

Vorlesungsnotizen zu

Quantentheorie für Fortgeschrittene

D. Bauer

27. Januar 2014

Prof. Dr. Dieter Bauer
AG Quantentheorie und
Vielteilchensysteme
Institut für Physik
Universität Rostock
18051 Rostock
Germany

dieter.bauer@uni-rostock.de
www.physik.uni-rostock.de/qtmps

Literatur

Der in dieser Vorlesung behandelte Stoff wird in vielen Lehrbüchern der Quantentheorie, Atomphysik, Vielteilchentheorie oder Feldtheorie abgehandelt. Ob einem der jeweilige Stil zusagt oder nicht, ist weitgehend Geschmacksache. Deshalb hier nur einige Werke, die ich öfter mal in die Hand nehme und auch zur Vorlesungsvorbereitung und für dieses Skript nutze:

Allgemein

- R. Shankar, Principles of Quantum Mechanics (Springer)
- L.E. Ballentine, Quantum Mechanics — A Modern Development (World Scientific)
- F. Schwabl, Quantum Mechanics und Advanced Quantum Mechanics (Springer)
- K. Gottfried & T.-M. Yan, Quantum Mechanics: Fundamentals (Springer)
- Claude Cohen-Tannoudji et al., Quantum Mechanics Vol. 1 & 2 (Wiley)
- E. Fick, Einführung in die Grundlagen der Quantentheorie (Aula)

Spezieller

- H.A. Bethe & R. Jackiw, Intermediate Quantum Mechanics (Addison-Wesley)
- B.H. Bransden & C.J. Joachain, Physics of Atoms and Molecules (Prentice Hall)
- H. Friedrich, Theoretical Atomic Physics (Springer)
- J.D. Bjorken & S.D. Drell, Relativistische Quantenmechanik (BI Wissenschaftsverlag)
- F. Mandl & G. Shaw, Quantenfeldtheorie (Aula)

Klassiker, historisch wertvoll, vergnüglich

- The Feynman Lectures in Physics Vol. III
- L.D. Landau & E.M. Lifshitz, Vol. 3: Quantum Mechanics
- P.A.M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics (Oxford University Press)
- David Bohm, Quantum Theory (Dover)
- W. Pauli, Wave Mechanics (Dover)
- J. Schwinger, Quantum Mechanics (Springer)

Inhaltsverzeichnis

1	Näherungsmethoden	1
1.1	Quasiklassische Näherung	1
1.1.1	Tunnelraten	5
1.1.2	Gebundene Zustände	6
1.2	Variationsmethode	13
1.3	Zeitabhängige Störungstheorie	16
1.3.1	FERMIS “Goldene Regel”	22
1.3.2	DYSON-Reihe und S -Matrix	23
2	Streuung	27
2.1	BORNsche Näherung	33
2.1.1	Rotationssymmetrisches Streupotential	37
2.2	GREEN-Funktionsmethode	40
2.2.1	Gültigkeit der ersten BORNschen Näherung	44
2.3	Partialwellenzerlegung	45
2.3.1	Beispiel: Streuung an harten Kugeln	49
2.3.2	Inelastische Streuung	52
2.4	Zweiteilchenstreuung	54
2.4.1	Streuung identischer Teilchen	56
3	Mehrelektronenatome	59
3.1	(Wiederholung einiger) Grundlagen	59
3.2	Helium-Atom	64
3.2.1	Antisymmetrisierung	66
3.2.2	Störungstheoretische Behandlung der Elektronenabstoßung	68
3.2.3	Variationsansatz	71
3.3	HARTREE- und HARTREE-FOCK-Methode	74
3.3.1	HARTREE-Näherung	75
3.3.2	Rechnen mit SLATER-Determinanten	80
3.3.3	HARTREE-FOCK	85
3.4	THOMAS-FERMI-Methode	96
3.5	Dichtefunktionaltheorie	101
3.5.1	HOHENBERG-KOHN-Theorem	102

3.5.2	KOHN-SHAM-Methode	108
3.6	Aufbau von Vielelektronenatomen	113
3.7	Jenseits des Zentralfelds und Spineffekte	116
3.7.1	LS -Kopplung: Feinstruktur	122
3.7.2	jj -Kopplung	124
4	Allg. Beschreibung von Vielteilchensystemen	127
4.1	Raum variabler Teilchenzahl	128
4.2	Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren	129
4.3	Vertauschungsrelationen	131
4.4	Transformationsverhalten	132
4.5	Entwicklung von Operatoren	133
4.5.1	Summe von Einteilchenoperatoren	135
4.5.2	Besetzungszahloperator \hat{n}_k	138
4.5.3	Bewegungsgleichungen	140
4.5.4	Wechselwirkungsoperatoren	142
4.5.5	Beispiel: HEISENBERG-Austauschoperator	143
4.6	HARTREE-FOCK in zweiter Quantisierung	147
4.7	Quasiteilchen	149
4.7.1	Beispiel: Defektelektronen	149
4.8	Bosonen	162
4.8.1	Besetzungszahldarstellung	166
4.8.2	Vertauschungsrelation und Besetzungszahloperator	167
4.8.3	Weitere Anmerkungen	168
5	Relativistische Wellengleichungen	171
5.1	DIRAC-Gleichung	175
5.1.1	Kovariante Schreibweise	180
5.1.2	Nichtrelativistischer Grenzfall: PAULI-Gleichung	182
5.1.3	Spin-Bahn-Kopplung und DARWIN-Term	188
5.1.4	LORENTZ-Kovarianz der DIRAC-Gleichung	192
5.1.5	Geradlinig, gleichförmige Bewegung	203
5.1.6	KLEIN-Paradox	206
6	Einführung in die Feldtheorie	215
6.1	LAGRANGE Feldtheorie	216
6.2	Feldquantisierung	219
6.3	Symmetrien und Erhaltungssätze	220
6.3.1	NOETHER-Theorem	221
6.4	Quantisierung des KLEIN-GORDON-Feldes	229
6.4.1	Normalordnung	233
6.4.2	Komplexes KLEIN-GORDON-Feld	235
6.4.3	Kovariante Vertauschungsrelationen	237

6.4.4	Mesonen-Propagator	242
6.5	Quantisierung des DIRAC-Feldes	247
6.5.1	Fermionen-Propagator	253
6.5.2	Zusammenhang zwischen Spin und Statistik	256
6.6	Elektromagnetische Wechselwirkung	259
6.6.1	Kovariante Theorie der Photonen	261
6.6.2	Quantisierung des freien elektromagnetischen Feldes	264
6.6.3	Photonen-Propagator	269

Kapitel 1

Näherungsmethoden

- Quantenmechanisches Eigenwertproblem

$$E|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle, \quad \hat{H} = \underbrace{\hat{T}}_{\text{kin. Energie}} + \underbrace{\hat{V}}_{\text{pot. Energie}} \quad (1.1)$$

in den meisten Fällen nicht exakt lösbar. Also: Numerik oder ...

- Näherungsmethoden: Störungstheorie, Variationsverfahren, quasiklassische Näherung, ...

1.1 Quasiklassische Näherung

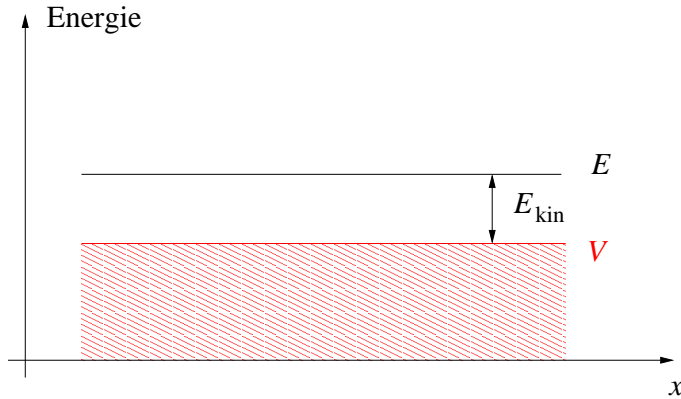
Quasiklassische (semi-klassische) Näherung: WENTZEL-KRAMERS-BRILLOUIN Methode (WKB)

- Nicht-relativistisch, bei konstantem Potential

$$E_{\text{kin}} = E - V = \frac{p^2}{2m}, \quad (1.2)$$

also

$$p = \pm\sqrt{2m(E - V)}. \quad (1.3)$$



- Lösung der stationären SCHRÖDINGER-Gleichung in Ortsdarstellung, $\langle x|\psi\rangle = \psi(x)$

$$(E - V)\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) \quad (1.4)$$

lautet

$$\psi(x) = \psi(0) e^{\pm ipx/\hbar}, \quad (1.5)$$

also nach rechts bzw. links laufende Welle.

- Zusammenhang mit Wellenzahl (-vektor) und Wellenlänge:

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}, \quad p = \hbar k = \hbar \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{h}{\lambda}, \quad (1.6)$$

also

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.7)$$

(DE BROGLIE-Wellenlänge).

- Man sieht: für $p \neq 0$ würde für $\hbar \rightarrow 0$ die Wellenlänge des Teilchens $\lambda \rightarrow 0$ gehen, also punktförmig sein. Daher die Idee der quasiklassischen Näherung: entwickle in \hbar (s.u.).
- Idee: Wenn V sich langsam verändert, wird sich auch λ langsam verändern, und $\psi(x)$ verhält sich lokal wie ebene Welle,

$$\lambda(x) = \frac{h}{p(x)} = \frac{h}{\sqrt{2m[E - V(x)]}}, \quad (1.8)$$

$$\psi(x) = \psi(x_0) e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x') dx'}. \quad (1.9)$$

- “Langsam veränderliche Wellenlänge” bedeutet

$$\left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1. \quad (1.10)$$

- Formalere Herleitung:

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \right\} \psi(x) = 0, \quad (1.11)$$

$$\left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{\hbar^2} p^2(x) \right\} \psi(x) = 0, \quad (1.12)$$

Man beachte: $p(x)$ ist hier kein Operator, sondern einfach eine c -Zahl-Funktion¹ von x .

Ansatz:

$$\psi(x) = e^{i\phi(x)/\hbar} \quad (1.13)$$

Hier ist

$$\phi(x) = \underbrace{\phi_r(x)}_{\text{reell}} + i \underbrace{\phi_i(x)}_{\text{reell}} \quad (1.14)$$

komplex, sodass

$$\psi(x) = e^{-\phi_i/\hbar} e^{i\phi_r/\hbar} = \underbrace{|\psi(x)|}_{\text{reell}} e^{i\phi_r/\hbar}. \quad (1.15)$$

Einsetzen von (1.13) in (1.12) (Argument x unterdrückt):

$$\Rightarrow i\hbar\phi'' - (\phi')^2 + p^2 = 0. \quad (1.16)$$

- Entwicklung in \hbar (s.o.)

$$\phi = \phi_0 + \hbar\phi_1 + \hbar^2\phi_2 + \dots \quad (1.17)$$

Einsetzen in (1.16)

$$i\hbar\phi_0'' - (\phi_0')^2 - 2\hbar\phi_0'\phi_1' + p^2 + \mathcal{O}(\hbar^2) = 0. \quad (1.18)$$

¹Diese Bezeichnung geht auf DIRAC zurück. “ c numbers” steht für “classical numbers”, im Unterschied zu “quantum numbers” (“ q numbers”, Operatoren).

- Also in Ordnung \hbar^0

$$-(\phi'_0)^2 + p^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \phi'_0 = \pm p \quad \Rightarrow \quad \phi_0(x) = \pm \int^x p(x') dx' \quad (1.19)$$

sodass in der Tat

$$\psi(x) \simeq \psi(x_0) e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x') dx'}, \quad (1.20)$$

wie oben angenommen.

- Nächste Ordnung \hbar

$$i\phi''_0 = 2\phi'_1\phi'_0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\phi''_0}{\phi'_0} = -2i\phi'_1, \quad (1.21)$$

$$\Rightarrow \quad \ln \phi'_0 = -2i\phi_1 + C \quad \Rightarrow \quad \phi_1 = -\frac{1}{2i} \ln \phi'_0 + \underbrace{\frac{C}{2i}}_{\tilde{C}} \quad (1.22)$$

oder

$$\phi_1 = i \ln(\phi'_0)^{1/2} + \tilde{C}, \quad (1.23)$$

sodass, eingesetzt in (1.13),

$$\psi(x) = \underbrace{A}_{e^{C/2\hbar}} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x') dx'} e^{-\ln p^{1/2}} = \frac{A}{p^{1/2}(x)} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x') dx'} \quad (1.24)$$

oder

$$\psi(x) = \psi(x_0) \left[\frac{p(x_0)}{p(x)} \right]^{1/2} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^x p(x') dx'} \quad (1.25)$$

(WKB-Wellenfunktion).

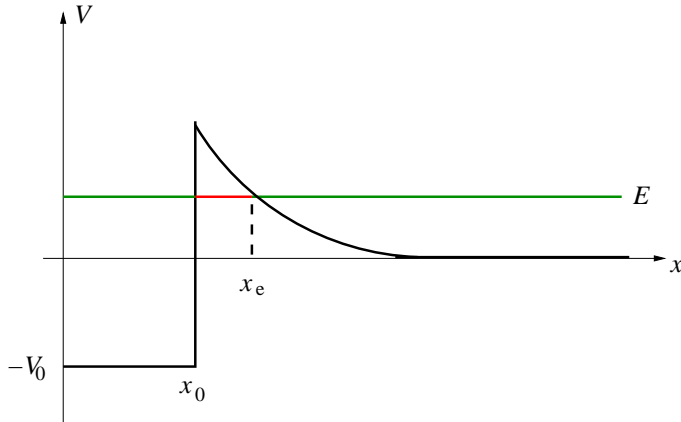
- Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(x)|^2$, wie klassisch erwartet, $\sim 1/p(x)$.
- Wir haben bei der Herleitung der WKB-Wellenfunktion implizit angenommen, dass

$$|(\phi'_0)|^2 \gg \hbar |\phi''_0| \quad \Rightarrow \quad \hbar \left| \frac{d}{dx} \frac{1}{\phi'_0} \right| \ll 1 \quad (1.26)$$

$$\Rightarrow \left| \frac{d}{dx} \frac{\hbar}{p(x)} \right| = \frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1, \quad (1.27)$$

wie oben in (1.10) vorausgesetzt.

1.1.1 Tunnelraten



- “Im Tunnel” ist $p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]}$ imaginär,

$$p(x) = i \underbrace{\sqrt{2m[V(x) - E]}}_{\text{reell zwischen } x_0 \text{ und } x_e}. \quad (1.28)$$

- Die WKB-Wellenfunktion (1.25) lautet daher in niedrigster Ordnung am Ort x_e

$$\psi(x_e) = \psi(x_0) e^{\frac{i}{\hbar} \int_{x_0}^{x_e} i \sqrt{2m[V(x') - E]} dx'} = \psi(x_0) e^{-\gamma/2} \quad (1.29)$$

mit

$$\gamma = \frac{2}{\hbar} \int_{x_0}^{x_e} \sqrt{2m[V(x') - E]} dx', \quad (1.30)$$

d.h. wegen

$$|\psi(x_e)|^2 \sim e^{-\gamma} \quad (1.31)$$

exponentiell abfallende Wahrscheinlichkeitsdichte “im Tunnel”.

- γ wächst mit zu tunnelnder Distanz und Höhe der zu durchtunnelnder Barriere $V - E$.
- Klassische Abschätzung der Lebensdauer: Geschwindigkeit im oben abgebildeten Potential für $x < x_0$:

$$v = \frac{\sqrt{2m(E + V_0)}}{m}. \quad (1.32)$$

Teilchen trifft von links auf die Barriere mit der Frequenz

$$f = \frac{v}{2x_0}. \quad (1.33)$$

Bei jedem Auftreffen hat es größenordnungsmäßig die Wahrscheinlichkeit $e^{-\gamma}$ herauszutunneln.

- Die Wahrscheinlichkeit, pro Zeiteinheit zu entkommen (Rate) lautet also

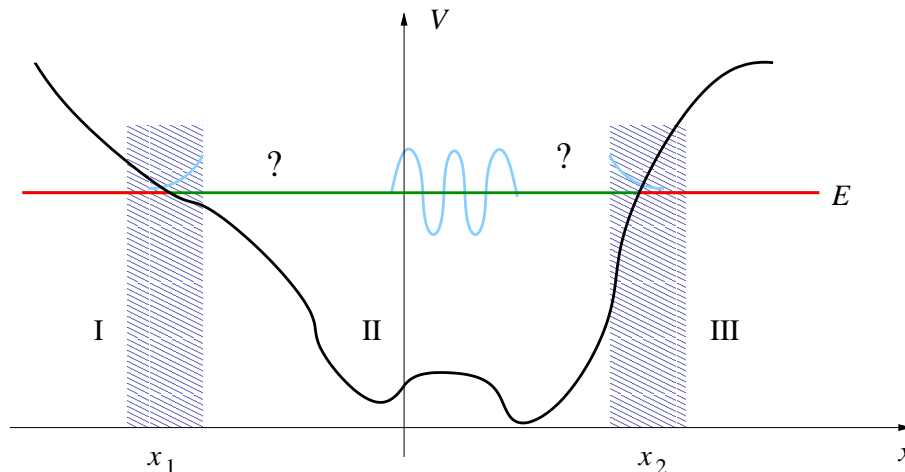
$$R = \frac{\sqrt{2m(E + V_0)}}{2mx_0} e^{-\gamma} = \frac{\sqrt{E + V_0}}{\sqrt{2m} x_0} e^{-\gamma}, \quad (1.34)$$

und die mittlere Lebensdauer ist

$$\tau = \frac{1}{R}. \quad (1.35)$$

- Beispiele für Tunnelprozesse: α -Zerfall (\rightarrow Übung), Feldemission, Rastertunnelmikroskopie, Tunnelionisation, Halbleiterelektronik, ... Klassische, elektromagnetische Felder tunneln auch in “optisch überdichte” Raumbereiche hinein (“Skineffekt”). Tunneln ist also ein Wellenphänomen. Da in der Quantentheorie Teilchen mit Wellen- oder Feldgleichungen beschrieben werden, ist das Auftreten von Tunneln also (im Nachhinein) nicht überraschend.

1.1.2 Gebundene Zustände



- Klassische Umkehrpunkte bei x_1 und x_2 .

- Im klassisch erlaubten Bereich² II oszilliert die Wellenfunktion und wir können sie reell wählen,

$$\psi_{\text{II}}(x) = \frac{A}{\sqrt{p(x)}} \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int^x p(x') dx' + B \right]. \quad (1.36)$$

- $p(x)$ verschwindet an den Umkehrpunkten, sodass mit (1.7) $\lambda \rightarrow \infty$. Dann ist aber die Grundannahme, dass $V(x)$ sich “langsam” verändern soll (“seichtes Potential”), nicht erfüllt.
- Idee: löse SCHRÖDINGER-Gl. in den schraffierten Bereichen um x_1 und x_2 , in dem dort das Potential bis zum linearen Term entwickelt wird,

$$V(x) \simeq V(x_i) + V'(x_i)(x - x_i) = E + V'(x_i)(x - x_i), \quad i = 1, 2. \quad (1.37)$$

- Bei x_1 lautet die SCHRÖDINGER-Gl. also

$$E\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + E - \underbrace{|V'(x_1)|}_{<0} (x - x_1) \right] \psi \quad (1.38)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = -\frac{2m|V'(x_1)|}{\hbar^2} (x - x_1) \psi. \quad (1.39)$$

Mit

$$y = x - x_1, \quad c^2 = \frac{2m|V'(x_1)|}{\hbar^2} \quad (1.40)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial y^2} \psi = -c^2 y \psi. \quad (1.41)$$

- Die Lösungen der DGL (1.41) sind die AIRY-Funktionen, d.h. Linearkombinationen von

$$\psi_{\pm}(y) = y^{1/2} J_{\pm 1/3} \left(\frac{2c}{3} y^{3/2} \right), \quad (1.42)$$

wobei $J_n(z)$ die BESSEL-Funktionen n -ter Ordnung darstellt.

