Lambda$ ein Einheitsvektor im

Fockraum der Photonenzustände ($n_{\vec{k}\lambda} = \#$ Photonen in der Feldmode (\vec{k}, λ)) sind. Der Endzustand hat die

Form

$$\underline{\mathcal{F}}_f = \psi_f \otimes \tilde{\varphi}(n_{\vec{k}\lambda} + 1), \quad (10.97)$$

wo ψ_f ein N -Elektronenzustand ist, und

$\tilde{\varphi}(n_{\vec{k}\lambda} + 1) \in \mathcal{F}_\Lambda$ sich von $\varphi(n_{\vec{k}\lambda})$ nur dadurch

unterscheidet, dass die Feldmode (\vec{k}, λ) nun

$(n_{\vec{k}\lambda} + 1)$ -fach angeregt ist.

Wie in (10.86) finden wir nun für $\frac{d\omega^{(2)}(\lambda)}{d\Omega}$:

$$\frac{d\omega^{(2)}(\lambda)}{d\Omega} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_f \otimes \tilde{\varphi}(n_{\vec{k}\lambda} + 1), H_I \psi_i \otimes \varphi(n_{\vec{k}\lambda}) \rangle \right| \\ \times V \frac{\hbar^2}{(2\pi)^3} \frac{1}{\hbar c} \Big|_{\omega = \frac{E_i - E_f}{\hbar}} \quad (10.98)$$

Das Matrixelement ist nach (10.89)

$$\langle \psi_f \otimes \tilde{\varphi}(n_{\vec{k}\lambda} + 1), H_I \psi_i \otimes \varphi(n_{\vec{k}\lambda}) \rangle \\ = - \frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\omega(\vec{k})}} \sqrt{n_{\vec{k}\lambda} + 1} M, \quad (10.99)$$

wo M wie in (10.89) ist. Daraus folgt, dass

$$\frac{d\omega^{(2)}(\lambda)}{d\Omega} = \frac{d\omega_{\text{spontan}}^{(2)}(\lambda)}{d\Omega} (n_{\vec{k}\lambda} + 1) \\ =: \frac{d\omega_{\text{induziert}}^{(2)}(\lambda)}{d\Omega} + \frac{d\omega_{\text{spontan}}^{(2)}(\lambda)}{d\Omega}. \quad (10.100)$$

Als Nächstes bringen wir die Besetzungszahl $n_{\vec{k}\lambda}$ mit der Intensität der auf das System einfallenden Strahlung mit Polarisation λ und Wellenvektor \vec{k} in Verbindung. Sei $I(\vec{k}, \lambda) d\omega d\Omega$ die Strahlungs-

energie pro Zeiteinheit (Leistung) und Flächeneinheit, die auf das Elektronensystem auftrifft, wo λ die Polarisation ist, die Frequenz im Intervall $[c/|\vec{k}|, c/|\vec{k}| + \omega]$ ist, und $\vec{k}/|\vec{k}|$ zum Raumwinkel element $d\Omega$ gehört

Die Zahl der Feldoszillatoren (oder Feldmoden) mit diesen Eigenschaften ist $V \frac{k^2}{(2\pi)^3} \frac{d\omega}{c} d\Omega$. Die zugehörige Photonenzahl pro Volumeneinheit ist daher

$$n_{\vec{k}\lambda} \frac{k^2}{(2\pi)^3} \frac{d\omega}{c} d\Omega, \text{ und daher}$$

$$I(\vec{k}, \lambda) d\omega d\Omega = c \hbar \omega n_{\vec{k}\lambda} \frac{k^2}{(2\pi)^3} \frac{d\omega}{c} d\Omega, \quad (10.101)$$

also

$$I(\vec{k}, \lambda) = \frac{\hbar \omega^3}{(2\pi)^3 c^2} n_{\vec{k}\lambda} \quad (10.102)$$

Mit (10.100) finden wir

$\frac{d\omega^{(2)}_{\text{induziert}}(\lambda)}{d\Omega} = \frac{d\omega^{(2)}_{\text{spontan}}(\lambda)}{d\Omega} \frac{(2\pi)^3 c^2}{\hbar \omega^3} I(\vec{k}, \lambda)$

10.6. Absorption von Strahlung.

Nun betrachten wir den zur Emission zeitumgekehrten Vorgang, in dem ein Photon absorbiert wird, und das N -Elektronensystem in einen angeregten Zustand übergeht. In diesem Prozess sind

$$\underline{\Psi}_i = \psi_f \otimes \varphi(n_{\vec{k}\lambda}), \quad (10.104)$$

$$\underline{\Psi}_f = \psi_i \otimes \tilde{\varphi}(n_{\vec{k}\lambda} - 1).$$

Der einfallende Lichtstrahl bestehe aus Photonen mit Wellenvektor \vec{k} so, dass $\frac{\vec{k}}{k} \in d\Omega$, und Polarisation λ . Die Zahl der Feldoszillatoren mit $\frac{\vec{k}}{k} \in d\Omega$ und Frequenz im Intervall $[\omega, \omega + d\omega]$, wo

$$\omega = \frac{E_i - E_f}{\hbar} \text{ ist, ist}$$

$$V \frac{\hbar^2}{(2\pi)^3} \frac{1}{\hbar c} d(\hbar\omega); \quad (10.105)$$

(immer wieder die gleiche Rayleigh-Jeans-Planck'sche

Formel). Nun benützen wir wieder die goldene Regel in 2. Ordnung und finden für die Übergangsrate

$$d w_{\text{abs.}}^{(2)}(\lambda) = \frac{2\pi}{\hbar} \left\langle \underbrace{\psi_i \otimes \tilde{\varphi}(n_{\vec{k}\lambda} - 1)}_{\psi_f}, \underbrace{H_I \psi_f \otimes \varphi(n_{\vec{k}\lambda})}_{\psi_i} \right\rangle \times V \frac{\hbar^2}{(2\pi)^3} \frac{1}{\hbar c} d\Omega \quad (10.106)$$

Das Matrixelement, $\langle \dots, \dots \rangle$, auf der R. S. von (10.106) ist

$$\begin{aligned} & \left\langle \psi_i \otimes \tilde{\varphi}(n_{\vec{k}\lambda} - 1), H_I \psi_f \otimes \varphi(n_{\vec{k}\lambda}) \right\rangle \\ &= -\frac{e}{m} \sqrt{\frac{\hbar}{2V\omega(\vec{k})}} \sqrt{n_{\vec{k}\lambda}} \bar{M}, \quad (10.107) \end{aligned}$$

wo M wie in (10.89) ist, ($\bar{M} = \text{c.c. von } M$).

Dies findet man wieder aus der Definition von H_I ,

Gl. (10.79), aus (10.21) und aus Gl. (10.35):

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

also

$$a_{\vec{k},\lambda} \varphi(n_{\vec{k}\lambda}) = \sqrt{n_{\vec{k}\lambda}} \tilde{\varphi}(n_{\vec{k}\lambda} - 1), \quad (10.108)$$

und $\|\varphi(n_{\vec{k}\lambda})\|_{\mathcal{H}} = 1$.

Aus (10.106) und (10.107) folgt durch Vergleich 174.
mit (10.90) und (10.100):

$$\boxed{\frac{dw_{\text{abs.}}^{(2)}(\lambda)}{d\Omega} = \frac{dw_{\text{spontan}}^{(2)}(\lambda)}{d\Omega} \stackrel{n \rightarrow k\lambda}{=} \frac{dw_{\text{induziert}}^{(2)}(\lambda)}{d\Omega}} \quad (10.109)$$

10.7. Einstein Koeffizienten und Planck'sches Gesetz.

Gln. (10.103) und (10.109) ergeben, zusammengefasst, das

$$\frac{dw_{\text{ind.}}^{(2)}(\psi_i \rightarrow \psi_f, \lambda)}{d\Omega} = \frac{dw_{\text{abs.}}^{(2)}(\psi_f \rightarrow \psi_i, \lambda)}{d\Omega} \quad (10.110)$$

$$= \frac{dw_{\text{sp.}}^{(2)}(\psi_i \rightarrow \psi_f, \lambda)}{d\Omega} \frac{(2\pi)^3 c^2}{\hbar \omega^3} I(\vec{k}, \lambda).$$