- Für große Argumente müssen sich die Lösungen der Art (1.42) an die Lösungen der Form (1.36) anknüpfen lassen. Betrachte daher

$$\frac{2c}{3} y^{3/2} = \left(\frac{y}{\ell_0} \right)^{3/2} \gg 1, \quad \ell_0 = \left(\frac{3}{2c} \right)^{2/3} \quad (1.43)$$

also

$$y \gg \ell_0. \quad (1.44)$$

²D.h. dort wo $V < E$.

- Aufgrund der Eigenschaften der BESSEL-Funktionen gilt für große Argumente

$$y^{1/2} J_{\pm 1/3} \left(\frac{2c}{3} y^{3/2} \right) \simeq y^{1/4} \cos \left(\frac{2c}{3} y^{3/2} \mp \frac{\pi}{6} - \frac{\pi}{4} \right). \quad (1.45)$$

- Man beachte, dass

$$\frac{2c}{3} y^{3/2} = \frac{1}{\hbar} \int_0^y dy' \sqrt{2m|V'(x_1)|y'} =: w(y), \quad (1.46)$$

also das Integral, das auch in (1.36) (allerdings nicht entwickelt) auftaucht.

- Man sieht: im klassisch verbotenen Bereich $y < 0$ wird $y^{3/2}$ imaginär. Man weicht daher in die komplexe Ebene aus und schreibt mit $z = r e^{i\phi}$

$$w(z) = \frac{2c}{3} r^{3/2} e^{i3\phi/2} =: b(r) e^{i3\phi/2}. \quad (1.47)$$

Durch Ausweichen in die komplexe Ebene versucht man das Problem der Divergenzen an klassischen Umkehrpunkten zu “umschiffen”.

- Wie sieht die Linearkombination aus?

$$\begin{aligned} \psi(y) = r^{1/4} e^{i\phi/4} & \left[\tilde{a} \cos \left(b(r) e^{i3\phi/2} - \frac{\pi}{6} - \frac{\pi}{4} \right) \right. \\ & \left. + \tilde{b} \cos \left(b(r) e^{i3\phi/2} + \frac{\pi}{6} - \frac{\pi}{4} \right) \right]. \end{aligned} \quad (1.48)$$

Man wird nun versuchen, die Wellenfunktion im klassisch verbotenen Bereich exponentiell abklingen zu lassen, d.h. die divergierenden Anteile in der Linearkombination müssen mit der richtigen Wahl von \tilde{a} und \tilde{b} zum Verschwinden gebracht werden.

- Problem: diese Funktion ist nicht eindeutig (“not single-valued”) in der komplexen Zahlenebene, denn für $\phi = 0$ haben wir

$$\begin{aligned} \psi(y) = r^{1/4} & \left[\tilde{a} \cos \left(b(r) - \frac{\pi}{6} - \frac{\pi}{4} \right) \right. \\ & \left. + \tilde{b} \cos \left(b(r) + \frac{\pi}{6} - \frac{\pi}{4} \right) \right], \end{aligned} \quad (1.49)$$

hingegen für $\phi = 2\pi$

$$\begin{aligned} \psi(y) = r^{1/4} i & \left[\tilde{a} \cos \left(b(r) + \frac{\pi}{6} + \frac{\pi}{4} \right) \right. \\ & \left. + \tilde{b} \cos \left(b(r) - \frac{\pi}{6} + \frac{\pi}{4} \right) \right]. \end{aligned} \quad (1.50)$$

Daher sind detailliertere Untersuchungen nötig, die im Rahmen dieser Vorlesung zu weit führen würden.³

³Mehr dazu z.B. in Gottfried und Yan, *Quantum Mechanics: Fundamentals*, (Springer, Berlin Heidelberg, 2004).

- Es stellt sich heraus, dass die Konstante B in (1.36) durch Anschluss bei x_1 (also klassisch erlaubter Bereich rechts) $-\pi/4$ zu setzen ist. Wenn wir wissen, dass im klassisch verbotenen Bereich

$$\psi_{\text{I}}(x) = \frac{\tilde{A}}{\sqrt{|p(x)|}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x |p(x')| dx'} \quad (1.51)$$

gilt, dann ist der Anschluss im klassisch erlaubten Bereich

$$\psi_{\text{II}}(x) = \frac{2\tilde{A}}{\sqrt{p(x)}} \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p(x') dx' - \frac{\pi}{4} \right]. \quad (1.52)$$

- Diese Anschlussbedingung gilt offensichtlich nicht direkt bei $x = x_1$, denn wir haben ja die asymptotische Entwicklung der BESSEL-Funktion verwendet. Wir kennen also die Wellenfunktion “weit weg” von x_1 im rechten, klassisch erlaubten und im linken, klassisch verbotenen Bereich. Häufig ist die Kenntnis der exakten Wellenfunktion bei $x = x_1$ gar nicht nötig. Falls doch, muss man an die “volle” BESSEL-Funktion anschließen.
- Hätten wir das Ganze bei x_2 gemacht (also klassisch erlaubter Bereich links):

$$\psi_{\text{III}}(x) = \frac{\tilde{B}}{\sqrt{|p(x)|}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x |p(x')| dx'} \quad (1.53)$$

und

$$\psi_{\text{II}}(x) = \frac{2\tilde{B}}{\sqrt{p(x)}} \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right] \quad (1.54)$$

$$= \frac{2\tilde{B}}{\sqrt{p(x)}} \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_x^{x_2} p(x') dx' - \frac{\pi}{4} \right]. \quad (1.55)$$

- Damit (1.52) und (1.54) gleich sind, muss

$$|\tilde{A}| = |\tilde{B}| \quad (1.56)$$

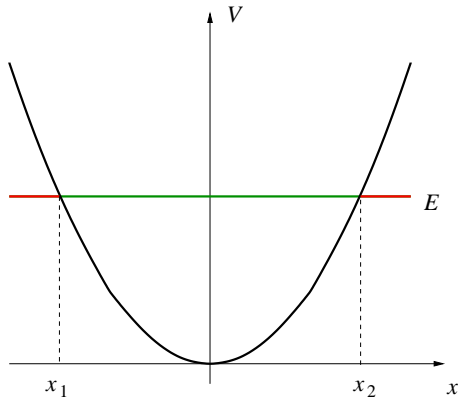
gelten, und die Phasendifferenz darf nur ein Vielfaches von π sein, also

$$\underbrace{\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^x p dx' - \frac{\pi}{4} - \left(\frac{1}{\hbar} \int_{x_2}^x p dx' + \frac{\pi}{4} \right)}_{\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} p(x) dx - \pi/2 = \frac{1}{2\hbar} \oint p(x) dx - \pi/2} = n\pi, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\hbar} \oint p(x) dx = n + \frac{1}{2}. \quad (1.57)$$

Für gerade n ist $\tilde{A} = \tilde{B}$, für ungerade $\tilde{A} = -\tilde{B}$.

- Gleichung (1.57) stellt eine Quantisierungsbedingung dar; nur bestimmte Bahnen sind möglich \rightarrow Quantisierung der Energie.
- Beispiel: Was kommt für den harmonischen Oszillator heraus?



$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2, \quad V(x_1) = V(x_2) = E \quad (1.58)$$

$$x_2 = \left(\frac{2E}{m\omega^2} \right)^{1/2}, \quad x_1 = -x_2. \quad (1.59)$$

Also

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \oint p dx &= \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m \left(E - \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right)} dx \quad (1.60) \\ &= 2 \int_0^{x_2} \sqrt{2mE - m^2 \omega^2 x^2} dx. \end{aligned}$$

Substitution

$$u = m\omega x, \quad du = m\omega dx, \quad a^2 = 2mE \quad (1.61)$$

liefert

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \oint p dx &= 2 \int_0^a \sqrt{a^2 - u^2} \frac{du}{m\omega} & (1.62) \\ &= \frac{1}{m\omega} \left(u\sqrt{a^2 - u^2} + a^2 \arcsin \frac{u}{a} \right)_0^a = \frac{a^2}{m\omega} \frac{\pi}{2} = \frac{E}{\omega} \pi \\ &= \left(n + \frac{1}{2} \right) \pi \hbar, \end{aligned}$$

also

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega. \quad (1.63)$$

Wie wir wissen, ist dies sogar das exakte quantenmechanische Resultat.

- Der harmonische Oszillator ist ein Sonderfall. Üblicherweise werden die semi-klassischen Energieeigenwerte und Wellenfunktionen mit wachsendem n “besser” (d.h. sie stimmen mit wachsendem n immer besser mit dem exakten Ergebnis überein). Dies ist komplementär zur normalen, zeitunabhängigen Störungstheorie, die üblicherweise mit wachsendem n weniger genau wird, da das Potential bei hohen Anregungen nicht mehr gut genähert wird (z.B. Molekülpotential durch harmonischen Oszillator).
- Man kann sich leicht davon überzeugen, dass die WKB-Wellenfunktion die richtige Anzahl Knoten hat (“Knotenregel”).
- Verschwindet die Wellenfunktion an den Umkehrpunkten (wie beim unendlich hohen Kastenpotential), dann gilt die SOMMERFELDSche Quantisierungsbedingung [anstatt von (1.57)]

$$\Rightarrow \frac{1}{h} \oint p(x) dx = n + 1. \quad (1.64)$$

1 statt 1/2, denn “vollständige” halbe Wellenlängen müssen in das Potential passen, wohingegen bei endlich hohen Wänden die

Wellenfunktion noch etwas in den klassisch verbotenen Bereich hineintunnelt.

Die obige Herleitung funktioniert in diesem Fall nicht, da man V nicht um $x_{1,2}$ entwickeln kann.

- Für den Fall einer radialen Wellenfunktion in einem dreidimensionalen Problem, wo

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{u(r)}{r} Y_{\ell m}(\Omega), \quad u(0) = 0 \quad (1.65)$$

gilt [Ω steht hier als Abkürzung für den Raumwinkel (θ, φ)], hat die semi-klassische, radiale Wellenfunktion die Form

$$u(r) \sim \frac{1}{\sqrt{p(r)}} \sin \left[\frac{1}{\hbar} \int_0^r p(r') dr' \right]. \quad (1.66)$$

$u(0) = 0$ entspricht einem unendlich hohem Potential bei $r_1 = 0$. Der Umkehrpunkt bei r_2 sei bei endlichem Potential. Dann hat man ein “Zwischending” aus (1.57) und (1.64),

$$\Rightarrow \frac{1}{\hbar} \oint p(r) dr = n + \frac{3}{4}. \quad (1.67)$$

Achtung! Gilt nur für “reguläre” Potentiale, für die $\lim_{r \rightarrow 0} rV(r) = 0$, also nicht für COULOMB-Potentiale.

- Anmerkung: Es gibt einen Zusammenhang zwischen semi-klassischen Näherungen und FEYNMANSchen Pfadintegralen. Sapp gesprochen: exakte FEYNMANSche Pfadintegrale berücksichtigen *alle* Wege eines Teilchens (z.B. auch solche, die nicht energieerhaltend sind), semi-klassische Näherungen nur solche nahe bei der klassischen Dynamik.⁴
- Erweiterungen von WKB auf zeitabhängige Phänomene sind möglich. WKB analytisch im Höherdimensionalen zu betreiben

⁴Die wahrscheinlichsten Wege ermittelt man formal durch die Methode der stationären Phase, die uns schon in der Statistischen Physik begegnet ist.

ist schwierig, es sei denn, die SCHRÖDINGER-Gl. separiert geeignet (z.B. in eine 1D radiale Gleichung und einen analytisch lösbaren Winkelanteil, wie etwa bei sphärisch symmetrischen Bindungspotentialen).

1.2 Variationsmethode

- Betrachte Hamiltonian \hat{H} und beliebigen Zustand $|\psi\rangle$ und bilde Erwartungswert

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle. \quad (1.68)$$

- Verwende vollständige Eigenbasis $\{|n\rangle\}$ von \hat{H} ,

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \sum_n \langle\psi|n\rangle \underbrace{\langle n|\hat{H}|n\rangle}_{E_n} \langle n|\psi\rangle = \sum_n \langle\psi|n\rangle E_n \langle n|\psi\rangle. \quad (1.69)$$

- Da

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots, \quad (1.70)$$

mit E_0 dem Grundzustand, gilt

$$\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle \geq E_0 \sum_n \langle\psi|n\rangle \langle n|\psi\rangle = E_0 \langle\psi|\psi\rangle \quad (1.71)$$

und somit

$$E_0 \leq \frac{\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} =: E[\psi] \quad (1.72)$$

oder auch

$$E_0 = \min E[\psi] \quad (1.73)$$

(RAYLEIGH-RITZ Variationsprinzip).

- $E[\psi]$ ist ein Funktional (Input: Zustand, Output: reelle Zahl).
- In der Praxis kann man nicht alle Zustände durchprobieren. Idee: parametrisiere einige gut konstruierte Ansatzfunktionen mit $\alpha, \beta, \gamma, \dots$. Dann minimiere

$$E(\alpha, \beta, \gamma, \dots) = \frac{\langle\psi(\alpha, \beta, \gamma, \dots)|\hat{H}|\psi(\alpha, \beta, \gamma, \dots)\rangle}{\langle\psi(\alpha, \beta, \gamma, \dots)|\psi(\alpha, \beta, \gamma, \dots)\rangle}. \quad (1.74)$$

Das liefert $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, \dots$, und $E(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, \dots)$ ist eine Näherung für E_0 .

- Beispiel: Suche Grundzustand für

$$V(x) = \lambda x^4, \quad (1.75)$$

wobei λ ein konstanter Vorfaktor sei.

- Wir nutzen alles aus, was wir wissen: Grundzustand hat gerade Parität und Maximum bei $x = 0$, keine Knoten.
- Versuche simple, einparametrische Testfunktion

$$\psi(x) = e^{-\alpha x^2/2} \quad (1.76)$$

α bestimmt Breite dieser GAUSS-Funktion.

- Wir haben auszurechnen:

$$E(\alpha) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \lambda x^4 \right) e^{-\alpha x^2/2} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx}. \quad (1.77)$$

- Das Ergebnis dieser elementaren Rechnung lautet

$$E(\alpha) = \underbrace{\frac{\hbar^2 \alpha}{4m}}_{\text{kommt aus kin. Energie}} + \underbrace{\frac{3\lambda}{4\alpha^2}}_{\text{kommt aus pot. Energie}}. \quad (1.78)$$

- Man sieht: für kleine α (breite GAUSS-Funktion) wird Beitrag der kin. Energie klein, Beitrag aus pot. Energie groß. Für große α (schmale GAUSS-Funktion) wird Beitrag der kin. Energie groß, Beitrag aus pot. Energie klein. Optimum irgendwo dazwischen.
- Energieminimierung:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \alpha} \right|_{\alpha_0} = 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha_0 = \left(\frac{6m\lambda}{\hbar^2} \right)^{1/3} \quad (1.79)$$

und nach Einsetzen in (1.78)

$$E(\alpha_0) = \frac{3}{8} \left(\frac{6\hbar^4 \lambda}{m^2} \right)^{1/3}. \quad (1.80)$$

- Da überall $V \geq 0$ könne wir die wahre Grundzustandsenergie einschränken auf

$$0 \leq E_0 \leq E(\alpha_0). \quad (1.81)$$

- Anmerkung: Wollten wir den ersten angeregten Zustand wissen, könnten wir eine ungerade Testfunktion ansetzen.
- Woher wissen wir, wie weit wir noch vom wahren Wert entfernt sind? In der Praxis bleibt nur, den Parameterraum zu verändern/zu vergrößern und zu prüfen, ob sich der Energiewert noch signifikant absenkt.
- Wenn wir wissen, welcher wahre Energieeigenwert am dichtesten bei $E[\psi]$ liegt, dann kann man den Fehler abschätzen (\rightarrow Übung).
- Energiewerte üblicherweise “besser” als die zugehörigen Wellenfunktionen. Betrachte dazu

$$|\psi\rangle = \underbrace{|E_0\rangle}_{\text{exakter Grundzustand}} + \underbrace{|\delta\psi\rangle}_{\text{Fehler}}. \quad (1.82)$$

$$|\delta\psi\rangle = \underbrace{|\delta\psi_{\parallel}\rangle}_{\text{parallel zu } |E_0\rangle} + \underbrace{|\delta\psi_{\perp}\rangle}_{\text{senkrecht zu } |E_0\rangle} = \alpha |E_0\rangle + |\delta\psi_{\perp}\rangle. \quad (1.83)$$

- Einsetzen in $E[\psi]$ liefert

$$\begin{aligned} E[\psi] &= \frac{[\langle E_0|(1 + \alpha^*) + \langle \delta\psi_{\perp}|] \hat{H} [(1 + \alpha) |E_0\rangle + |\delta\psi_{\perp}\rangle]}{[\langle E_0|(1 + \alpha^*) + \langle \delta\psi_{\perp}|] [(1 + \alpha) |E_0\rangle + |\delta\psi_{\perp}\rangle]} \\ &= \frac{|1 + \alpha|^2 E_0 + \langle \delta\psi_{\perp} | \hat{H} | \delta\psi_{\perp} \rangle}{|1 + \alpha|^2 + \langle \delta\psi_{\perp} | \delta\psi_{\perp} \rangle}, \end{aligned} \quad (1.84)$$

denn Terme der Art $\langle E_0 | \hat{H} | \delta\psi_{\perp} \rangle = E_0 \langle E_0 | \delta\psi_{\perp} \rangle = 0$ verschwinden. Somit folgt

$$E[\psi] = E_0 + \mathcal{O}[(\delta\psi_{\perp})^2], \quad (1.85)$$

d.h. Fehler in der Energie nur quadratisch in $\delta\psi_{\perp}$, in der Wellenfunktion jedoch linear.

- Rechnung gilt auch für andere Eigenzustände,

$$|\psi_n\rangle = |E_n\rangle + |\delta\psi_n\rangle \quad \Rightarrow \quad E[\psi_n] = E_n + \mathcal{O}[(\delta\psi_{n\perp})^2], \quad (1.86)$$

d.h. alle Eigenzustände sind “stationäre Punkte” von $E[\psi]$: in erster Ordnung ändert sich $E[\psi]$ nicht, wenn man in erster Ordnung ψ ändert,

$$\left. \frac{\delta E}{\delta\psi} \right|_{\psi_n} = 0. \quad (1.87)$$

- Die Variationsmethode wird im Laufe der Vorlesung noch öfters auftreten, z.B. in Zusammenhang mit HARTREE-FOCK- und Dichtefunktionaltheorie. Man erinnere sich auch an die Herleitung der EULER-LAGRANGE-Bewegungsgleichungen in der Mechanik. Dort wurde die Variation der Wirkung nullgesetzt (HAMILTONSches Prinzip der kleinsten Wirkung). Dieses Prinzip wird uns in der Feldtheorie wieder begegnen. In der Statistischen Physik haben wir den statistischen Operator mittels Variation der Entropie hergeleitet.

1.3 Zeitabhängige Störungstheorie

- Bisher haben wir nur stationäre Hamiltonians und die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung betrachtet.
- Nun betrachten wir explizit zeitabhängige Störungen $\hat{W}(t)$, die für Zeiten $t > 0$ wirken dürfen, also Hamiltonians der Form

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{W}(t), \quad \hat{W}(t \leq 0) = 0. \quad (1.88)$$

- Die Lösungen der ungestörten, zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung, also die Eigenzustände $|\phi_n\rangle$ und die Eigenenergien \mathcal{E}_n , seien bekannt,

$$\hat{H}_0 |\phi_n\rangle = \mathcal{E}_n |\phi_n\rangle. \quad (1.89)$$

- Der volle, zeitabhängige Zustand erfüllt die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung

$$i\hbar\partial_t |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle. \quad (1.90)$$

- Die ungestörten Zustände (inkl. Kontinuumszustände, falls vorhanden) bilden eine vollständige Basis, in welcher der volle Zustand $|\psi(t)\rangle$ entwickelt werden kann,

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |\phi_n\rangle e^{-i\varepsilon_n t/\hbar}. \quad (1.91)$$

- Der Faktor $e^{-i\varepsilon_n t/\hbar}$ alleine beschreibt die Zeitentwicklung ohne Störung und ist bereits “absepariert”.
- Zur Zeit $t = 0$ sei das System in einem ungestörten Zustand,

$$|\psi(0)\rangle = |\phi_i\rangle \quad \Rightarrow \quad c_n(0) = \delta_{ni}. \quad (1.92)$$

- Die Wahrscheinlichkeit, das System zu einer späteren Zeit $t > 0$ im Eigenzustand $|\phi_f\rangle$ von \hat{H}_0 anzutreffen, ist

$$w_{i \rightarrow f}(t) = |c_f(t)|^2. \quad (1.93)$$

- Einsetzen der Entwicklung (1.91) in die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung und Multiplikation von links mit $\langle\phi_m|$ liefert einen gewöhnlichen Satz von Differentialgleichungen erster Ordnung für die Koeffizienten $\{c_n\}$,

$$i\hbar \frac{dc_m}{dt} = \sum_n W_{mn}(t) c_n(t) e^{i(\varepsilon_m - \varepsilon_n)t/\hbar}, \quad W_{mn}(t) = \langle\phi_m|\hat{W}(t)|\phi_n\rangle. \quad (1.94)$$

- Dies kann man formal in einen Satz Integralgleichungen überführen,

$$c_m(t) = c_m(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \sum_n W_{mn}(t') e^{i(\varepsilon_m - \varepsilon_n)t'/\hbar} c_n(t'). \quad (1.95)$$

- Integralgleichungen kann man versuchen, *iterativ* zu lösen, sofern alle W_{mn} “klein auf der relevanten Energieskala”⁵ sind.
- In nullter Ordnung hat man $c_m(t) = c_m(0)$, d.h. die Störung bewirkt in nullter Ordnung nichts. Diese Näherung ist offenbar zu grob.
- In erster Ordnung folgt mit

$$\hbar\omega_{mn} = \mathcal{E}_m - \mathcal{E}_n \quad (1.96)$$

$$c_m(t) = c_m(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \sum_n W_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'} c_n(0). \quad (1.97)$$

- In zweiter Ordnung gilt

$$c_m(t) = c_m(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \sum_n W_{mn}(t') e^{i\omega_{mn}t'} \times \left(c_n(0) + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t'} dt'' \sum_u W_{nu}(t'') e^{i\omega_{nu}t''} c_u(0) \right). \quad (1.98)$$

- Falls der interessierende Endzustand anfangs nicht besetzt war, $c_f(0) = 0$ und $c_i = 1$, liefert die erste Ordnung (1.97)

$$c_f(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' W_{fi}(t') e^{i\omega_{fi}t'}. \quad (1.99)$$

- Wir nehmen nun an, die Störung kann in der Form

$$\hat{W}(t) = \hat{V} \sin \omega t \quad \text{oder} \quad \hat{W}(t) = \hat{V} \cos \omega t \quad (1.100)$$

geschrieben werden, wobei $\hat{V} = 0$ für $t < 0$ sei.

- Im sin-Fall folgt

$$W_{fi}(t) = V_{fi} \sin \omega t = \frac{V_{fi}}{2i} (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}), \quad V_{fi} = \langle \phi_f | \hat{V} | \phi_i \rangle \quad (1.101)$$

⁵Was dies bedeutet, wird weiter unten klar.

sodass

$$c_f^{\sin}(t) = \frac{V_{\text{fi}}}{2i\hbar} \left(\frac{1 - e^{i(\omega_{\text{fi}}+\omega)t}}{\omega_{\text{fi}} + \omega} - \frac{1 - e^{i(\omega_{\text{fi}}-\omega)t}}{\omega_{\text{fi}} - \omega} \right), \quad (1.102)$$

und

$$w_{i \rightarrow f}^{\sin}(t) = \frac{|V_{\text{fi}}|^2}{4\hbar^2} \left| \underbrace{\frac{1 - e^{i(\omega_{\text{fi}}+\omega)t}}{\omega_{\text{fi}} + \omega}}_{A_+(t)} - \underbrace{\frac{1 - e^{i(\omega_{\text{fi}}-\omega)t}}{\omega_{\text{fi}} - \omega}}_{A_-(t)} \right|^2. \quad (1.103)$$

- Im cos-Fall findet man analog

$$w_{i \rightarrow f}^{\cos}(t) = \frac{|V_{\text{fi}}|^2}{4\hbar^2} |A_+(t) + A_-(t)|^2. \quad (1.104)$$

- Dies lässt sich zusammenfassen in

$$w_{i \rightarrow f}^{\sin, \cos}(t) = \frac{|V_{\text{fi}}|^2}{4\hbar^2} |A_+(t) \mp A_-(t)|^2, \quad (1.105)$$

wobei das obere Vorzeichen für den sin-Fall steht, und

$$A_{\pm}(t) = \frac{1 - e^{i(\omega_{\text{fi}} \pm \omega)t}}{\omega_{\text{fi}} \pm \omega} = -i e^{i(\omega_{\text{fi}} \pm \omega)t/2} \frac{\sin[(\omega_{\text{fi}} \pm \omega)t/2]}{(\omega_{\text{fi}} \pm \omega)/2}. \quad (1.106)$$

- Der Fall einer konstanten Störung folgt für $\omega = 0$ im cos-Fall,

$$w_{i \rightarrow f}^{\text{const}}(t) = \frac{|V_{\text{fi}}|^2}{\hbar^2 \omega_{\text{fi}}^2} |1 - e^{i\omega_{\text{fi}}t}|^2 = \frac{|V_{\text{fi}}|^2}{\hbar^2} F(t, \omega_{\text{fi}}), \quad (1.107)$$

wobei

$$F(t, \omega_{\text{fi}}) = \left(\frac{\sin(\omega_{\text{fi}}t/2)}{\omega_{\text{fi}}/2} \right)^2. \quad (1.108)$$

- Die Ergebnisse für den sin- und cos-Fall vereinfachen sich weiter, wenn wir annehmen, dass z.B. $\omega, \omega_{\text{fi}} > 0$. Außerdem sei

$$t \gg \omega^{-1}, \quad (1.109)$$

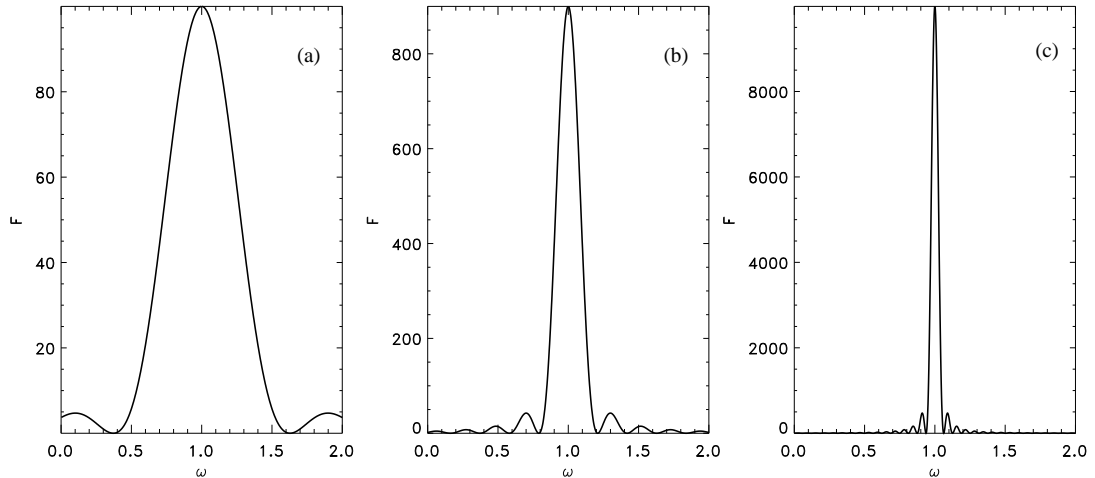
d.h. wir interessieren uns nicht für das transiente Verhalten des Systems, sondern “schauen” erst hin, wenn das System vielen, vielen Schwingungen ausgesetzt war.

Dann dominiert der *resonante Term* A_- , und der *anti-resonante Term* A_+ kann vernachlässigt werden. Dies ist die sog. *rotating wave approximation* (RWA). Es bleibt

$$w_{i \rightarrow f}^{\text{RWA}}(t) = \frac{|V_{fi}|^2}{4\hbar^2} F(t, \omega_{fi} - \omega), \quad (1.110)$$

mit F gemäß (1.108).

- Die folgende Abbildung illustriert für $\omega_{fi} = 1$ und die Zeiten (a) $t = 10$, (b) $t = 30$, (c) $t = 100$ die Funktion $F(t, \omega_{fi} - \omega)$. Das Maximum t^2 tritt bei $\omega = \omega_{fi}$ auf, der zentrale Peak ist $\Delta\omega = 4\pi/t$ breit. In einer Messung bedeutet dies, dass wir die Energie des Übergangs $\hbar\omega_{fi}$ nicht genauer als $\Delta\omega$ angeben können (“Energie-Zeit-Unschärfe”). Man beachte, dass diese Art der Unschärfe vollkommen anderer Natur ist als die Unschärfe bzgl. zu nicht-kommutierenden Operatoren gehörenden Observablen.



- Wann gilt nun erste Ordnung zeitabhängige Störungstheorie? Einerseits darf t nicht zu groß werden, denn an der Resonanz gilt

$$w_{i \rightarrow f}^{\text{res}}(t) = \frac{|V_{fi}|^2}{4\hbar^2} t^2, \quad (1.111)$$

und $w_{i \rightarrow f}^{\text{res}}(t)$ muss als Wahrscheinlichkeit $\ll 1$ bleiben, damit wir noch von “Störung” reden können,

$$\frac{|V_{fi}|^2}{4\hbar^2} t^2 \ll 1 \quad \Rightarrow \quad t \ll \frac{\hbar}{|V_{fi}|}. \quad (1.112)$$

- Andererseits benötigen wir für die Gültigkeit der RWA

$$t \gg \frac{1}{|\omega_{fi}|} \simeq \frac{1}{\omega}, \quad (1.113)$$

sodass zusammengefasst

$$\frac{1}{|\omega_{fi}|} \ll t \ll \frac{\hbar}{|V_{fi}|} \quad \Rightarrow \quad |\hbar\omega_{fi}| \gg |V_{fi}| \quad (1.114)$$

folgt.

- Dies bestätigt die oben bereits angenommene Voraussetzung, dass die Matrixelemente W_{mn} “klein auf der relevanten Energieskala” sein sollen. Die relevante Energieskala ist, nicht überraschend, $|\hbar\omega_{fi}|$.
- Eine Messapparatur spreche auf alle Zustände an, die im Unterraum D_f liegen. Differenziert dieser Unterraum nicht alle Quantenzahlen α (z.B. ℓ , m , Wellenvektor \mathbf{k} oder Energie \mathcal{E} etc.), so muss man über den entsprechenden Unterraum $\alpha \in D_f$ integrieren (bzw. summieren),

$$w_{i \rightarrow f}(t) = \text{Sp}_{D_f} |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| = \int_{\alpha \in D_f} d\alpha |\langle \alpha | \psi(t) \rangle|^2. \quad (1.115)$$

- Nehmen wir z.B. die Energie \mathcal{E} als eine der den Endzustand beschreibenden Quantenzahlen und fassen den “Rest” in β zusammen, so gilt

$$d\alpha = \rho(\beta, \mathcal{E}) d\beta d\mathcal{E}, \quad (1.116)$$

wobei $\rho(\beta, \mathcal{E})$ die *Zustandsdichte* ist, und

$$w_{i \rightarrow f}(t) = \int_{(\beta, \mathcal{E}) \in D_f} d\beta d\mathcal{E} \rho(\beta, \mathcal{E}) |\langle \beta, \mathcal{E} | \psi(t) \rangle|^2. \quad (1.117)$$

- Im Fall der konstanten Störung $\omega = 0$ folgt

$$w_{i \rightarrow f}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_{(\beta, \mathcal{E}) \in D_f} d\beta d\mathcal{E} \rho(\beta, \mathcal{E}) \left| \langle \beta, \mathcal{E} | \hat{V} | \phi_i \rangle \right|^2 F(t, \mathcal{E}/\hbar - \mathcal{E}_i/\hbar). \quad (1.118)$$

- Wie man an den Plots sieht, ist F für ausreichend große t nur über einem sehr engen Energiebereich wesentlich von Null verschieden. Unter der Annahme, dass sich $\rho(\beta, \mathcal{E}) \left| \langle \beta, \mathcal{E} | \hat{V} | \phi_i \rangle \right|^2$ innerhalb dieses schmalen Energiefensters kaum verändert, kann das Integral in (1.118) ausgeführt werden. Mit

$$\lim_{t \rightarrow \infty} F(t, \mathcal{E}/\hbar - \mathcal{E}_i/\hbar) = \pi t \delta[(\mathcal{E} - \mathcal{E}_i)/(2\hbar)] = 2\pi\hbar t \delta(\mathcal{E} - \mathcal{E}_i). \quad (1.119)$$

folgt für $\mathcal{E}_i \in D_f$

$$w_{i \rightarrow f}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} t \int_{\beta \in D_f} d\beta \left| \langle \beta, \mathcal{E}_f = \mathcal{E}_i | \hat{V} | \phi_i \rangle \right|^2 \rho(\beta, \mathcal{E}_f = \mathcal{E}_i) \quad (1.120)$$

(und 0 sonst).

1.3.1 FERMIS “Goldene Regel”

- Die *Übergangsrate* ist definiert als

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{dw_{i \rightarrow f}}{dt}. \quad (1.121)$$

- Für die konstante Störung bekommen wir unter der Annahme, dass es keine weiteren Quantenzahlen β gibt, die wir ausintegrieren müssen,

$$\Gamma_{i \rightarrow f}^{\text{const.}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \mathcal{E}_f = \mathcal{E}_i | \hat{V} | \phi_i \rangle \right|^2 \rho(\mathcal{E}_f = \mathcal{E}_i). \quad (1.122)$$

- Für den Fall sin- und cos-artiger Störung erhält man

$$\Gamma_{i \rightarrow f}^{\text{sin,cos}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \mathcal{E}_f = \mathcal{E}_i + \hbar\omega | \hat{V} | \phi_i \rangle \right|^2 \rho(\mathcal{E}_f = \mathcal{E}_i + \hbar\omega). \quad (1.123)$$

- Die Gleichungen (1.122) und (1.123) sind Beispiele für FERMIS “Goldene Regel”. Sie beschreibt die Übergangsrate in erster Ordnung zeitabhängiger Störungstheorie. Die Struktur ist dabei immer dieselbe: Übergangsmatrixelementbetrag quadriert mal Zustandsdichte.
- Im Falle eines monochromatischen, elektromagnetischen Feldes mit Amplitude \mathbf{E} ist \hat{V} proportional zu $\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}$, sodass

$$\left| \langle \mathcal{E}_f = \mathcal{E}_i + \hbar\omega | \hat{V} | \phi_i \rangle \right|^2 \sim |\mathbf{E}|^2 \sim I, \quad (1.124)$$

d.h. die Rate ist proportional zur Laserintensität I .

- Die Rate (1.123) beschreibt *Einphotonenabsorption* ins Kontinuum, also *Einphotonenionisation*, *Photoeffekt* (NOBELpreis 1921 an EINSTEIN).
- Wie können wir analog in erster Ordnung zeitabhängiger Störungstheorie *stimulierte Emission* beschreiben (\rightarrow Übung)?
- Man beachte: hier tauchen Quanten $\hbar\omega$ (d.h. *Photonen*) auf, ohne dass wir das elektromagnetische Feld quantisiert hätten.
- Welche Art Prozesse könnten wir in zweiter Ordnung zeitabhängiger Störungstheorie beschreiben?
- *Spontane Emission* findet mit einem ein klassisches elektromagnetisches Feld beschreibenden Störoperator $\sim E$ nicht statt, da mit $E \rightarrow 0$ die Störung verschwindet. Warum gibt es trotzdem *spontane Emission*?

1.3.2 DYSON-Reihe und S -Matrix

- Der Zustand $|\psi(t)\rangle$ entwickelt sich gemäß (1.90) in der Form

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t') |\psi(t')\rangle, \quad (1.125)$$

wenn der *Zeitentwicklungsoperator* \hat{U} selbst die SCHRÖDINGER-Gleichung erfüllt,

$$i\hbar\partial_t \hat{U}(t, t') = \hat{H}(t) \hat{U}(t, t'). \quad (1.126)$$

- Formale Lösungen sind

$$\hat{U}(t, t') = \hat{U}_0(t, t') - \frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t dt'' \hat{U}(t, t'') \hat{W}(t'') \hat{U}_0(t'', t') \quad (1.127)$$

$$= \hat{U}_0(t, t') - \frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t dt'' \hat{U}_0(t, t'') \hat{W}(t'') \hat{U}(t'', t') \quad (1.128)$$

mit \hat{U}_0 als zum Hamiltonian \hat{H}_0 gehörenden Zeitentwicklungsoperator, $i\hbar\partial_t\hat{U}_0(t, t') = \hat{H}_0\hat{U}_0(t, t')$. Gleichungen (1.127) und (1.128) sind, wie (1.95), Integralgleichungen, weil der gesuchte Operator \hat{U} auch rechts unter dem Integral steht.

- Iteration liefert

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t') &= \hat{U}_0(t, t') + \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \int_{t'}^t dt'' \hat{U}_0(t, t'') \hat{W}(t'') \hat{U}_0(t'', t') \\ &+ \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t'}^t dt'' \int_{t'}^{t''} dt''' \hat{U}_0(t, t'') \hat{W}(t'') \hat{U}_0(t'', t''') \hat{W}(t''') \hat{U}_0(t''', t') + \dots \end{aligned} \quad (1.129)$$

Sei \hat{W}_{IP} der Störoperator im *Wechselwirkungsbild* (engl. *interaction picture*),

$$\hat{W}_{\text{IP}}(t, t') = \hat{U}_0^\dagger(t, t') \hat{W}(t) \hat{U}_0(t, t') = \hat{U}_0(t', t) \hat{W}(t) \hat{U}_0(t, t'). \quad (1.130)$$

- Mittels

$$\hat{U}_0(t'', t''') = \hat{U}_0(t'', t') \hat{U}_0(t', t''') \quad (1.131)$$

und Multiplikation von (1.129) von links mit $\hat{U}_0(t', t)$ erhält man

$$\hat{U}_0(t', t) \hat{U}(t, t') = 1 + \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \int_{t'}^t dt'' \hat{W}_{\text{IP}}(t'') + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t'}^t dt'' \int_{t'}^{t''} dt''' \hat{W}_{\text{IP}}(t'') \hat{W}_{\text{IP}}(t''') + \dots$$

Hier haben wir das zweite Zeitargument in \hat{W}_{IP} jeweils unterdrückt, denn es ist überall die Anfangszeit t' , also $\hat{W}_{\text{IP}}(t'') = \hat{W}_{\text{IP}}(t'', t')$ und $\hat{W}_{\text{IP}}(t''') = \hat{W}_{\text{IP}}(t''', t')$.