In einem schwarzen Körper ist die Strahlung isotrop
und unpolarisiert. Dann ist

$$I(\vec{k}, \lambda) = I(\omega) / \left(\sum_{\lambda=\pm} \int d\Omega \cdot 1 \right) = \frac{I(\omega)}{8\pi}, \quad (10.111)$$

wo $I(\omega)$ die gesamte Intensität der Strahlung mit

Kreisfrequenz $\omega = c|\vec{k}|$ ist. Durch Integration von (10.110) über alle Raumwinkel finden wir:

$$\omega \stackrel{i \rightarrow f}{\text{ind}} = \omega \stackrel{f \rightarrow i}{\text{abs.}} = \omega \stackrel{i \rightarrow f}{\text{sp.}} \frac{\pi^2 c^2}{\hbar \omega^3} I(\omega) \quad (10.112)$$

Die Einstein Koeffizienten sind wie folgt definiert:

$$A_{if} = \omega \stackrel{i \rightarrow f}{\text{sp.}}, \quad B_{if} = \omega \stackrel{i \rightarrow f}{\text{ind.}} \frac{c}{I(\omega)}, \quad \text{und}$$

$$B_{fi} = \omega \stackrel{f \rightarrow i}{\text{abs.}} \frac{c}{I(\omega)}; \quad (10.113)$$

dabei ist $\frac{I(\omega)}{c}$ die Energiedichte der e.m. Strahlung mit Kreisfrequenz ω , wie man sofort den Gln. (10.10) und (10.111) entnimmt. Aus (10.112) und (10.113) gewinnt man die Einstein'schen Beziehungen

$$\frac{B_{if}}{B_{fi}} = 1, \quad \frac{B_{if}}{A_{if}} = \frac{\pi^2 c^3}{\hbar \omega^3}, \quad (10.114)$$

(Einstein, 1917), die Dirac 1927 aus der nicht-relativistischen QED hergeleitet hat. Aus diesen Beziehungen kann man wieder die Planck'sche

Formel für die Hohlraumstrahlung gewinnen: Wir

nehmen an, die Wände des Hohlraums bestehen aus vielen identischen Atomen, die mit dem Strahlungsfeld im thermischen Gleichgewicht sind. Dann müssen pro Zeiteinheit gleich viele Übergänge $i \rightarrow f$ wie $f \rightarrow i$ stattfinden. Die Zahl der Atome im Zustand ψ_i sei N_i , diejenige der Atome im Zustand ψ_f sei N_f . Mit (10.112), (10.113) und (10.114) folgt daher

$$N_f B_{fi} \frac{I}{c} = N_i \left(A_{if} + B_{if} \frac{I}{c} \right), \quad (10.115)$$

also (mit (10.114)):

$$N_f \frac{I}{c} = N_i \left(\frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} + \frac{I}{c} \right). \quad (10.116)$$

Nach Boltzmann und Gibbs gilt im thermischen Gleichgewicht

$$\frac{N_f}{N_i} = \frac{e^{-E_f/kT}}{e^{-E_i/kT}} = e^{\hbar \omega/kT}, \quad (10.117)$$

da $E_i - E_f = \hbar \omega$. Gln. (10.116) und (10.117) geben:

$$e^{\hbar\omega/kT} = \frac{1 + \frac{\pi^2 c^2}{\hbar\omega^3} I(\omega, T)}{\frac{\pi^2 c^2}{\hbar\omega^3} I(\omega, T)},$$

oder

$$I(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^2} \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (10.118)$$

Die spektrale Energiedichte $\rho(\nu, T)$ ist durch

$$\rho(\nu, T) = \frac{1}{\kappa} I(\omega, T) \frac{d\omega}{d\nu} \quad \text{definiert. Für diese finden}$$

wir aus (10.118) das Planck'sche Gesetz

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\hbar\nu/kT} - 1} \quad (10.119)$$

10.8. Explizite Formeln für Emissions- und Absorptionsraten.

In allen unseren Formeln, (10.90), (10.99) und (10.107), erscheint die Amplitude

$$M = \left\langle \psi_f, \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}_j} \vec{e}_\lambda(\vec{k}) \cdot (\vec{p}_j + i\hbar\lambda \vec{S}_j) \psi_i \right\rangle, \quad (10.120)$$

(siehe (10.89)), die wir nun ausrechnen müssen.

Diese Rechnung wird zunächst näherungsweise durchgeführt.

(a) Dipolnäherung.

Strahlt ein Atom beim Übergang in ein tieferes Energieniveau ein Photon im optischen Gebiet ab, so gilt,

dass

$$\frac{\lambda}{2\pi} = \frac{1}{|\vec{k}|} \gg R_{\text{Atom}}, \quad (10.121)$$

wo λ die Wellenlänge des Photons und R_{Atom} der mittlere Atomradius bedeuten; ($\lambda \sim O(1000 \text{ \AA})$,

$R_{\text{Atom}} \sim 1 \text{ \AA}$). In diesem Regime kann im Matrixelement (10.120) $e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}_j}$ durch 1 ersetzt werden.

Weiter gilt dann, dass

$$|\vec{\epsilon}_\lambda(\vec{k}) \cdot \vec{p}_j| \sim \frac{\hbar}{R_{\text{Atom}}}, \quad |\vec{\epsilon}_\lambda(\vec{k}) \cdot (\vec{k} \wedge \vec{S}_j)| \sim \frac{\hbar}{\lambda},$$

so dass

$$\frac{|\vec{\epsilon} \cdot \vec{p}_j|}{|\vec{\epsilon} \cdot (\vec{k} \wedge \vec{S}_j)|} \sim \frac{\lambda}{2\pi R_{\text{Atom}}} \sim O(10^3).$$

Wir können also den Term $\propto i\vec{\epsilon} \cdot (\vec{k} \wedge \vec{S}_j)$ auf der R.S.

von (10.120) vernachlässigen. Dann erhalten wir

$$M \approx \vec{\epsilon}_\lambda(\vec{k}) \cdot \langle \psi_f, \vec{P} \psi_i \rangle, \quad \vec{P} = \sum_{j=1}^N \vec{p}_j, \quad (10.122)$$

und damit

$$\frac{d\omega_{\text{spontan}}^{(2)}(\lambda)}{d\Omega} \approx \frac{d\omega^{\text{Dipol}}}{d\Omega} = \frac{e^2 \omega}{8\pi^2 \hbar m^2 c^3} \times \left| \vec{\epsilon}_\lambda(\vec{k}) \cdot \langle \psi_f, \vec{P} \psi_i \rangle \right|^2 \quad (10.123)$$

Vernachlässigen wir im atomaren Hamiltonoperator,

$H_{\text{El.}}$, (siehe (10.77)), die Spin-Bahn WW, wie wir das

schon in Sekt. 10.3 getan haben, so finden wir aus

(10.77) mit Hilfe der kanonischen VR, dass

$$\frac{1}{m} \vec{P} = \frac{1}{i\hbar} [\vec{d}, H_{\text{El.}}], \quad \vec{d} = \sum_{j=1}^N \vec{x}_j. \quad (10.124)$$

Man nennt \vec{d} den Dipoloperator des Systems.

Daraus folgt, dass

$$\begin{aligned} \frac{1}{m} \langle \psi_f, \vec{P} \psi_i \rangle &= \frac{E_f - E_i}{i\hbar} \langle \psi_f, \vec{d} \psi_i \rangle \\ &= -i\omega \langle \psi_f, \vec{d} \psi_i \rangle. \end{aligned} \quad (10.125)$$

Daher

$$\frac{d\omega^{(E1)}(\lambda)}{d\Omega} = \frac{e^2 \omega^3}{8\pi^2 \hbar c^3} |\vec{\varepsilon}_\lambda(\vec{k}) \cdot \langle \psi_f, \vec{d} \psi_i \rangle|^2, \quad (10.126)$$

(E1: Elektrischer Dipolübergang).