- Wir dehnen nun die Integrationsgrenzen mittels Stufenfunktionen aus und bekommen

$$\hat{U}_0(t', t) \hat{U}(t, t') = 1 + \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \int_{t'}^t dt'' \hat{W}_{\text{IP}}(t'')$$

$$\begin{aligned}
& + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t'}^t dt'' \int_{t'}^t dt''' \theta(t'' - t''') \hat{W}_{\text{IP}}(t'') \hat{W}_{\text{IP}}(t''') + \dots \\
= & 1 + \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \int_{t'}^t dt'' \hat{W}_{\text{IP}}(t'') \\
& + \frac{(-i/\hbar)^2}{2} \int_{t'}^t dt'' \int_{t'}^t dt''' \left\{ \theta(t'' - t''') \hat{W}_{\text{IP}}(t'') \hat{W}_{\text{IP}}(t''') \right. \\
& \qquad \qquad \qquad \left. + \theta(t''' - t'') \hat{W}_{\text{IP}}(t''') \hat{W}_{\text{IP}}(t'') \right\} + \dots \\
= & \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i/\hbar)^n}{n!} \int_{t'}^t dt_1 \dots \int_{t'}^t dt_n \hat{T} \left\{ \hat{W}_{\text{IP}}(t_1) \dots \hat{W}_{\text{IP}}(t_n) \right\}.
\end{aligned}$$

- In der letzten Zeile haben wir den *Zeitordnungsoperator* \hat{T} eingeführt.
- Entwicklungen in Integralen über zeitgeordnete Produkte des Störoperators heißen *DYSON-Reihen*.
- Wegen der Ähnlichkeit zur Exponentialentwicklung schreibt man den letzten Ausdruck gerne als

$$\hat{U}_0(t', t) \hat{U}(t, t') = \hat{T} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t dt'' \hat{W}_{\text{IP}}(t'')}. \quad (1.132)$$

- Wie vereinfacht sich dieser Ausdruck, wenn alle $\hat{W}_{\text{IP}}(t_n)$ miteinander kommutieren?
- Warum ist eine Entwicklung von $\hat{U}_0(t', t) \hat{U}(t, t')$ gerade das, was wir benötigen, um ein Übergangsmatrixelement zu berechnen?
- Wir nehmen an, die Störung verschwinde für $t \rightarrow \pm\infty$. Bei $t \rightarrow -\infty$ werde das System präpariert. Bei $t \rightarrow +\infty$ finde die Messung statt. Anfangs *und* Endzustand werden bzgl. $t \rightarrow -\infty$ definiert,

$$|i\rangle = |\psi_i(-\infty)\rangle, \quad |f\rangle = |\psi_f(-\infty)\rangle. \quad (1.133)$$

- Die Übergangswahrscheinlichkeit vom Anfangs- zum Endzustand ist zum Zeitpunkt der Messung bei $t \rightarrow +\infty$

$$w_{i \rightarrow f} = |M_{if}|^2 \quad (1.134)$$

mit

$$\begin{aligned}
 M_{\text{if}} &= \langle \psi_{\text{f}}(\infty) | \hat{U}(\infty, -\infty) | \psi_{\text{i}}(-\infty) \rangle \\
 &= \langle \psi_{\text{f}}(-\infty) | \hat{U}_0^\dagger(\infty, -\infty) \hat{U}(\infty, -\infty) | \psi_{\text{i}}(-\infty) \rangle \\
 &= \langle \text{f} | \hat{U}_0(-\infty, \infty) \hat{U}(\infty, -\infty) | \text{i} \rangle \\
 &=: \langle \text{f} | \hat{S} | \text{i} \rangle = S_{\text{fi}}.
 \end{aligned} \tag{1.135}$$

- S_{fi} ist die sog. *S-Matrix (Streumatrix)*. Sie ist durch (1.132) für $t' \rightarrow -\infty$ und $t \rightarrow \infty$ gegeben, also

$$S_{\text{fi}} = \hat{T} \exp \left\{ -\frac{\text{i}}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \hat{W}_{\text{IP}}(t) \right\}. \tag{1.136}$$

Kapitel 2

Streuung

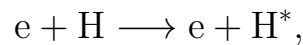
- Struktur der Materie wird erforscht, indem man Teilchen (Elektronen, Protonen, Neutronen, Photonen, ...) aneinander streut.
- Beispiel “Sehen”: Licht streut an Objekt und trifft auf unser Auge (Detektor).
- Historisch: RUTHERFORD schoss mit α -Teilchen auf Goldfolie und fand heraus, dass der Atomkern sehr klein und lokalisiert sein muss, da vereinzelt starke Ablenkungen (bis zu 180° Rückstreuung) auftraten. Eine “ausgeschmierte” Verteilung der positiven Ladung über einen Raumbereich von ähnlicher Größe wie die “Elektronenwolke” würde keine solch starken Ablenkungen zur Folge haben.
- Historisch: Röntgenstrahlung auf Kristalle (BRAGG, VON LAUE, DEBYE-SCHERRER).
- Historisch: Elektronen auf Nukleonen (Neutronen, Protonen) am SLAC (Stanford Linear Accelerator) \rightarrow Quarks
-
-
-
- Aktuell: Neutrinos (aus kosmischen Quellen) auf Eis (am Südpol, IceCube-Projekt <http://icecube.wisc.edu/>) \rightarrow CHERENKOV-

Strahlung, die mit 5160 im Eis hängenden Photomultipliern detektiert werden sollen.

- Protonen auf Protonen (LHC, CERN, Genf), HIGGS-Boson (Physik-NOBEL-Preis 2013).

·
·
·

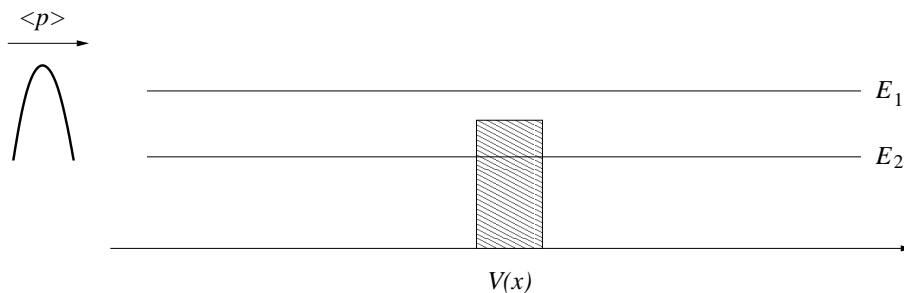
- Streutheorie ist ein weites Feld.
 - am einfachsten: Potentialstreuung (elastisch)
 - inelastische Streuung, z.B.



d.h. Elektron stößt mit H-Atom und regt es an.

- Reaktive Streuung (mit chemischer Umwandlung)
- elektromagnetische Strahlung auf Materie
- Tomographie (aus Streumuster auf Objekt schließen, “inverses Problem”)

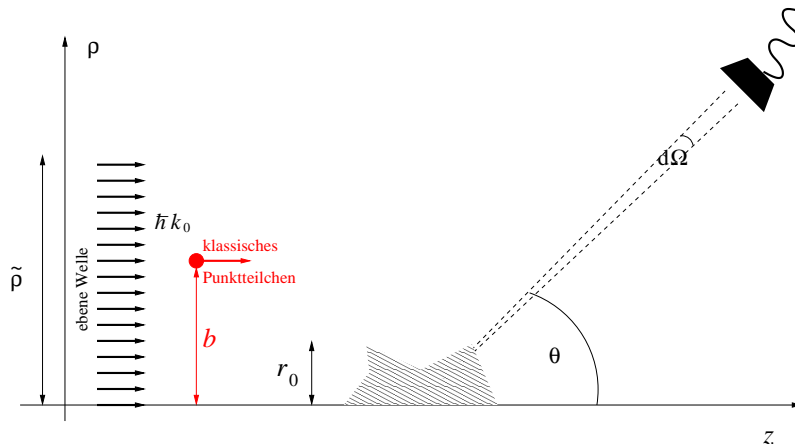
·
·
·



- In 1D: betrachte Welle(npaket) mit $\langle p \rangle = \hbar k_0$, die (das) von $x \rightarrow -\infty$ auf $V(x)$ trifft. Annahme: $V(x)$ soll für $|x| \rightarrow \infty$

verschwinden. Klassisch: mit Energie E_1 fliegt das Teilchen über das Hindernis weg, mit Energie E_2 würde es reflektiert. Quantenmechanisch komplizierter, denn Welle kann auch bei E_1 partiell reflektiert und bei E_2 partiell transmittiert werden (“tunneln”). Man kann den Transmissionskoeffizient T und den Reflexionskoeffizient R als Funktion von k_0 berechnen. Das Vorgehen ist dabei analog zu dem in der Elektrodynamik wenn man z.B. die Transparenz eines Scheibchens dielektrischen Materials bzgl. Licht einer gewissen Wellenlänge berechnen möchte.

- In 2 oder 3D haben wir noch laterale Richtung(en). Bei klassischer Streuung von Punktteilchen kommt hier eine Abhängigkeit vom Stoßparameter b ins Spiel. Bei der Streuung von ebenen Wellen fällt diese Abhängigkeit weg.



- Annahme: “Strahldurchmesser” groß im Vergleich zum Objektdurchmesser,

$$\tilde{\rho} \gg r_0. \quad (2.1)$$

- Definition: *Differentieller Wirkungsquerschnitt*

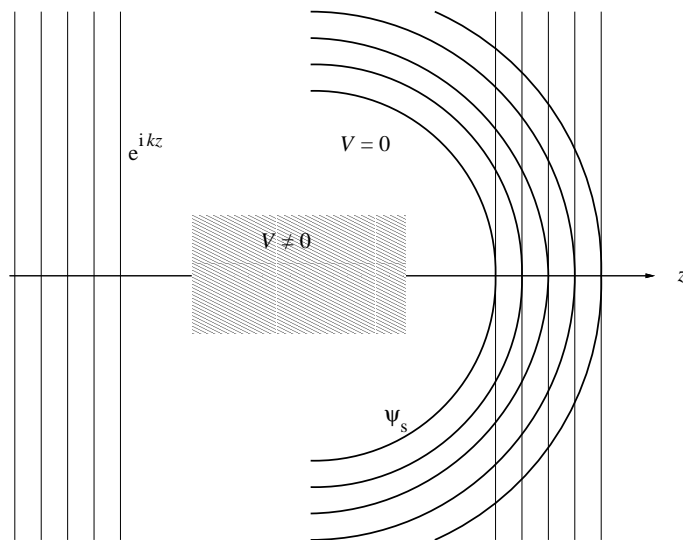
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{Anzahl Teilchen, die pro Zeiteinheit in das Raumwinkelement } d\Omega \text{ gestreut werden}}{\text{Anzahl pro Zeiteinheit und Fläche einfallender Teilchen}}. \quad (2.2)$$

- Wegen (2.1) und der Annahme eines monoenergetischen Teilchenstrahls rechnen wir im Folgenden mit ebenen Wellen,

$$\mathbf{k}_0 = \mathbf{k} = k\mathbf{e}_z, \quad (2.3)$$

$$\psi_{\mathbf{k}} = \underbrace{e^{ikz}}_{\text{einfallende ebene Welle}} + \underbrace{\psi_s(r, \theta, \varphi)}_{\text{Streuwellen}} \quad (2.4)$$

(explizite Normierung (auf δ -Funktion) nicht nötig, s.u.).



- Streupotential sei um den Ursprung konzentriert.
- Man sieht an der Abbildung: entsteht ein geometrischer Schattenraum hinter dem Objekt oder kompliziertere Streumuster (wie z.B. beim Doppelspalt), so muss ψ_s mit der (mathematisch) durchlaufenden Welle geeignet interferieren.
- Für Streupotentiale V , die $rV \rightarrow 0$ für $r \rightarrow \infty$ erfüllen (d.h. schneller abfallen als ein COULOMB-Potential) gilt “weit weg” (für $r \rightarrow \infty$) die freie SCHRÖDINGER-Gleichung für $\psi_{\mathbf{k}}$ (und daher auch für ψ_s),

$$(\nabla^2 + k^2)\psi_s = 0, \quad r \rightarrow \infty \quad (2.5)$$

(HELMHOLTZ-Gleichung). Physikalisch sind nur auslaufende Wellen sinnvoll.

- Die Lösungen für die Streuwelle in (2.5) lauten für eine vorgegebene, einfallende, ebene Welle mit Wellenvektor $k\mathbf{e}_z$

$$\psi_s(r, \Omega) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} [A_{\ell} \underbrace{j_{\ell}(kr)}_{\text{sph. BESSEL-Fkt.}} + B_{\ell} \underbrace{n_{\ell}(kr)}_{\text{NEUMANN-Fkt.}}] \underbrace{Y_{\ell m}(\Omega)}_{\text{Kugelfl.fkt.}}. \quad (2.6)$$

- Sphärische BESSEL- und NEUMANN-Funktionen verhalten sich asymptotisch

$$j_{\ell}(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{kr} \sin\left(kr - \frac{\ell\pi}{2}\right), \quad (2.7)$$

$$n_{\ell}(kr) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\frac{1}{kr} \cos\left(kr - \frac{\ell\pi}{2}\right), \quad (2.8)$$

sodass

$$\psi_s \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{kr} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \left[A_{\ell} \sin\left(kr - \frac{\ell\pi}{2}\right) - B_{\ell} \cos\left(kr - \frac{\ell\pi}{2}\right) \right] Y_{\ell m}(\Omega). \quad (2.9)$$

- Damit man nur auslaufende Wellen $\sim e^{ikr}/r$ in ψ_s hat, muss

$$\frac{A_{\ell}}{B_{\ell}} = -i \quad (2.10)$$

gelten, denn dann ist

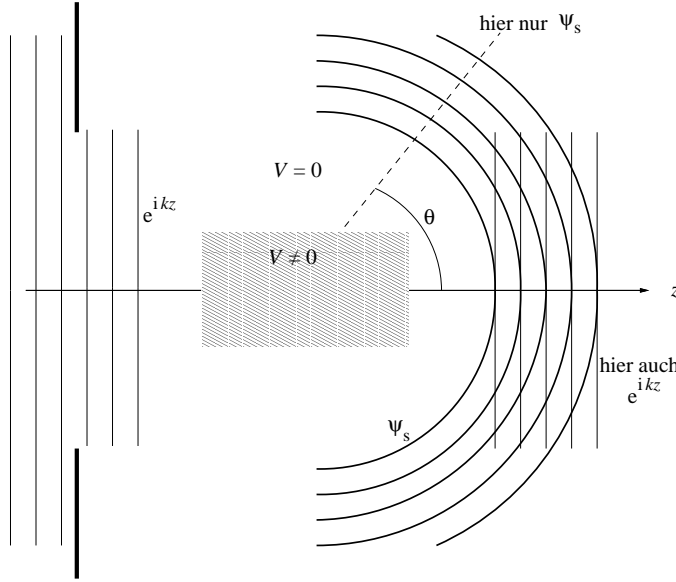
$$\psi_s \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{e^{ikr}}{kr} \sum_{\ell m} (-B_{\ell})(-i)^{\ell} Y_{\ell m}(\Omega) =: \frac{e^{ikr}}{r} f_k(\Omega). \quad (2.11)$$

- $f_k(\Omega)$ heisst *Streuamplitude*.
- Zur Berechnung des differentiellen Wirkungsquerschnitts benötigen wir die einfallende Wahrscheinlichkeitsstromdichte,

$$|\mathbf{j}_i| \sim \left| \frac{\hbar}{2mi} (e^{-ikz} \nabla e^{ikz} - e^{ikz} \nabla e^{-ikz}) \right| = \frac{\hbar k}{m} \quad (2.12)$$

(nur proportional, da wegen fehlendem Normierungsfaktor rechte Seite dimensionsmäßig Geschwindigkeit).

- Zur gestreuten Stromdichte \mathbf{j}_s , die die Anzahl der in ein Raumwinkelement $d\Omega$ gestreuten Teilchen im Sinne von (2.2) bestimmt, wird i.a. die durchlaufende ebene Welle durch Interferenz ebenfalls beitragen, insbesondere im geometrischen Schattenraum. Ist die einfallende Welle räumlich durch eine Blende beschränkt, so kann für ausreichend große $\theta > \theta_{\min}$ nur ψ_s zu \mathbf{j}_s beitragen. Je größer der Abstand des Detektors vom Target, desto kleiner θ_{\min} .



- In diesem Fall gilt

$$\mathbf{j}_s \sim \frac{\hbar}{2mi} (\psi_s^* \nabla \psi_s - \psi_s \nabla \psi_s^*). \quad (2.13)$$

- Mit ∇ in Kugelkoordinaten,

$$\nabla = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \stackrel{r \rightarrow \infty}{\approx} \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} \quad (2.14)$$

und

$$\frac{\partial}{\partial r} f_k(\Omega) \frac{e^{ikr}}{r} = f_k(\Omega) ik \frac{e^{ikr}}{r} + \mathcal{O}(1/r^2) \quad (2.15)$$

folgt

$$\mathbf{j}_s \sim \frac{\hbar}{mi} |f_k(\Omega)|^2 ik \frac{1}{r^2} \mathbf{e}_r = \frac{\mathbf{e}_r}{r^2} |f_k(\Omega)|^2 \frac{\hbar k}{m}. \quad (2.16)$$

- Die differentielle Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen pro Zeiteinheit in differentielles Raumwinkelement $d\Omega$ gestreut wird, lautet

$$d\Gamma_{\Omega} = \mathbf{j}_s \cdot \mathbf{e}_r r^2 d\Omega \sim |f_k(\Omega)|^2 \frac{\hbar k}{m} d\Omega. \quad (2.17)$$

- Zusammenhang mit dem differentiellen Wirkungsquerschnitt (2.2):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{|\mathbf{j}_i|} \frac{d\Gamma_{\Omega}}{d\Omega} = |f_k(\Omega)|^2. \quad (2.18)$$

- Man sieht, dass gemeinsame Faktoren in \mathbf{j}_i und \mathbf{j}_s sich in diesem Ausdruck herauskürzen. Daher brauchten wir uns um eine Normierung in (2.4) nicht kümmern.
- Hat man also die Streuamplitude f_k berechnet, so folgt sofort der differentielle Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$.
- Der *totale Wirkungsquerschnitt* berechnet sich durch Integration über den vollen Raumwinkel,

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega. \quad (2.19)$$

σ hat die Dimension Länge², ist also eine Fläche.