Wir benützen eine komplexe Basis für den physika-

lischen Raum \mathbb{R}^3 : $\vec{e}_\pm := \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{e}_1 \mp i\vec{e}_2)$, \vec{e}_3 ;

$\vec{d} = (d_+, d_-, d_3)$, $d_\pm := \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (d_1 \pm id_2)$,

$\vec{\varepsilon} = (\varepsilon_+, \varepsilon_-, \varepsilon_3)$. Dann gilt, dass

$$\vec{\varepsilon}_\lambda \cdot \vec{d} = \sum_{m=\pm, 3} \overline{\varepsilon_{\lambda, m}} d_m.$$

Zur Bestimmung von $\langle \psi_f, \vec{d} \psi_i \rangle$ benützen wir das

Wigner-Eckart Theorem; (siehe Kap. 7, Sekt. 7.4).

$$\langle \psi_f^{J_f, M_f}, d_m \psi_i^{J_i, M_i} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2J_f + 1}} \langle J_i M_i 1 m | J_f M_f \rangle \times \langle \psi_f || \vec{d} || \psi_i \rangle, \quad (10.127)$$

wo J den totalen Drehimpuls und M den Eigenwert

von J_z bezeichnet; ($\psi^{J, M}$ bezeichnet einen Zustand

mit der Eigenschaft, dass

$$\vec{J}^2 \psi^{J, M} = J(J+1) \psi^{J, M}, \quad J_z \psi^{J, M} = M \psi^{J, M}.)$$

Aus (10.126) und (10.127) folgt, dass

$$\frac{d\omega^{(E1)}(\lambda)}{d\Omega} = \frac{e^2 \omega^3}{8\pi^2 \hbar c^3} \left| \langle \psi_f \| \vec{d} \| \psi_i \rangle \right|^2 \times$$

$$\times \frac{\left| \sum_{m=\pm,3} \epsilon_{\lambda}(\vec{k})_m (J_i M_i 1 m | J_f M_f) \right|^2}{2J_f + 1} \quad (10.128)$$

Diese Formel zeigt, dass die Winkelverteilung des abgestrahlten Lichtes allein durch die Clebsch-Gordan Koeffizienten, $(J_i M_i 1 m | J_f M_f)$, bestimmt wird. Sind die Atome im Anfangszustand im Mittel unpolarisiert (kein starkes äusseres Magnetfeld), so muss (10.128) über M_i gemittelt werden. Wird die Polarisation der Atome im Endzustand nicht beobachtet, so muss über M_f summiert werden. Die spontane Emissionsrate ist dann:

$$\overline{\frac{d\omega^{(E1)}}{d\Omega}} = \frac{1}{2J_i + 1} \sum_{M_i, M_f} \frac{d\omega^{(E1)}}{d\Omega}$$

$$= \frac{e^2 \omega^3}{24\pi^2 \hbar c^3} \frac{\left| \langle \psi_f \| \vec{d} \| \psi_i \rangle \right|^2}{2J_i + 1} \quad (10.129)$$

Dieser Ausdruck ist isotrop und unabhängig von der

Photonpolarisation λ . Die totale Emissionsrate ist also

$$\overline{\omega}^{(E1)} = 2 \cdot 4\pi \frac{e^2 \omega^3}{24\pi^2 \hbar c^3} \frac{|\langle \psi_f \| \vec{d} \| \psi_i \rangle|^2}{2J_i + 1}, \quad (10.130)$$

Aus den Clebsch-Gordan Koeffizienten erhalten wir die Auswahlregeln für Dipolstrahlung:

$$|J_f - J_i| = 0, 1; \quad L_f = L_i = 0 \text{ verboten.} \quad (10.131)$$

Da \vec{d} ungerade Parität hat, müssen die Paritäten von ψ_f und ψ_i verschieden sein.

Explizite Rechnungen für das Wasserstoffatom führen wir in den Übungen durch.

(b) Magnetische Dipol- und elektrische Quadrupolübergänge

Nehmen wir nun an, der eben besprochene elektrische Dipolübergang zwischen zwei Zuständen ψ_i und ψ_f sei auf Grund der Auswahlregeln verboten. Dann kann man in (10.120) (Formel für M) die ebenen Wellen $e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}_j}$ und den Term $\propto i\vec{\epsilon}_\lambda \cdot (\vec{k}_\perp \vec{S}_j)$ nicht mehr

vernachlässigen. Im Term $\propto i \vec{\epsilon}_\lambda \cdot (\vec{k} \wedge \vec{S}_j)$ ersetzen wir wieder $e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}_j}$ durch 1, aber in den Termen $\propto \vec{\epsilon}_\lambda \cdot \vec{p}_j$ benützen wir $e^{-i\vec{k} \cdot \vec{x}_j} \approx 1 - i\vec{k} \cdot \vec{x}_j$. Die "1" dürfen wir weg lassen, da wir angenommen haben, der elektrische Dipolübergang sei verboten. Dann finden wir

$$M \approx -i \left\langle \psi_f, \sum_{j=1}^N \left\{ (\vec{k} \cdot \vec{x}_j) (\vec{\epsilon}_\lambda \cdot \vec{p}_j) - \vec{\epsilon}_\lambda \cdot (\vec{k} \wedge \vec{S}_j) \right\} \psi_i \right\rangle, \quad (10.132)$$

($\vec{S}_j = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}_j$). Wir rechnen weiter für den Fall, dass $N=1$, (der allgemeine Fall ist nur notationally komplizierter).

Der Term $\propto (\vec{k} \cdot \vec{x}) (\vec{\epsilon}_\lambda \cdot \vec{p})$ wird wie folgt umgeschrieben:

$$k_i x_i \epsilon_l p_l = \frac{1}{2} k_i \epsilon_l \left\{ (x_i p_l + p_i x_l) + (x_i p_l - p_i x_l) \right\} \quad (10.133)$$

Offenbar ist

$$x_i p_l + p_i x_l = \frac{im}{\hbar} [H_{El.}, x_i x_l],$$

und daher

$$\begin{aligned} \langle \psi_f, (x_i p_l + p_i x_l) \psi_i \rangle &= \frac{im(E_f - E_i)}{\hbar} \langle \psi_f, x_i x_l \psi_i \rangle \\ &= -im\omega \langle \psi_f, x_i x_l \psi_i \rangle \quad (10.134) \end{aligned}$$

Da $\vec{k} \cdot \vec{\epsilon}_\lambda = 0$, dürfen wir bei der Kontraktion von (10.134) mit $k_i \epsilon_{il}$ die Spur $\propto |\vec{x}|^2 \frac{\delta_{il}}{3}$ abziehen. Ausserdem benützen wir, dass

$$\begin{aligned} \sum_{i,l} k_i \epsilon_{il} (x_i p_l - p_i x_l) &= \underset{\substack{\uparrow \\ \text{kanon. VR, } \vec{k} \cdot \vec{\epsilon}_\lambda = 0}}{k_i \epsilon_{il} (x_i p_l - x_l p_i)} \\ &= (\vec{k} \wedge \vec{\epsilon}_\lambda) \cdot (\vec{x} \wedge \vec{p}) = (\vec{k} \wedge \vec{\epsilon}_\lambda) \cdot \vec{L} = -\vec{\epsilon}_\lambda \cdot (\vec{k} \wedge \vec{L}) \end{aligned}$$

Damit erhalten wir aus (10.132), mit $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$,

$$\begin{aligned} M &\approx -\frac{m\omega}{2} k_i \epsilon_{il} \langle \psi_f, \{x_i x_l - \frac{1}{3} \delta_{il} |\vec{x}|^2\} \psi_i \rangle \\ &\quad + i \langle \psi_f, \vec{\epsilon}_\lambda \cdot (\vec{k} \wedge (\frac{1}{2} \vec{L} + \vec{S})) \psi_i \rangle \\ &= -\frac{m\omega^2}{2c} \hat{k}_i \epsilon_{il} \langle \psi_f, Q_{il} \psi_i \rangle \\ &\quad + \frac{i}{2} \langle \psi_f, \vec{\epsilon}_\lambda \cdot (\vec{k} \wedge (\vec{J} + \vec{S})) \psi_i \rangle, \quad (10.135) \end{aligned}$$

wo (Q_{il}) der Quadrupolmoment-Tensor ist, und $\hat{k} = \vec{k}/|\vec{k}| = c\vec{k}/\omega$.