- Hat ein bestimmter Prozess einen Wirkungsquerschnitt σ , so ist die Rate für ihn (d.h. die Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses pro Zeit)

$$\Gamma = |\mathbf{j}_i| \sigma. \quad (2.20)$$

2.1 BORNSCHE NÄHERUNG

- Ganz allgemein: die Wahrscheinlichkeit, in eine Richtung (definiert durch Ω) innerhalb eines Öffnungswinkels $d\Omega$ ein Teilchen zu messen, lautet [vgl. (1.134), (1.135)]

$$w(\mathbf{p}_i \rightarrow \Omega, d\Omega) = \sum_{\mathbf{p}_f \text{ in } d\Omega \text{ um } \Omega} |\langle \mathbf{p}_f | \hat{S} | \mathbf{p}_i \rangle|^2. \quad (2.21)$$

- Wir fassen nun das Streupotential \hat{V} als Störung auf und betreiben die in Abschnitt 1.3 eingeführte zeitabhängige Störungstheorie erster Ordnung.

1. Entwicklung in ungestörten Zuständen,

$$|\psi(t)\rangle = \int d^3p c(\mathbf{p}, t) e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} t} |\mathbf{p}\rangle. \quad (2.22)$$

2. Einsetzen in zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung

$$i\hbar\partial_t |\psi(t)\rangle = (\hat{T} + \hat{V}) |\psi(t)\rangle \quad (2.23)$$

liefert (Argumente von $c(\mathbf{p}, t)$ unterdrückt)

$$\begin{aligned} & \int d^3p \left\{ i\hbar\dot{c} + \frac{p^2}{2m} c \right\} |\mathbf{p}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} t} \\ &= \int d^3p \left\{ \frac{p^2}{2m} + \hat{V} \right\} c |\mathbf{p}\rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} t} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Der Term $\sim \frac{p^2}{2m}$ steht auf beiden Seiten und fällt weg.

3. Von links mit $\langle \mathbf{p}_f | e^{\frac{i}{\hbar} \frac{p_f^2}{2m} t} \rightarrow$ mit $\langle \mathbf{p}_f | \mathbf{p} \rangle = \delta(\mathbf{p}_f - \mathbf{p})$ folgt [vgl. (1.94)]

$$i\hbar\dot{c}(\mathbf{p}, t) = \int d^3p \langle \mathbf{p}_f | \hat{V} | \mathbf{p} \rangle c(\mathbf{p}, t) e^{-\frac{i}{\hbar} \left(\frac{p^2}{2m} - \frac{p_f^2}{2m} \right) t}. \quad (2.25)$$

4. Wir nehmen nun an, dass \hat{V} "klein"¹ ist und als Störung betrachtet werden kann. In nullter Näherung ist dann $|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{p_i^2}{2m} t} |\mathbf{p}_i\rangle$, also $c^{(0)}(\mathbf{p}, t) = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i)$, sodass in erster Ordnung

$$i\hbar\dot{c}^{(1)}(\mathbf{p}, t) = \langle \mathbf{p}_f | \hat{V} | \mathbf{p}_i \rangle e^{i\omega_{fi} t}, \quad (2.26)$$

wobei

$$\hbar\omega_{fi} = \frac{p_f^2}{2m} - \frac{p_i^2}{2m}. \quad (2.27)$$

5. Integration über die Zeit von $t_i = -\infty$ bis $t_f = \infty$ liefert

$$c^{(1)}(\mathbf{p}_f) = \frac{1}{i\hbar} \langle \mathbf{p}_f | \hat{V} | \mathbf{p}_i \rangle 2\pi \delta(\omega_{fi}). \quad (2.28)$$

6. $|c^{(1)}(\mathbf{p}_f)|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Zustand $|\mathbf{p}_f\rangle$ anzutreffen:

$$|c^{(1)}(\mathbf{p}_f)|^2 = \frac{(2\pi)^2}{\hbar^2} |\langle \mathbf{p}_f | \hat{V} | \mathbf{p}_i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi}) \delta(\omega_{fi}). \quad (2.29)$$

¹Wir werden dies im Folgenden näher spezifizieren.

7. Was ist das Quadrat der δ -Distribution? In Abschnitt 1.3 haben wir mit der Funktion F gerechnet und den Grenzübergang $t_{i,f} \rightarrow \mp\infty$ erst nach dem Quadrieren gemacht. Hier nun ein Trick: Ersetze eine der δ -Distributionen,

$$|c^{(1)}(\mathbf{p}_f)|^2 = \frac{(2\pi)^2}{\hbar^2} |\langle \mathbf{p}_f | \hat{V} | \mathbf{p}_i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi}) \underbrace{\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-T/2}^{T/2} dt e^{i\omega_{fi}t}}_{\delta(\omega_{fi})}. \quad (2.30)$$

Die erste δ -Distribution sorgt bereits dafür, dass $\omega_{fi} = 0$ (elastische Streuung). Daher

$$|c^{(1)}(\mathbf{p}_f)|^2 = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2\pi}{\hbar^2} T |\langle \mathbf{p}_f | \hat{V} | \mathbf{p}_i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi}) \quad (2.31)$$

$$= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2\pi}{\hbar} T |\langle \mathbf{p}_f | \hat{V} | \mathbf{p}_i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega_{fi}). \quad (2.32)$$

8. Die Rate $d|c^{(1)}(\mathbf{p}_f)|^2/dT$ ist konstant,

$$\Gamma = \frac{d|c^{(1)}(\mathbf{p}_f)|^2}{dT} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{p}_f | \hat{V} | \mathbf{p}_i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega_{fi}). \quad (2.33)$$

Dies ist FERMIS “Golden Rule” für eine konstante Störung aus Abschnitt 1.3.

- Wir interessieren uns für alle Teilchen, die in ein vorgegebenes Raumwinkelelement gestreut werden, ungeachtet des Impulsbetrags p_f , der ausintegriert wird:

$$d\Gamma_\Omega = \frac{2\pi}{\hbar} \left[\int_0^\infty dp_f p_f^2 |\langle \mathbf{p}_f | \hat{V} | \mathbf{p}_i \rangle|^2 \delta\left(\frac{p_f^2}{2m} - \frac{p_i^2}{2m}\right) \right] d\Omega. \quad (2.34)$$

- Das Argument der δ -Distribution wird auf Impuls (statt Energie) umgeschrieben,

$$\begin{aligned} d\Gamma_\Omega &= \frac{2\pi}{\hbar} \left[\int_0^\infty dp_f p_f^2 \left| \langle \mathbf{p}_f | \hat{V} | \mathbf{p}_i \rangle \right|^2 \frac{\delta(p_f - p_i)}{p_i/m} \right] d\Omega \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \mathbf{p}_f | \hat{V} | \mathbf{p}_i \rangle \right|^2 m p d\Omega, \quad p_f = p_i =: p. \end{aligned} \quad (2.35)$$

- Zur Berechnung des differentiellen Wirkungsquerschnitts benötigen wir noch

$$|\mathbf{j}_i| = \left| \frac{\hbar}{2mi} \left(\frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \nabla \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} - \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \nabla \frac{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \right) \right|$$

$$= \frac{\hbar k}{m} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (2.36)$$

- Zusammen mit (2.35) haben wir also

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{d\Gamma_\Omega}{|\mathbf{j}_i| d\Omega} = (2\pi)^4 \hbar^2 \frac{m}{\hbar k} \left| \langle \mathbf{p}_f | \hat{V} | \mathbf{p}_i \rangle \right|^2 m \underbrace{p}_{\hbar k} \\ &= (2\pi)^4 \hbar^2 m^2 \left| \langle \mathbf{p}_f | \hat{V} | \mathbf{p}_i \rangle \right|^2. \end{aligned} \quad (2.37)$$

- Wir schieben in das Matrixelement $\langle \mathbf{p}_f | \hat{V} | \mathbf{p}_i \rangle$ eine ‘‘Ortseins’’ $\int d^3r' |\mathbf{r}'\rangle \langle \mathbf{r}'|$ ein:

$$\langle \mathbf{p}_f | \hat{V} | \mathbf{p}_i \rangle = \int d^3r' V(\mathbf{r}') \underbrace{\langle \mathbf{p}_f | \mathbf{r}' \rangle}_{e^{-i\mathbf{r}' \cdot \mathbf{p}_f / \hbar} / (2\pi\hbar)^{3/2}} \underbrace{\langle \mathbf{r}' | \mathbf{p}_i \rangle}_{e^{i\mathbf{r}' \cdot \mathbf{p}_i / \hbar} / (2\pi\hbar)^{3/2}} \quad (2.38)$$

und erhalten nach Einführen des Impulsübertragvektors

$$\hbar \mathbf{q} := \mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i \quad (2.39)$$

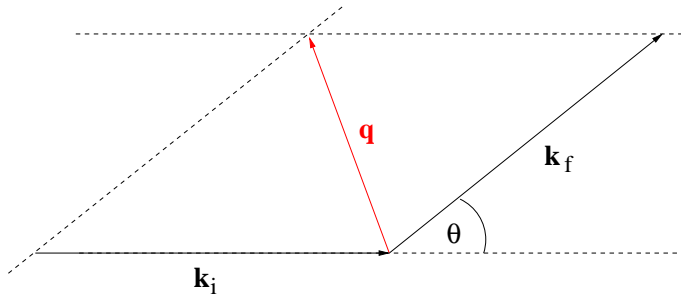
$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' V(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} \right|^2. \quad (2.40)$$

- Wie ein Störpotential $V(\mathbf{r})$ eine einfallende, ebene Welle beeinflusst, hängt also formal offenbar von der FOURIER-Transformierten des Potentials bzgl. des Impulsübertrags ab.
- Vergleich mit (2.18) liefert für die Streuamplitude

$$f_k(\Omega) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' V(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'}. \quad (2.41)$$

Die Wahl des negativen Vorzeichens wird später begründet.

- Wie hängt der Impulsübertrag $\hbar q$ mit dem Streuwinkel θ zusammen?



$$\hbar \mathbf{q} = \mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i = \hbar(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i), \quad |\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f| = k, \quad (2.42)$$

$$|\mathbf{q}|^2 = |\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i|^2 = k^2 - \underbrace{2\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{k}_i}_{2k^2 \cos \theta} + k^2 = 2k^2(1 - \cos \theta) = 4k^2 \sin^2 \theta / 2, \quad (2.43)$$

also

$$q = 2k \sin \frac{\theta}{2}. \quad (2.44)$$

- Der Impulsübertrag $\hbar q$ verschwindet für Streuung in Vorwärtsrichtung $\theta = 0$ und ist maximal $\hbar q = 2\hbar k$ bei $\theta = \pi$, also 180°-Reflexion.

2.1.1 Rotationssymmetrisches Streupotential

- Im Falle eines rotationssymmetrischen Streupotentials

$$V(\mathbf{r}) = V(r) \quad (2.45)$$

haben wir die Freiheit, im Integral $\mathbf{e}_{z'} \parallel \mathbf{q}$ zu legen, sodass (2.41) sich vereinfacht zu

$$\begin{aligned} f_k(\Omega) &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^\infty dr' r'^2 V(r') \int_{-1}^1 d(\underbrace{\cos \theta'}_u) e^{-iqr' \cos \theta'} \\ &= -\frac{m}{\hbar^2} \int_0^\infty dr' r'^2 V(r') \left. \frac{e^{-iqr'u}}{-iqr'} \right|_{-1}^1 \\ &= -\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty \frac{\sin qr'}{q} V(r') r' dr'. \end{aligned} \quad (2.46)$$

- Da q laut (2.44) nur von θ abhängt, haben wir also für die Streuamplitude in erster BORNscher Näherung für rotationssymmetrische Potentiale, die schnell genug abfallen ($rV(r) \rightarrow 0$ für $r \rightarrow \infty$)

$$f_k(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^\infty \frac{\sin qr'}{q} V(r') r' dr'. \quad (2.47)$$

- Betrachten wir (2.47), so sehen wir, dass für große q der Integrand sehr stark oszilliert und daher $f_k(\theta)$ klein wird (vorausgesetzt $rV(r)$ ist hinreichend glatt). Wann ist q bei großem k klein? Da

$$q = 2k \sin \frac{\theta}{2}$$

sehen wir, dass dies bei $\theta \rightarrow 0$ der Fall ist. Daraus folgt: bei hohen Energien erwarten wir hauptsächlich Vorwärtsstreuung.

- In der Tat funktioniert die erste BORNsche Näherung recht gut bei hohen Energien. Mehr dazu später.

Beispiel: YUKAWA-Potential

- Das YUKAWA-Potential ist ein abgeschirmtes COULOMB-Potential und wird manchmal auch als DEBYE-Potential bezeichnet,

$$V(r) = \alpha \frac{e^{-\mu r}}{r}. \quad (2.48)$$

Man sieht: für $\mu \rightarrow 0$ wird dies zu einem reinen COULOMB-Potential; je größer μ , desto stärker die Abschirmung.

- Auswertung von (2.47) liefert

$$\begin{aligned} f_k(\theta) &= -\frac{2m\alpha}{\hbar^2 q} \int \frac{e^{iqr'} - e^{-iqr'}}{2i} e^{-\mu r'} dr' \\ &= -\frac{m\alpha}{\hbar^2 qi} \left[\frac{e^{-r'(\mu-iq)}}{-(\mu-iq)} - \frac{e^{-r'(\mu+iq)}}{-(\mu+iq)} \right]_0^\infty \\ &= -\frac{m\alpha}{\hbar^2 qi} \left[\frac{1}{\mu-iq} - \frac{1}{\mu+iq} \right] \\ &= -\frac{2m\alpha}{\hbar^2(\mu^2 + q^2)}. \end{aligned} \quad (2.49)$$

- Mit (2.18) und (2.44) bekommt man also für den differentiellen Wirkungsquerschnitt in BORNScher Näherung

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4m^2\alpha^2}{\hbar^4(\mu^2 + 4k^2 \sin^2 \theta/2)^2}. \quad (2.50)$$

- Betrachten wir nun den Grenzfall des reinen COULOMB-Potentials $\mu \rightarrow 0$, wo mit $\alpha = Ze^2$

$$V(r) = \frac{Ze^2}{r} \quad (2.51)$$

folgt. Eigentlich gilt ja unsere Theorie gar nicht für COULOMB-Potentiale, aber erstaunlicherweise erhalten wir durch Ignoranz sogar das *exakte* quantenmechanische Resultat, obwohl wir ja eigentlich nur Störungstheorie treiben:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4m^2(Ze^2)^2}{16(\hbar k)^4 \sin^4 \theta/2}; \quad (2.52)$$

mit $(\hbar k)^4 = p^4 = (2mE)^2$ wird daraus der RUTHERFORD-*Streuquerschnitt*

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{(Ze^2)^2}{16E^2 \sin^4 \theta/2}. \quad (2.53)$$

Für das COULOMB-Potential sind der klassische und der quantenmechanische differentielle Wirkungsquerschnitt identisch.

- Der Wirkungsquerschnitt $\sigma = \int (d\sigma/d\Omega) d\Omega$ divergiert beim reinen COULOMB-Potential wegen dessen Langreichweitigkeit.
- Der Vollständigkeit halber geben wir die exakte Streuamplitude für das COULOMB-Potential ohne Rechnung an:

$$f_k(\theta) = -\frac{\gamma}{2k \sin^2 \theta/2} e^{-i\gamma \ln \sin^2 \theta/2} \frac{\Gamma(1 + i\gamma)}{\Gamma(1 - i\gamma)}, \quad (2.54)$$

mit dem sog. SOMMERFELD-*Parameter*

$$\gamma = \frac{Ze^2 m}{\hbar^2 k}. \quad (2.55)$$

$\Gamma(z)$ ist die Gammafunktion. Man sieht: $f_k(\theta)$ ist nicht einfach $\sqrt{d\sigma/d\Omega}$ sondern hat eine komplexe Phase, die zu Interferenzeffekten führen kann (s. Abschnitt 2.4.1).

2.2 GREEN-Funktionsmethode

- Anstatt zeitabhängiger Störungstheorie, versuchen wir nun, direkt die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung

$$(\nabla^2 + k^2)\psi_{\mathbf{k}} = \frac{2m}{\hbar^2}V\psi_{\mathbf{k}} \quad (2.56)$$

mit einem Ansatz

$$\psi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \psi_s, \quad \mathbf{k} = \mathbf{k}_i, \quad \psi_s \xrightarrow{r \rightarrow \infty} f_k(\Omega) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (2.57)$$

zu lösen.

- Nehmen wir nun an, wir hätten die GREEN-Funktion $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ gefunden, die

$$(\nabla^2 + k^2)G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.58)$$

erfüllt. Dann ist eine formale Lösung von (2.56)

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_0(\mathbf{r}) + \frac{2m}{\hbar^2} \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')V(\mathbf{r}')\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d^3r', \quad (2.59)$$

wobei $\psi_0(\mathbf{r})$ die Lösung für das freie Teilchen ist:

$$(\nabla^2 + k^2)\psi_0 = 0. \quad (2.60)$$

- Wendet man $\nabla^2 + k^2$ auf (2.59) an, so sieht man, dass in der Tat (2.56) erfüllt wird.
- Der Ausdruck (2.59) ist lediglich eine formale Lösung, da die gesuchte Wellenfunktion $\psi_{\mathbf{k}}$ auf der linken Seite und unter dem Integral auftaucht (LIPPMANN-SCHWINGER-Gleichung).²
- In nullter Näherung

$$\psi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \psi_0. \quad (2.61)$$

²Stünde auf der rechten Seite in (2.56) nicht $\psi_{\mathbf{k}}$, dann wäre die Gleichung eine inhomogene Differentialgleichung, und entsprechend (2.59) ohne $\psi_{\mathbf{k}}$ unter dem Integral. Ein Beispiel für ein solches Problem ist die POISSON-Gleichung $\nabla^2\phi = -4\pi\rho$, die aus der Elektrostatik bekannt sein dürfte.

- In erster Ordnung

$$\psi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \underbrace{\frac{2m}{\hbar^2} \int G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \overbrace{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}}^{\psi_0} d^3r'}_{\text{symbolisch } \frac{2m}{\hbar^2} G_0 V \psi_0}. \quad (2.62)$$

- Die zweite Ordnung lautet in dieser symbolischen Schreibweise

$$\psi_{\mathbf{k}} = \psi_0 + \frac{2m}{\hbar^2} G_0 V \psi_0 + \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^2 G_0 V G_0 V \psi_0, \quad (2.63)$$

wobei der letzte Term Integrationen über \mathbf{r}' und \mathbf{r}'' beinhaltet (wenn wir als Argumente der GREEN-Funktionen $(\mathbf{r}, \mathbf{r}'')$ und $(\mathbf{r}'', \mathbf{r}')$ wählen).

- Wir bestimmen nun G_0 . Es gibt verschiedene Methoden, dies zu bewerkstelligen, z.B. mittels FOURIER-Transformation (\rightarrow Übung) und CAUCHY-Integralsatz. Da derart Rechnungen in der Feldtheorie sowieso noch mehr als genug auftreten, wählen wir hier einen direkten Ansatz im Ortsraum.

1. Wegen Translationsinvarianz von (2.58)

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_0(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \quad (2.64)$$

sodass es ausreicht,

$$(\nabla^2 + k^2)G_0(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}) \quad (2.65)$$

zu betrachten.

2. Da wir Streuwellen suchen, machen wir den Ansatz

$$G_0(\mathbf{r}) = G_0(r) = \frac{u(r)}{r}. \quad (2.66)$$

Dann lautet die Gleichung für u (s. ∇^2 in Kugelkoordinaten)³

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + k^2 \right) u = 0. \quad (2.67)$$

³Hängt eine Funktion $f(r)$ nur von $r = |\mathbf{r}|$ ab, so gilt

$$\nabla^2 f = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} f \right).$$

Auf der rechten Seite steht 0 und nicht mehr $\delta(\mathbf{r})$, da mit r durchmultipliziert wurde.

3. Ansatz

$$u(r) = A e^{ikr} + B e^{-ikr}. \quad (2.68)$$

4. Da wir nur auslaufende Wellen zulassen: $B = 0$. Also

$$G_0(r) = \frac{A e^{ikr}}{r}. \quad (2.69)$$

5. Man findet (\rightarrow Übung)⁴

$$(\nabla^2 + k^2)G_0(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} -4\pi A \delta(\mathbf{r}), \quad (2.70)$$

also $A = -1/4\pi$ und somit

$$G_0(r) = -\frac{e^{ikr}}{4\pi r}. \quad (2.71)$$

• Die GREEN-Funktion lautet also

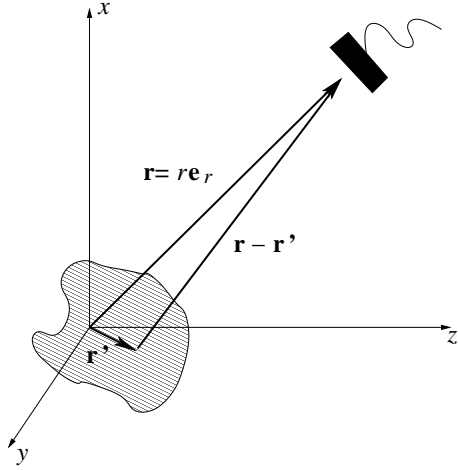
$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G_0(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = -\frac{e^{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.72)$$

• Damit wird die LIPPMANN-SCHWINGER-Gleichung (2.59)

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - \frac{2m}{4\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') d^3r' = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \psi_s. \quad (2.73)$$

• Wir interessieren uns für $r \rightarrow \infty$ (Detektor weit weg vom Streuzentrum). Betrachte

⁴Analog zur POISSON-Gleichung für eine Punktladung in der Elektrodynamik.



$$\begin{aligned}
 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| &= (r^2 + r'^2 - 2\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}')^{1/2} \\
 &= r \left[1 + \left(\frac{r'}{r}\right)^2 - 2\frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r^2} \right]^{1/2} \\
 &\simeq r \left[1 - 2\frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r^2} \right]^{1/2} \\
 &\simeq r \left[1 - \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r^2} \right].
 \end{aligned} \tag{2.74}$$

- In (2.73) benötigen wir

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \simeq \frac{1}{r} \left[1 + \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r^2} \right] \tag{2.75}$$

und

$$k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \simeq kr \left[1 - \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}'}{r^2} \right] = kr - k\mathbf{e}_r \cdot \mathbf{r}' = kr - \mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}', \tag{2.76}$$

was

$$\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \simeq \frac{e^{ikr}}{r} e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}'} \tag{2.77}$$

liefert.

- Damit folgt für (2.73) in erster BORNschen Näherung (d.h. mit $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') = \psi_0(\mathbf{r}') = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} = e^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}'}$ unter dem Integral)

$$\psi_{\mathbf{k}} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \underbrace{- \frac{e^{ikr}}{r} \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \exp\{-i \overbrace{(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}'}^{\mathbf{q}}\} V(\mathbf{r}') d^3r'\}_{(e^{ikr}/r)f_k(\Omega)}}_{(e^{ikr}/r)f_k(\Omega)}, \quad (2.78)$$

also das gleiche Ergebnis für $f_k(\Omega)$ wie in (2.41). Das negative Vorzeichen ist damit nun auch begründet.

2.2.1 Gültigkeit der ersten BORNschen Näherung

- Da wir auf der rechten Seite in (2.59) $\psi_{\mathbf{k}}$ durch $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ ersetzen und wir annehmen können, dass ψ_s um $\mathbf{r} = 0$ am größten ist, fordern wir

$$\frac{|\psi_s(0)|}{|e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{0}}|} = |\psi_s(0)| = \left| \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ikr'}}{r'} V(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}'} d^3r' \right| \ll 1. \quad (2.79)$$

Wir haben hierzu (2.73) für $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ und $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') = e^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}'}$ unter dem Integral (erste BORNsche Näherung) ausgewertet.

- Um mit einer analytischen Abschätzung weiterzukommen, nehmen wir $V(\mathbf{r}) = V(r)$ an, was zu

$$\frac{2m}{\hbar^2 k} \left| \int e^{ikr'} \sin(kr') V(r') dr' \right| \ll 1 \quad (2.80)$$

führt.

- Bei niedrigen Energien:

$$kr' \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{2m}{\hbar^2} \left| \int r' V(r') dr' \right| \ll 1. \quad (2.81)$$

- Hat $V(r)$ eine effektive Stärke V_0 und eine effektive Reichweite r_0 , so folgt⁵

$$\frac{mV_0r_0^2}{\hbar^2} \ll 1 \quad \Rightarrow \quad V_0 \ll \frac{\hbar^2}{mr_0^2}. \quad (2.82)$$

⁵CAUCHYScher Mittelwertsatz der Integralrechnung.

- Ein Teilchen, das in einem Potential der Ausdehnung r_0 eingesperrt sein soll, hat einen Impuls der Größenordnung \hbar/r_0 und daher eine kinetische Energie der Größenordnung \hbar^2/mr_0^2 . Daher sagt die Bedingung für kleine Einschussimpulse (2.82) aus, dass das Potential hinreichend “seicht” sein muss, damit das Teilchen nicht gebunden wird.
- Bei hohen Einschussimpulsen k wird die Bedingung (2.80) wegen

$$e^{ikr'} \sin kr' = \frac{e^{i2kr'} - 1}{2i} \quad (2.83)$$

und Vernachlässigung des schnell oszillierenden Terms $\sim e^{2ikr'}$ unter dem Integral zu

$$\frac{m}{\hbar^2 k} \left| \int V(r') dr' \right| \simeq \frac{V_0 r_0 m}{\hbar^2 k} \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{m V_0 r_0^2}{\hbar^2} \ll k r_0. \quad (2.84)$$

- Die Bedingung (2.84) sieht aus wie Bedingung (2.82), allerdings mit kr_0 anstelle der 1. Das macht Sinn, denn je höher der Einschussimpuls $\hbar k$ ist, desto stärker darf das Potential sein, ohne dass die erste BORNsche Näherung zusammenbricht.

2.3 Partialwellenzerlegung

- Für sphärisch symmetrische Potentiale $V(\mathbf{r}) = V(r)$ gilt $f_k(\Omega) = f_k(\theta)$.
- Die Entwicklung in LEGENDRE-Polynomen

$$f_k(\theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) a_{\ell}(k) P_{\ell}(\cos \theta). \quad (2.85)$$

nennt man *Partialwellenzerlegung*. Die Koeffizienten $a_{\ell}(k)$ heißen *Amplituden* der Partialwelle mit Drehimpulsquantenzahl ℓ .

- Zusammenhang mit Kugelflächenfunktionen:

$$P_{\ell}(\cos \theta) = \left(\frac{4\pi}{2\ell + 1} \right)^{1/2} Y_{\ell 0}(\theta). \quad (2.86)$$

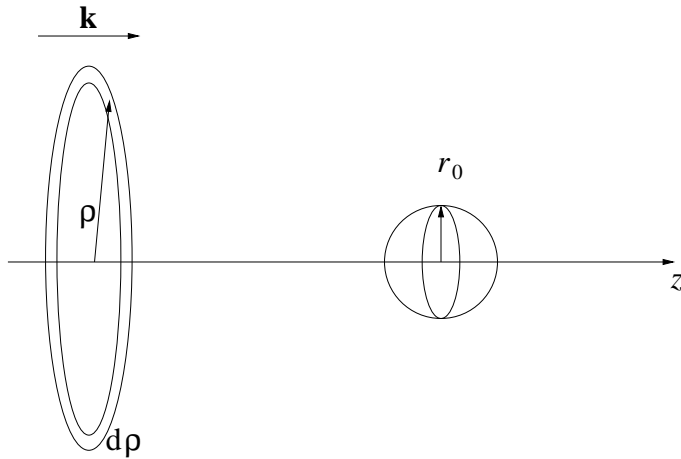
- Für kugelsymmetrische Potentiale gilt $[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = \mathbf{0}$, d.h., die SCHRÖDINGER-Gleichung ist diagonal in ℓ , sodass “jede Partialwelle unabhängig streut”.
- Zerlegung der einfallenden Welle nach Drehimpulsquantenzahlen ℓ :

$$e^{ikz} = e^{ikr \cos \theta} = \sum_{\ell=0}^{\infty} i^{\ell} (2\ell + 1) j_{\ell}(kr) P_{\ell}(\cos \theta). \quad (2.87)$$

Hierbei sind $j_{\ell}(kr)$ die sphärischen BESSELFunktionen.

- Die Entwicklung in LEGENDRE-Polynomen führt zu Gleichungen für die Amplituden $a_{\ell}(k)$. Dies bringt Gewinn im Vergleich zu anderen Berechnungsmethoden, wenn nur wenige ℓ beitragen.
- Abschätzung des größten noch relevanten Drehimpulses $\hbar \ell$:

$$\hbar k \rho \simeq \hbar \ell \quad \Rightarrow \quad \ell_{\max} \simeq k \rho_{\max} \simeq k r_0. \quad (2.88)$$



- Die Partialwellenzerlegung ist also nützlich bei niedrigen Energien $\sim k^2$ und daher komplementär zur ersten BORNschen Näherung.
- Für $r \rightarrow \infty$ verhalten sich die sphärischen BESSELFunktionen wie [s. (2.7)]

$$j_{\ell}(kr) \rightarrow \frac{\sin(kr - \ell\pi/2)}{kr}. \quad (2.89)$$

- Daher wird (2.87) zu

$$\begin{aligned}
e^{ikz} &\rightarrow \sum_{\ell=0}^{\infty} \left(e^{i\pi/2} \right)^{\ell} (2\ell + 1) \frac{1}{2ikr} \left(e^{i(kr-\ell\pi/2)} - e^{-i(kr-\ell\pi/2)} \right) P_{\ell}(\cos \theta) \\
&= \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \left(\underbrace{\frac{e^{ikr}}{r}}_{\text{auslaufende Welle}} - \underbrace{\frac{e^{-i(kr-\ell\pi)}}{r}}_{\text{einlaufende Welle}} \right) P_{\ell}(\cos \theta).
\end{aligned} \tag{2.90}$$

- Auch bei Anwesenheit des Streupotentials erwarten wir Radialwellen von der Gestalt

$$R_{\ell}(r) = \frac{u_{\ell}(r)}{r} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{\tilde{A}_{\ell} \sin(kr + \phi_{\ell k})}{r}. \tag{2.91}$$

- Wir spalten die schon ohne Streupotential auftretende Phase in (2.89) ab,

$$\phi_{\ell k} = -\frac{\ell\pi}{2} + \delta_{\ell}(k). \tag{2.92}$$

- Die Phasen $\delta_{\ell}(k)$ hängen vom Streupotential ab und heißen *Streu-phasen*.
- Wir können also

$$\psi_{\mathbf{k}} \rightarrow \sum_{\ell=0}^{\infty} A_{\ell} \underbrace{\frac{e^{i(kr-\ell\pi/2+\delta_{\ell})} - e^{-i(kr-\ell\pi/2+\delta_{\ell})}}{r}}_{R_{\ell}(r)} P_{\ell}(\cos \theta) \tag{2.93}$$

ansetzen.

- Das Streupotential $V(r)$ beeinflusst nur die auslaufenden Wellen. Daher liefert das Gleichsetzen der einlaufenden Wellenanteile in (2.93) und (2.90)

$$A_{\ell} e^{-i(kr-\ell\pi/2+\delta_{\ell})} = \frac{2\ell + 1}{2ik} e^{-i(kr-\ell\pi)} \tag{2.94}$$

und somit

$$A_{\ell} = \frac{2\ell + 1}{2ik} e^{i(\ell\pi/2+\delta_{\ell})}, \tag{2.95}$$

sodass (\rightarrow Übung)

$$\psi_{\mathbf{k}} \rightarrow e^{ikz} + \underbrace{\frac{e^{ikr}}{r} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \frac{e^{2i\delta_{\ell}} - 1}{2ik} P_{\ell}(\cos \theta)}_{f_k(\theta)}. \quad (2.96)$$

- Der Vergleich mit (2.85) liefert die Partialwellenamplituden

$$a_{\ell}(k) = \frac{e^{2i\delta_{\ell}} - 1}{2ik}. \quad (2.97)$$

- Ohne Streupotential verschwinden alle δ_{ℓ} , womit $a_{\ell} = 0$ folgt.
- Wir berechnen nun den Wirkungsquerschnitt. Mit

$$a_{\ell}(k) = \frac{e^{i\delta_{\ell}} \sin \delta_{\ell}}{k} \quad (2.98)$$

folgt

$$f_k(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{\ell} (2\ell + 1) e^{i\delta_{\ell}} \sin(\delta_{\ell}) P_{\ell}(\cos \theta). \quad (2.99)$$

- Da der Wirkungsquerschnitt durch

$$\sigma(k) = \int |f_k|^2 d\Omega \quad (2.100)$$

gegeben ist und

$$\int_{-1}^1 P_{\ell}(\cos \theta) P_{\ell'}(\cos \theta) d(\cos \theta) = \frac{2}{2\ell + 1} \delta_{\ell\ell'} \quad (2.101)$$

(mit $\delta_{\ell\ell'}$ als KRONECKER- δ , nicht Streuphase) erhalten wir

$$\sigma(k) = \sum_{\ell} \sigma_{\ell}(k), \quad \sigma_{\ell}(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2\ell + 1) \sin^2 \delta_{\ell}. \quad (2.102)$$

- Der Vergleich dieses Ausdrucks für $\sigma(k)$ mit (2.99) liefert uns

$$\sigma(k) = \frac{4\pi}{k} \operatorname{Im} f_k(\theta = 0). \quad (2.103)$$

Hierbei haben wir ausgenutzt, dass $P_{\ell}(1) = 1$. Gleichung (2.103) ist das sog. *Optische Theorem*. Es verknüpft den Wirkungsquerschnitt mit der Streuamplitude in Vorwärtsrichtung.

- Es ist—zumindest auf den ersten Blick—erstaunlich, dass die Information über den Wirkungsquerschnitt schon in der Streuamplitude in nur einer Richtung (nämlich $\theta = 0$) enthalten sein soll. Dies liegt daran, dass in Vorwärtsrichtung die Streuwelle mit der einfallenden Welle derart interferieren muss, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit erhalten ist.

2.3.1 Beispiel: Streuung an harten Kugeln

- In diesem Fall lautet das Potential

$$V(r) = \begin{cases} \infty & \text{falls } r < r_0 \\ 0 & \text{falls } r \geq r_0 \end{cases}. \quad (2.104)$$

- Die radialen Wellenfunktionen müssen wieder von der Gestalt

$$R_\ell(r) = A_\ell j_\ell(kr) + B_\ell n_\ell(kr) \quad (2.105)$$

sein [vgl. (2.6)].

- Für $r < r_0$ muss R_ℓ verschwinden. Also muss an der Stelle $r = r_0$

$$\frac{B_\ell}{A_\ell} = -\frac{j_\ell(kr_0)}{n_\ell(kr_0)}. \quad (2.106)$$

- Für $r \rightarrow \infty$ wissen wir, dass

$$\begin{aligned} R_\ell(r) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{1}{kr} \left[A_\ell \sin\left(kr - \frac{\ell\pi}{2}\right) - B_\ell \cos\left(kr - \frac{\ell\pi}{2}\right) \right] \\ &= \frac{i}{2kr} \left[\underbrace{(A_\ell + iB_\ell)}_{\sqrt{A_\ell^2 + B_\ell^2} \exp[-i\delta_\ell]} e^{-i(kr - \ell\pi/2)} - \underbrace{(A_\ell - iB_\ell)}_{\sqrt{A_\ell^2 + B_\ell^2} \exp[i\delta_\ell]} e^{i(kr - \ell\pi/2)} \right]. \end{aligned}$$

Hierbei ist

$$\tan \delta_\ell = -\frac{B_\ell}{A_\ell} = \frac{j_\ell(kr_0)}{n_\ell(kr_0)} \quad (2.107)$$

und somit

$$R_\ell(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \frac{\sqrt{A_\ell^2 + B_\ell^2}}{kr} \sin(kr - \ell\pi/2 + \delta_\ell). \quad (2.108)$$

- Beispielsweise ist für $\ell = 0$ mit

$$j_0(x) = \frac{\sin x}{x}, \quad n_0(x) = -\frac{\cos x}{x} \quad (2.109)$$

$$\tan \delta_0 = -\tan kr_0 \quad \Rightarrow \quad \delta_0 = -kr_0. \quad (2.110)$$

- Im Argument des sin in (2.108) steht $+\delta_\ell$, also bedeuten negative Streuphasen δ_ℓ eine Verschiebung der Radialwellenfunktion hin zu größeren r .
- Im Fall der harten Kugeln ist klar: Wellenfunktion kann erst bei r_0 anfangen zu schwingen anstatt bei $r = 0$ (ohne Streupotential).
- Im Allgemeinen:

$$\text{repulsive Potentiale :} \quad \delta_\ell < 0, \quad (2.111)$$

$$\text{attraktive Potentiale :} \quad \delta_\ell > 0. \quad (2.112)$$

Niederenergetischer Grenzfall

- Für $k \rightarrow 0$ wird das Argument der sphärischen BESSEL- bzw. NEUMANN-Funktion klein. Verwendet man die entsprechenden asymptotischen Ausdrücke, erhält man

$$\tan \delta_\ell \stackrel{k \rightarrow 0}{\simeq} \delta_\ell \sim (-1)^{\ell+1} (kr_0)^{2\ell+1}, \quad (2.113)$$

d.h. je höher die Drehimpulsquantenzahl, desto geringer ist der Effekt des Streupotentials. Man kann diesen niederenergetischen Grenzfall verwenden, um mittels (2.113) die effektive Reichweite eines Potentials zu bestimmen.

- Für $k \rightarrow 0$ ist also $\ell = 0$ dominant, und wir haben wegen (2.102) $\sigma_\ell(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2\ell + 1) \sin^2 \delta_\ell$

$$\sigma(k) \simeq \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 kr_0 \simeq \frac{4\pi}{k^2} (kr_0)^2 = 4\pi r_0^2. \quad (2.114)$$

Man erhält also als Wirkungsquerschnitt die Oberfläche der Kugel (nicht den Querschnitt).

- Ganz allgemein [d.h. für irgendein Potential $V(r)$] kann man den Streuquerschnitt im niederenergetischen Grenzfall ebenfalls in der Form (2.114) schreiben,

$$\lim_{k \rightarrow 0} \sigma(k) = 4\pi a^2. \quad (2.115)$$

Der “effektive Radius” a heißt *Streulänge*. Im Fall der harten Kugeln ist die Streulänge a gerade gleich dem “wahren”, physikalischen Radius der Kugel r_0 .