Aus (10.135) finden wir für die Übergangsraten die folgenden Ausdrücke:

(i) Magnetischer Dipolübergang (2. Term) in 2. Ordnung:

$$\frac{d\omega^{(M1)}(\lambda)}{d\Omega} = \frac{\mu_0^2}{8\pi^2 \hbar c^3} \omega^3 \left| (\vec{\epsilon}_\lambda \wedge \hat{k}) \cdot \langle \psi_f, (\vec{J} + \vec{S}) \psi_i \rangle \right|^2, \quad (10.136)$$

wo $\mu_0 = \frac{e}{2mc}$ das magnetische Moment des Elektrons ist; (M1: Magnetischer Dipolübergang).

Die (10.130) entsprechende Formel ist:

$$\overline{\omega^{(M1)}} = \frac{\mu_0^2}{3\pi \hbar c^3} \omega^3 \frac{|\langle \psi_f || \vec{J} + \vec{S} || \psi_i \rangle|^2}{2J_i + 1} \quad (10.137)$$

Diese geht aus (10.130) durch die Substitution

$$e\vec{d} \rightarrow \mu_0(\vec{L} + 2\vec{S}) = \mu_0(\vec{J} + \vec{S})$$

hervor.

(ii) Elektrischer Quadrupolübergang in 2. Ordnung:

$$\frac{d\omega^{(E2)}(\lambda)}{d\Omega} = \frac{e^2 \omega^5}{32\pi^2 \hbar c^5} \left| \sum_{i,l=1}^3 \hat{k}_i \epsilon_l \langle \psi_f, Q_{il} \psi_i \rangle \right|^2 \quad (10.138)$$

(E2: Elektrischer Quadrupolübergang).

Wir werden die höheren Multipolübergänge nicht berechnen.

jedoch ihre Grössenordnung angeben: Sei a die mittlere Ausdehnung eines Atoms oder eines Kerns;

$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$ die Feinstrukturkonstante, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$

die Länge des Wellenvektors der emittierten Strahlung.

Dann ist

$$\overline{\omega(E_j)} \sim \alpha \omega (ka)^{2j} \quad (10.139)$$

Die R.S. hat die Dimension sec^{-1} , wie es sich für eine Übergangsrate = Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit gebührt.

Die Energien der äusseren Elektronen eines Atoms sind von der Grössenordnung $E \sim \frac{me^4}{\hbar^2} = \alpha^2 mc^2$. Die

Wellenlänge der emittierten Strahlung hat also die

$$\text{Grössenordnung } \lambda \sim \frac{\hbar c}{E} \sim \frac{\hbar c}{\alpha^2 mc^2} = \frac{\hbar^2}{\alpha me^2}.$$

Der Atomdurchmesser ist ungefähr $a \sim \frac{\hbar^2}{me^2}$;

(Unschärferelation und Virialsatz!). Deshalb gilt

für Atomspektren (im optischen Bereich) die Ungleichung

$$ka \sim \frac{a}{\lambda} \sim \alpha \approx \frac{1}{137} \ll 1.$$

187.
(10.140)

Weiter gilt auch

$$\frac{v_{el.}}{c} \sim \alpha.$$

Das Dipolmoment eines Atoms ist $d \sim ea \sim \frac{\hbar^2}{me}$

Das magnetische Moment des Elektrons ist $\mu_0 = \frac{e}{2mc}$

Also gilt

$$\frac{\hbar \mu_0}{d} \sim \frac{e^2}{\hbar c} = \alpha$$

Daher sind M_j -Übergänge ungefähr $\alpha^2 \sim 10^{-4}$ mal kleiner als E_j -Übergänge. Es gilt

$$\frac{\overline{\omega^{(E_{j+1})}}}{\overline{\omega^{(M_j)}}} \sim (ka)^2 \left(\frac{d}{\hbar \mu_0} \right)^2 \sim \frac{\hbar^2 a^2}{\alpha^2} \sim \left(\frac{\hbar \omega}{E} \right)^2$$

Wir sehen, dass für $\hbar \omega \ll E$ (Übergänge zwischen Feinstrukturniveaux eines einzigen Terms) der M_j -Übergang über den E_{j+1} -Übergang dominiert, was interessant ist, wenn der E_j -Übergang durch eine Auswahlregel verboten ist.

Nun müsste eigentlich die Theorie für die Streuung von Licht an Atomen folgen. Aber dazu reicht unsere Zeit nicht.