Hochenergetischer Grenzfall

- Für $k \rightarrow \infty$ gilt

$$\tan \delta_\ell = \frac{j_\ell(kr_0)}{n_\ell(kr_0)} \simeq -\frac{\sin(kr_0 - \ell\pi/2)}{\cos(kr_0 - \ell\pi/2)}, \quad (2.116)$$

also

$$\delta_\ell = -kr_0 + \frac{\ell\pi}{2}. \quad (2.117)$$

- Einsetzen in (2.102):

$$\begin{aligned} \sigma(k) &= \frac{4\pi}{k^2} \left[\sin^2 kr_0 + 3 \sin^2(kr_0 - \pi/2) + 5 \sin^2(kr_0 - \pi) \right. \\ &\quad \left. + 7 \sin^2(kr_0 - 3\pi/2) + \dots \right] \\ &= \frac{4\pi}{k^2} \left[\sin^2 kr_0 + \underbrace{\sin^2(kr_0 - \pi/2)}_{\cos^2 kr_0} \right. \\ &\quad \left. + 2 \left\{ \underbrace{\sin^2(kr_0 - \pi/2)}_{\cos^2 kr_0} + \underbrace{\sin^2(kr_0 - \pi)}_{\sin^2 kr_0} \right\} \right. \\ &\quad \left. + 3 \left\{ \underbrace{\sin^2(kr_0 - \pi)}_{\sin^2 kr_0} + \underbrace{\sin^2(kr_0 - 3\pi/2)}_{\cos^2 kr_0} \right\} + \dots \right] \\ &= \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \ell = \frac{4\pi}{k^2} \frac{1}{2} \ell_{\max} (\ell_{\max} + 1). \end{aligned} \quad (2.118)$$

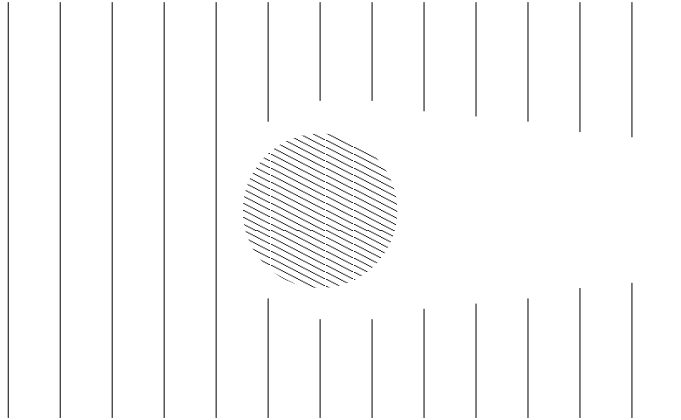
- Da die maximale, relevante Drehimpulsquantenzahl $\ell_{\max} \simeq kr_0$ ist, liefert dies

$$\sigma(k) \xrightarrow{kr_0 \gg 1} 2\pi r_0^2. \quad (2.119)$$

- In der klassischen Mechanik erhält man nur die Hälfte, nämlich den *geometrischen Querschnitt* $\sigma = \pi r_0^2$. Woher kommt der Unterschied?
- Eine detailliertere Rechnung liefert für den differentiellen Wirkungsquerschnitt harter Kugeln bei $kr_0 \gg 1$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4} r_0^2 (1 + \cot^2(\theta/2) J_1^2(kr_0 \sin \theta)). \quad (2.120)$$

- Der erste Term ist homogen und liefert nach Integration über $d\Omega$ gerade πr_0^2 .
- Der zweite Term liefert hauptsächlich Beiträge in Vorwärtsrichtung $\theta = 0$.



- Diese Erzeugung des Schattens trägt in der quantenmechanischen Rechnung zum Wirkungsquerschnitt bei⁶ und verdoppelt ihn.

2.3.2 Inelastische Streuung

- Wir hatten (2.85),

$$f_k(\theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) a_{\ell}(k) P_{\ell}(\cos \theta)$$

⁶Denn ψ_s muss im Schattenraum die einfallende (mathematisch durchlaufende) Welle e^{ikz} "weginterferieren".

und (2.97),

$$a_\ell(k) = \frac{e^{2i\delta_\ell} - 1}{2ik}.$$

- $S_\ell(k) = e^{2i\delta_\ell}$ heißt auch *S-Matrixelement der Partialwelle*.
- Um nun phänomenologisch inelastische Streuung zu beschreiben, multiplizieren wir ein $\eta_\ell(k)$ an das *S-Matrixelement der Partialwelle*,

$$S_\ell(k) = \eta_\ell(k) e^{2i\delta_\ell(k)}, \quad 0 \leq \eta_\ell \leq 1. \quad (2.121)$$

Damit können wir effektiv Anregungen im Target oder Vernichtung von Projektilteilchen beschreiben.

- Für $\eta_\ell = 1$ erhalten wir die bekannten Ergebnisse für den rein elastischen Fall.
- Es folgt

$$\begin{aligned} a_\ell(k) &= \frac{\eta_\ell(k) e^{2i\delta_\ell(k)} - 1}{2ik} \\ &= \frac{1}{2k} [\eta_\ell \sin 2\delta_\ell + i(1 - \eta_\ell \cos 2\delta_\ell)]. \end{aligned} \quad (2.122)$$

- Für den elastischen Streuquerschnitt erhalten wir [unter Zuhilfenahme der Orthogonalitätsrelation (2.101)]

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{el}}(k) &= \int |f_k(\theta)|^2 d\Omega = \int \sum_{\ell\ell'} (2\ell + 1)(2\ell' + 1) a_\ell^* a_{\ell'} P_\ell P_{\ell'} d\Omega \\ &= 2\pi \sum_{\ell} 2(2\ell + 1) |a_\ell|^2 \\ &= 4\pi \sum_{\ell} (2\ell + 1) \frac{1}{4k^2} [\eta_\ell^2 \sin^2 2\delta_\ell + (1 - \eta_\ell \cos 2\delta_\ell)^2] \\ &= 4\pi \sum_{\ell} \frac{2\ell + 1}{4k^2} (\eta_\ell^2 + 1 - 2\eta_\ell \cos 2\delta_\ell). \end{aligned} \quad (2.123)$$

- Um herauszubekommen, welcher Wahrscheinlichkeitsfluss aufgrund von inelastischen Prozessen verloren geht, berechnen wir

$$I = \int d\Omega r^2 \mathbf{e}_r \cdot \mathbf{j}, \quad (2.124)$$

wobei der Strom mit der Gesamtwellenfunktion (2.96) mit dem η_ℓ -modifizierten *S-Matrixelement*

$$\psi_{\mathbf{k}} \rightarrow e^{ikz} + \frac{e^{ikr}}{r} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \frac{\eta_\ell(k) e^{2i\delta_\ell} - 1}{2ik} P_\ell(\cos \theta) \quad (2.125)$$

berechnet wird. Solange nur elastische Prozesse stattfinden, verschwindet dieses Integral, denn es fließt genauso viel Wahrscheinlichkeitsdichte durch die Kugeloberfläche hinein wie heraus. Finden jedoch inelastische Prozesse statt, so kann $I \neq 0$ werden. Man erhält (\rightarrow Übung)

$$I = \frac{\hbar k}{m} \frac{\pi}{k^2} \sum_{\ell} (1 - \eta_{\ell}^2)(2\ell + 1), \quad (2.126)$$

sodass

$$\sigma_{\text{inel}} = \frac{I}{\frac{\hbar k}{m}} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{\ell} (1 - \eta_{\ell}^2)(2\ell + 1) \quad (2.127)$$

(was in der Tat für $\eta_{\ell} = 1$ verschwindet).

- Der Wirkungsquerschnitt für inelastische Streuung wird durch $\sigma = \sigma_{\text{el}} + \sigma_{\text{inel}}$ definiert, womit

$$\sigma = \sigma_{\text{el}} + \sigma_{\text{inel}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{\ell} (2\ell + 1)(1 - \eta_{\ell} \cos 2\delta_{\ell}) \quad (2.128)$$

folgt.

- Der Vergleich mit

$$f_k(\theta) = \sum_{\ell} (2\ell + 1) \frac{\eta_{\ell} e^{2i\delta_{\ell}} - 1}{2ik} P_{\ell}(\cos \theta) \quad (2.129)$$

zeigt, dass auch im inelastischen Fall das Optische Theorem

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \text{Im} f_k(0) \quad (2.130)$$

erfüllt ist.

2.4 Zweiteilchenstreuung

- Bisher haben wir Potentialstreuung betrachtet, wo Target und Projektil nicht “gleichberechtigt” behandelt werden. Wir befinden uns sozusagen im Bezugssystem, in dem das Target ruht (und haben stillschweigend angenommen, dass es sich dabei um ein Inertialsystem handelt). Dies ist eine gute Näherung, wenn das Target viel schwerer ist als die Projektile (z.B. Elektron auf Proton, α -Teilchen auf Goldfolie, ...).

- Was passiert, wenn ähnlich schwere Teilchen aneinander streuen? Oder gar identische Teilchen?
- Die Wellenfunktion für zwei weit entfernte, einfallenden Teilchen ist ein Produkt

$$\begin{aligned}
\psi_0 &= e^{ik_1 z_1} e^{ik_2 z_2} \\
&= \underbrace{e^{i(k_1+k_2)(z_1+z_2)/2}}_{\psi_0^{\text{cm}}(Z)} \underbrace{e^{i(z_1-z_2)(k_1-k_2)/2}}_{\psi_0^{\text{rel}}(z)} \\
&= \psi_0^{\text{cm}}(Z) \psi_0^{\text{rel}}(z). \tag{2.131}
\end{aligned}$$

- Hier haben wir die Schwerpunktkoordinate $Z = (z_1 + z_2)/2$ und die Relativkoordinate $z = z_1 - z_2$ eingeführt.
- Der erste Faktor beschreibt also die Schwerpunktbewegung [*center of mass* (cm)]. Wirken keine äußeren Kräfte, so bewegt sich der Schwerpunkt geradlinig und gleichförmig. Wir können daher in der Tat in das System wechseln, in dem der Schwerpunkt ruht, $k_1 = -k_2$, sodass $k_1 - k_2 = 2k_1$. Wir setzen $k := k_1$.
- Damit folgt

$$\psi_0^{\text{rel}}(z) = e^{ikz}. \tag{2.132}$$

- Das Potential $V(\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ beeinflusst nur die Relativbewegung, also

$$\begin{aligned}
\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \psi_0^{\text{cm}}(Z) [e^{ikz} + \psi_s^{\text{rel}}(\mathbf{r})] \\
&\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \psi_0^{\text{cm}}(Z) \left[e^{ikz} + f_k(\Omega) \frac{e^{ikr}}{r} \right]. \tag{2.133}
\end{aligned}$$

- Der die Relativbewegung beschreibende, zweite Faktor hat die gewohnte Struktur. Im Schwerpunktsystem haben wir es also mit den “gewohnten Gleichungen” zu tun.
- Anstelle der Projektillmasse m tritt nun in der SCHRÖDINGER-Gleichung für die Relativbewegung die *reduzierte Masse*

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{2.134}$$

auf (\rightarrow Übung).

- Da üblicherweise der Wirkungsquerschnitt im Laborsystem (L) und nicht im Schwerpunktsystem interessiert, muss am Ende der Rechnung noch in das Laborsystem transformiert werden:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_L} = \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{d\Omega}{d\Omega_L} \quad (2.135)$$

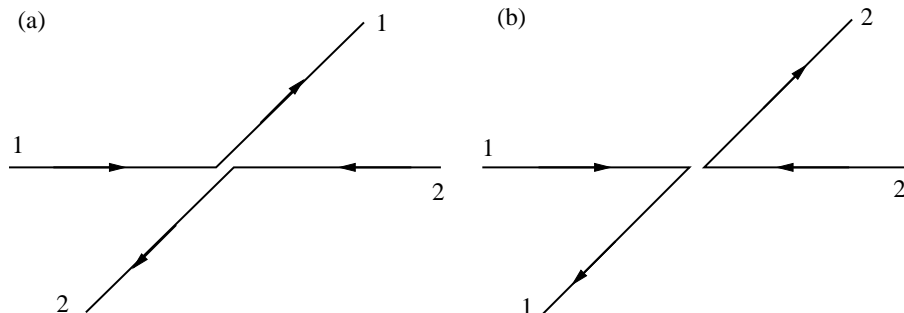
(\rightarrow Übung).

2.4.1 Streuung identischer Teilchen

- Beispiel: zwei Bosonen \rightarrow Gesamtwellenfunktion symmetrisch (s. nächstes Kapitel sowie Kapitel 5).
- Im Schwerpunktsystem ist die Schwerpunktwellenfunktion ψ_0^{cm} automatisch symmetrisch unter Teilchenaustausch $\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$.
- Aber: Relativkoordinate ändert Vorzeichen $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \xrightarrow{\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2} -\mathbf{r}$.
- Symmetrisierung (s. nächstes Kapitel sowie Kapitel 5):

$$\psi_{\text{rel.,sym.}}(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} (e^{ikz} + e^{-ikz}) + [f_k(\theta, \phi) + \overbrace{f_k(\pi - \theta, \phi + \pi)}^{\mathbf{e}_r \rightarrow -\mathbf{e}_r}] \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (2.136)$$

- Man kann bei identischen Teilchen prinzipiell nicht entscheiden, welches nach θ, ϕ und welches nach $\pi - \theta, \phi + \pi$ gestreut wurde.



- Daher: Interferenz,

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= |f_k(\theta, \phi) + f_k(\pi - \theta, \phi + \pi)|^2 \\ &= |f_k(\theta, \phi)|^2 + |f_k(\pi - \theta, \phi + \pi)|^2 + 2\text{Re}[f_k(\theta, \phi)f_k^*(\pi - \theta, \phi + \pi)]. \end{aligned} \quad (2.137)$$

COULOMB-Streuung identischer Teilchen

- Wir hatten für den Grenzfall verschwindender Abschirmung $\mu \rightarrow 0$ im YUKAWA-Potential in erster BORNSchen Näherung den RUTHERFORDschen differentiellen Wirkungsquerschnitt (2.53) reproduziert. Dort hatten wir die Streuung eines Elektrons an einem vorgegebenen, im Laborsystem ruhenden Potential $V(r) = Ze^2/r$ betrachtet. Nun interessiert uns die Streuung zweier identischer Teilchen, die jeweils die Ladung Ze haben. Daher erscheint ein zusätzliches Z in der RUTHERFORD-Formel:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{(Z^2e^2)^2}{16E^2 \sin^4 \theta/2}.$$

- Die exakte Phase der Streuamplitude kam in BORNScher Näherung nicht heraus. Die exakte Streuamplitude wurde in (2.54) angegeben:

$$f_k(\theta) = -\frac{\gamma}{2k \sin^2 \theta/2} e^{-i\gamma \ln \sin^2 \theta/2} \frac{\Gamma(1 + i\gamma)}{\Gamma(1 - i\gamma)}.$$

Der SOMMERFELD-Parameter ist ebenfalls mit einem zusätzlichen Z zu modifizieren. Außerdem ist die Energie der Projektilteilchen E im Laborsystem (in dem das Target ruht) gegeben, die Symmetriebetrachtungen erfolgen aber bzgl. der Relativkoordinate im cm-System. Daher

$$\gamma = \frac{Z^2e^2m}{\hbar^2k} = \frac{Z^2e^2}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}} \longrightarrow \frac{Z^2e^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{2E}}.$$

- Der Phasenfaktor kann nun bei der Streuung identischer Teilchen wegen des Interferenzterms in (2.137) wichtig werden:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\gamma^2}{4k^2 \sin^4 \theta/2} + \frac{\gamma^2}{4k^2 \sin^4 [(\pi - \theta)/2]}$$

$$\begin{aligned}
& +2\operatorname{Re}\frac{\gamma^2}{4k^2\sin^2\theta/2\sin^2[(\pi-\theta)/2]}e^{-i\gamma\{\ln\sin^2\theta/2-\ln\sin^2[(\pi-\theta)/2]\}} \\
& = \frac{\gamma^2}{4k^2}\left[\frac{1}{\sin^4\theta/2}+\frac{1}{\cos^4\theta/2}+\frac{2\cos(\gamma\ln\tan^2\theta/2)}{\sin^2\theta/2\cos^2\theta/2}\right] \\
& = \left(\frac{Z^2e^2}{4E}\right)^2\left[\frac{1}{\sin^4\theta/2}+\frac{1}{\cos^4\theta/2}+\frac{2\cos(\gamma\ln\tan^2\theta/2)}{\sin^2\theta/2\cos^2\theta/2}\right]. \quad (2.138)
\end{aligned}$$

- Hätten wir die gleiche Rechnung für eine ungerade Ortswellenfunktion durchgeführt, stünde vor dem dritten Term ein negatives Vorzeichen.
- Da im SOMMERFELD-Parameter γ im Nenner \hbar^2 steht, oszilliert der Interferenzterm $\sim \cos(\gamma\ln\tan^2\theta/2)$ für " $\hbar \rightarrow 0$ " sehr stark und kann von einem Detektor nicht mehr aufgelöst werden.
- Die Formel (2.138) für den differentiellen Wirkungsquerschnitt im cm-System bei COULOMB-Streuung identischer Teilchen heißt auch *MOTT-Formel*.
- In der Form (2.138) gilt sie nur für Spin-0-Bosonen. Allgemeiner gilt für Streuung identischer Teilchen mit jeweils Spin s

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z^2e^2}{4E}\right)^2 & \left[\frac{1}{\sin^4\theta/2}+\frac{1}{\cos^4\theta/2}\right. \\
& \left. + \frac{2(-1)^{2s}\cos(\gamma\ln\tan^2\theta/2)}{(2s+1)\sin^2\theta/2\cos^2\theta/2}\right] \quad (2.139)
\end{aligned}$$

(\rightarrow Übung).

Kapitel 3

Mehrelektronenatome

3.1 (Wiederholung einiger) Grundlagen

- Die Elektronen eines Atoms (Moleküls, Festkörpers, ...) werden in der Quantentheorie als *prinzipiell* ununterscheidbare Teilchen behandelt.

- HAMILTON-Operator für N Elektronen:

$$\hat{H} = \hat{H}(1, 2, 3, \dots, N), \quad (3.1)$$

wobei $1, 2, 3, \dots, N$ die Freiheitsgrade für Elektron 1, Elektron 2, etc. zusammenfasse, also z.B. Ort und Spin.

- Die Wellenfunktion kann man entsprechend

$$\psi = \psi(1, 2, 3, \dots, N) \quad (3.2)$$

schreiben.

- Wir führen den *Permutationsoperator* \hat{P}_{ij} ein,

$$\hat{P}_{ij}\psi(\dots, i, \dots, j, \dots) = \psi(\dots, j, \dots, i, \dots). \quad (3.3)$$

- Da $\hat{P}^2 = \hat{1}$ (wir lassen die Indizes ij weg, sofern sie beliebig sind) folgt, dass die Eigenwerte des Permutationsoperators ± 1 sind.
- Physikalisch sinnvolle HAMILTON-Operatoren einer “Teilchensorte” sind üblicherweise symmetrisch unter Teilchenaustausch (warum?), also

$$[\hat{H}, \hat{P}] = 0. \quad (3.4)$$

- Daraus folgt: wenn $\psi(1, 2, 3, \dots, N)$ Eigenfunktion von \hat{H} zum Eigenwert E , dann auch $\psi' = \hat{P}\psi$, denn aus $\hat{H}\psi = E\psi$ folgt

$$\hat{P}E\psi = E \underbrace{\hat{P}\psi}_{\psi'} = \hat{P}\hat{H}\psi \stackrel{[\hat{H}, \hat{P}]=0}{=} \hat{H} \underbrace{\hat{P}\psi}_{\psi'}, \quad (3.5)$$

also

$$\hat{H}\psi' = E\psi'. \quad (3.6)$$

- Es muss

$$\hat{P}_{ij}\psi(\dots, i, \dots, j, \dots) = \psi(\dots, j, \dots, i, \dots) = \pm\psi(\dots, i, \dots, j, \dots) \quad (3.7)$$

gelten, denn Observable sind Bilinearformen $\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle$ in der Wellenfunktion und müssen unter Teilchenaustausch invariant sein.¹ Oder in anderen Worten: verhält sich eine Wellenfunktion anders als in (3.7), dann kann man sich prinzipiell eine Messanordnung ausdenken, welche die Teilchen unterscheidet. Das ist ein Widerspruch zu der Annahme, dass es sich um identische Teilchen handelt.

- Beispiel: $\psi(1, 2) = \varphi(1, 2) \pm \varphi(2, 1)$. Anwenden von \hat{P}_{12} liefert $\hat{P}_{12}\psi(1, 2) = \varphi(2, 1) \pm \varphi(1, 2) = \pm\varphi(1, 2) + \varphi(2, 1) = \pm[\varphi(1, 2) \pm \varphi(2, 1)] = \pm\psi$.
- Wir nennen die Teilchen, die durch symmetrische Wellenfunktionen beschrieben werden *Bosonen*, die durch antisymmetrische Wellenfunktionen beschrieben werden *Fermionen*.
- Im sog. *Spin-Statistik-Theorem* (s. Feldtheorie, Kapitel 7) wird ein Zusammenhang zwischen “Statistik” (Bosonen oder Fermionen) und Spin (ganzzahlig oder halbzahlig) hergestellt.

¹Warum brauchen wir den allgemeineren Fall $\hat{P}|\psi\rangle = e^{i\varphi}|\psi\rangle$ nicht extra betrachten?

symmetrisch	antisymmetrisch
$\psi(1, 2) = \varphi(1, 2) + \varphi(2, 1)$	$\psi(1, 2) = \varphi(1, 2) - \varphi(2, 1)$
Bosonen	Fermionen
ganzzahliger Spin	halbzahliger Spin
Mesonen	Leptonen
π, K, ρ, ω	e, μ, τ
	Baryonen
	$p, n, \Lambda, \Sigma, \dots$
Eichbosonen	
$W^\pm, Z^0, \gamma, \text{Gluonen}$	Quarks
Higgs	
“zusammengesetzt”:	
${}^4\text{He}$	${}^3\text{He}$

- Aus der Antisymmetrie der fermionischen Wellenfunktionen folgt das “PAULI-Verbot”. Z.B. können zwei Elektronen nicht am gleichen Ort sein und die gleiche Spin-Projektion $m_s = \pm 1/2$ aufweisen, denn aus

$$\hat{P}_{ij}\psi(\dots, \underbrace{\mathbf{r}m_s}_i, \dots, \underbrace{\mathbf{r}m_s}_j, \dots) = \psi(\dots, \mathbf{r}m_s, \dots, \mathbf{r}m_s, \dots) \quad (3.8)$$

$$\stackrel{!}{=} -\psi(\dots, \mathbf{r}m_s, \dots, \mathbf{r}m_s, \dots).$$

folgt $\psi(\dots, \mathbf{r}m_s, \dots, \mathbf{r}m_s, \dots) = 0$. Da eine solche Wellenfunktion nicht normierbar ist, kann der entsprechende quantenmechanische Zustand nicht existieren.

- Im Fall nicht-wechselwirkender Teilchen hat der HAMILTON-Operator die Form einer einfachen Summe von Einteilchen-HAMILTON-Operatoren:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}(i). \quad (3.9)$$

- Daraus folgt, dass die SCHRÖDINGER-Gleichung in Einteilchen-SCHRÖDINGER-Gleichungen *separiert*:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \Rightarrow \quad \hat{H}(i)\varphi_{\alpha_i}(i) = E_{\alpha_i}\varphi_{\alpha_i}(i). \quad (3.10)$$

Hier bezeichnet der Index α_i den Zustand, in dem sich Teilchen i befindet. $\varphi_{\alpha_i}(i)$ sind sog. *Einteilchenwellenfunktionen*.

- Die Gesamtenergie E ist in diesem Fall nicht-wechselwirkender Teilchen die Summe der Einteilchenenergien,

$$E = \sum_i E_{\alpha_i}. \quad (3.11)$$

- Beispiel: zwei nicht-wechselwirkende Teilchen, $\hat{H} = \hat{H}(1) + \hat{H}(2)$.

$$[\hat{H}(1) + \hat{H}(2)] \underbrace{\varphi_{\alpha_1}(1)\varphi_{\alpha_2}(2)}_{\text{Separationsansatz}} = E\varphi_{\alpha_1}(1)\varphi_{\alpha_2}(2). \quad (3.12)$$

Da $\hat{H}(i)$ nur auf $\varphi_{\alpha_i}(i)$ wirkt, folgt

$$\underbrace{\hat{H}(1)\varphi_{\alpha_1}(1)}_{E_{\alpha_1}\varphi_{\alpha_1}(1)} \varphi_{\alpha_2}(2) + \varphi_{\alpha_1}(1) \underbrace{\hat{H}(2)\varphi_{\alpha_2}(2)}_{E_{\alpha_2}\varphi_{\alpha_2}(2)} = E\varphi_{\alpha_1}(1)\varphi_{\alpha_2}(2) \quad (3.13)$$

und somit

$$E_{\alpha_1} + E_{\alpha_2} = E. \quad (3.14)$$

- Eine Produktwellenfunktion aus Einteilchenwellenfunktionen

$$|\psi\rangle = \left| \varphi_{\alpha_1}^{(1)} \right\rangle \left| \varphi_{\alpha_2}^{(2)} \right\rangle \cdots \left| \varphi_{\alpha_N}^{(N)} \right\rangle, \quad (3.15)$$

wobei $\left| \varphi_{\alpha_i}^{(j)} \right\rangle$ bedeute, dass Teilchen j im Einteilcheneigenzustand α_i sei, löst also die wechselwirkungsfreie SCHRÖDINGER-Gleichung.

- Allerdings: bei identischen Teilchen muss noch die (Anti-) Symmetrie der Gesamtwellenfunktion gefordert werden.

- Eine Produktwellenfunktion aus Einteilchenwellenfunktionen wird durch den (Anti-) Symmetrisierungsoperator

$$\hat{A}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (\pm 1)^P \hat{P} \quad (3.16)$$

symmetrisiert (+) bzw. antisymmetrisiert (-). Hierbei soll \sum_P bedeuten, dass über alle möglichen Permutationen summiert wird. Die Zahl P in $(\pm 1)^P$ sei die Anzahl Zweierpermutationen, die nötig sind, um die Permutation auszuführen. Jede Permutation lässt sich als Hintereinanderausführung von Zweierpermutationen darstellen. Die Anzahl der Zweierpermutationen ist gerade oder ungerade. Dementsprechend bezeichnet man auch die Permutation selbst als gerade oder ungerade.

- Für Fermionen kann man deren antisymmetrische Wellenfunktion auch als sog. SLATER-Determinante schreiben,² denn \hat{A}^- ist, bis auf den Vorfaktor, gerade die Definition einer Determinante,

$$\hat{A}^- \left| \varphi_{\alpha_1}^{(1)} \right\rangle \left| \varphi_{\alpha_2}^{(2)} \right\rangle \cdots \left| \varphi_{\alpha_N}^{(N)} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \left| \varphi_{\alpha_1}^{(1)} \right\rangle & \left| \varphi_{\alpha_1}^{(2)} \right\rangle & \cdots & \left| \varphi_{\alpha_1}^{(N)} \right\rangle \\ \left| \varphi_{\alpha_2}^{(1)} \right\rangle & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & \\ \left| \varphi_{\alpha_N}^{(1)} \right\rangle & \cdots & & \left| \varphi_{\alpha_N}^{(N)} \right\rangle \end{vmatrix}. \quad (3.17)$$

- Zwei Zustände gleich \rightarrow zwei Zeilen gleich \rightarrow Determinante verschwindet (PAULI-Verbot).
- “Teilchenaustausch” bedeutet Vertauschen zweier Spalten \rightarrow Vorzeichenwechsel.
- Man könnte Zeilen mit Spalten vertauschen (d.h. transponieren), da die Determinante unter dieser Operation invariant bleibt. Vertauschung von Zeilen mit Spalten bedeutet Vertauschung von Teilchenindex und Zustand.

²Das symmetrische (also bosonische) Pendant heißt *Permanente*.

3.2 Helium-Atom

- He-Atom und He-ähnliche Ionen (H^- , Li^+ , Be^{2+} etc.) sind als Zweielektronensysteme die einfachsten Mehrelektronensysteme.
- HAMILTON-Operator (ohne Spin-Bahn-Kopplung etc., kommt später in Abschnitt 5.1.3)

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^2 \underbrace{\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right)}_{\hat{H}(i)} + \underbrace{\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}}_{\hat{V}(1,2)}. \quad (3.18)$$

- Vernachlässigt man $\hat{V}(1, 2)$ (sehr grobe Näherung, s.u.), so haben wir den Fall zweier nicht-wechselwirkender Elektronen, und es gilt (3.12)ff.
- Die SCHRÖDINGER-Gleichung für $\hat{V}(1, 2) = 0$,

$$[\hat{H}(1) + \hat{H}(2)] |\psi\rangle = (E_{n_1} + E_{n_2}) |\psi\rangle \quad (3.19)$$

wird durch den Produktansatz

$$|\Psi\rangle = |n_1 \ell_1 m_1\rangle |n_2 \ell_2 m_2\rangle \quad (3.20)$$

gelöst, wobei n , ℓ , m in üblicher Notation die Haupt-, Drehimpuls- und magnetische (Projektion des Drehimpulses auf Quantisierungsachse) Quantenzahlen sind, für die bekanntlich (?) im Fall von COULOMB-Potentialen

$$n = 1, 2, \dots, \quad \ell = 0, 1, \dots, n-1, \quad m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell \quad (3.21)$$

gilt.

- Von der Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung für das Wasserstoffatom wissen wir

$$E_n = -\frac{mZ^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{mc^2}{2} \alpha^2 \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{Z^2}{n^2} \text{Ry}, \quad (3.22)$$

wobei $\alpha \simeq 1/137$ die Feinstrukturkonstante ist und ein ‘‘RYDBERG’’ $\text{Ry} = 13.6 \text{ eV}$.

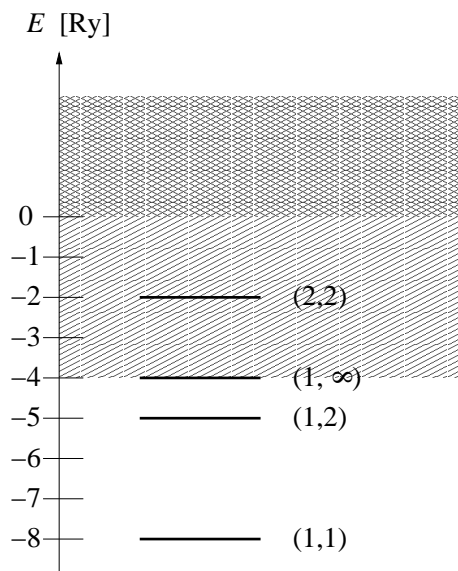
- Damit erhalten wir als mögliche Kombinationen für $Z = 2$

n_1	n_2	E [Ry]
1	1	$-4/1 - 4/1 = -8$
1	2	$-4/1 - 4/4 = -5$
1	3	$-4/1 - 4/9 = -40/9$
\vdots	\vdots	
1	∞	$-4/1 - 0 = -4$
2	2	$-4/4 - 4/4 = -2$

- Die Ionisierungsenergie wäre damit

$$\begin{aligned}
 E_{\text{ion}} &= E(\text{He}^+ \text{ im Grundzustand} + e \text{ mit } 0 \text{ kin. Energie}) \\
 &\quad - E(\text{He im Grundzustand}) \qquad (3.23) \\
 &= -4 \text{ Ry} - (-8 \text{ Ry}) = 4 \text{ Ry}.
 \end{aligned}$$

- Der niedrigste doppeltangeregte Zustand $(n_1, n_2) = (2, 2)$ liegt energetisch bereits höher als der einfach ionisierte $(1, \infty)$ -Zustand. Der doppelt angeregte Zustand zerfällt daher (unter z.B. störungstheoretischer Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung \hat{V}) in He^+ und ein freies Elektron mit der entsprechenden Differenzenergie. Solche Zustände nennt man *autoionisierend*.



- Streute man ein freies Elektron an He^+ , würde bei der entsprechenden Gesamtenergie, die dem autoionisierenden Zustand entspricht, eine sog. Resonanz (mit erhöhtem Wirkungsquerschnitt) auftreten.

3.2.1 Antisymmetrisierung

- Auch wenn der Spin nicht im HAMILTON-Operator auftaucht, spielt er durch die Forderung einer antisymmetrischen Wellenfunktion eine Rolle.
- Die beiden Elektronenspins $s_1, s_2 = 1/2$ in He können sich zu $S = 0$ oder $S = 1$ addieren (warum?):

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2 \quad \Rightarrow \quad \underbrace{|s_1 - s_2|}_0 \leq S \leq \underbrace{s_1 + s_2}_1. \quad (3.24)$$

- Der Spin-Eigenzustand für $S = 0$ (“spin-singlet”) lautet (\rightarrow Übung)

$$|S, M_S\rangle = |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle), \quad (3.25)$$

wobei

$$|+-\rangle = |s_1 = 1/2, m_{s_1} = +1/2\rangle |s_2 = 1/2, m_{s_2} = -1/2\rangle \quad (3.26)$$

und entsprechend

$$|-+\rangle = |s_1 = 1/2, m_{s_1} = -1/2\rangle |s_2 = 1/2, m_{s_2} = +1/2\rangle. \quad (3.27)$$

- Die drei “spin-triplet”-Zustände, die zu $S = 1$ gehören, lauten (\rightarrow Übung)

$$|1, -1\rangle = |--\rangle, \quad (3.28)$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle), \quad (3.29)$$

$$|1, 1\rangle = |++\rangle. \quad (3.30)$$

- Der spin-singlet-Zustand ist antisymmetrisch,

$$\hat{P}_{12} \underbrace{|0, 0\rangle}_{|S, M_S\rangle} = -|0, 0\rangle. \quad (3.31)$$

Daher muss der “Rest” des Zustands (in Ortsdarstellung ist das dann die Ortswellenfunktion) symmetrisch sein. Für den Grundzustand schreiben wir

$$|0_P\rangle = \overbrace{\underbrace{|100\rangle}_{|n_1 \ell_1 m_1\rangle} \underbrace{|100\rangle}_{|n_2 \ell_2 m_2\rangle}}^{\text{symm.}} \underbrace{|0, 0\rangle}_{|S, M_S\rangle}. \quad (3.32)$$

Der Index “P” steht für *Parahelium*.

- Bei den spin-triplet-Zuständen ist der Spinanteil symmetrisch. Also muss der Rest antisymmetrisch sein. Damit das funktioniert, müssen wir einen zweiten räumlichen Einteilchenzustand $|2\ell m\rangle$ ins Spiel bringen, da sich $|100\rangle |100\rangle$ nicht antisymmetrisieren lässt,

$$|0_O\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|100\rangle |2\ell m\rangle - |2\ell m\rangle |100\rangle \right) |1, M_S\rangle. \quad (3.33)$$

Der Index “O” steht für *Orthohelium*.

- Man kann sich auch andere total antisymmetrischen Zustände überlegen, z.B.

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(|100\rangle |2\ell m\rangle |+-\rangle - |2\ell m\rangle |100\rangle |-+\rangle \right), \quad (3.34)$$

bei denen der Spinanteil und der Rest nicht faktorisieren. Allerdings sind diese dann keine Eigenzustände zu \hat{S}_z und \hat{S}^2 . Außerdem ist $\hat{V}(1, 2)$ in ihnen nicht diagonal. Sie sind daher für Störungstheorie (s.u.) ungeeignet.

- Wie oben schon angemerkt, ist die Vernachlässigung von $\hat{V}(1, 2)$ eine sehr grobe Näherung. In der Tat ist die exakte Grundzustandsenergie des He-Atoms nur $E_{\text{He},0} = -78.975 \text{ eV} = -5.807 \text{ Ry}$ und nicht -8 Ry . Die Elektronenabstoßung hebt die Grundzustandsenergie an, da es dann energetisch weniger vorteilhaft ist, wenn sich beide Elektronen am gleichen Ort aufhalten.

3.2.2 Störungstheoretische Behandlung der Elektronenabstoßung

- In Störungstheorie berechnen wir den Energieerwartungswert des Störoperators $\hat{V}(1, 2)$ mit den ungestörten Zuständen. Die Energiekorrektur für den He-Grundzustand in erster Ordnung Störungstheorie ist also

$$\Delta E = \langle 0_P | \hat{V}(1, 2) | 0_P \rangle. \quad (3.35)$$

- Da \hat{V} unabhängig vom Spin ist, bleibt lediglich

$$\Delta E = \langle 100 | \langle 100 | \hat{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | 100 \rangle | 100 \rangle \quad (3.36)$$

$$= e^2 \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \frac{|\Psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 |\Psi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (3.37)$$

mit den wasserstoffartigen Wellenfunktionen

$$\psi_{100}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}, \quad (3.38)$$

mit dem BOHR-Radius

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 5.29 \cdot 10^{-9} \text{ cm} = 0.529 \text{ \AA}. \quad (3.39)$$

- Wir rechnen

$$\begin{aligned} \Delta E &= e^2 \left(\frac{(Z/a_0)^3}{\pi} \right)^2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1/a_0} \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2Zr_2/a_0} \\ &\quad \times \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \end{aligned} \quad (3.40)$$

- Um die Winkelintegration auszuführen, nutzen wir die sphärische Multipolentwicklung

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \left\{ \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{r_{<}^\ell}{r_{>}^{\ell+1}} Y_{\ell m}^*(\Omega_1) Y_{\ell m}(\Omega_2) \right\}, \quad (3.41)$$

wobei $r_> = \max(r_1, r_2)$ und $r_< = \min(r_1, r_2)$, sowie die Orthonormalitätsrelation der Kugelflächenfunktionen,

$$\int d\Omega Y_{\ell'm'}^*(\Omega) Y_{\ell m}(\Omega) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \quad (3.42)$$

und erhalten (\rightarrow Übung)

$$\int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{(4\pi)^2}{\max(r_1, r_2)}. \quad (3.43)$$

- Damit wird also

$$\begin{aligned} \Delta E = e^2 & \left(\frac{(Z/a_0)^3}{\pi} \right)^2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1/a_0} \\ & \times \left\{ \frac{(4\pi)^2}{r_1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-2Zr_2/a_0} + (4\pi)^2 \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-2Zr_2/a_0} \right\}. \end{aligned} \quad (3.44)$$

- Man erhält (\rightarrow Übung)

$$\Delta E = \frac{5 Z e^2}{4 2a_0} = \frac{5}{4} Z \frac{mc^2 \alpha^2}{2} = \frac{5}{4} Z \text{ Ry}. \quad (3.45)$$

- Für $Z = 2$ liefert dies

$$E = E_0 + \Delta E = -8 \text{ Ry} + 2.5 \text{ Ry} = -5.5 \text{ Ry} = -74.8 \text{ eV}. \quad (3.46)$$

- Dies ist schon eine deutliche Verbesserung in Richtung des exakten Wertes -5.8 Ry .

Austauschwechselwirkung

- Für einfach angeregte Zustände (d.h., eines der Elektronen bleibt im niedrigsten Zustand $|100\rangle$, das andere befindet sich in einem energetisch höheren Zustand $|n\ell m\rangle \neq |100\rangle$) findet man die

(störungstheoretische) Energieverschiebung aufgrund von Elektronenabstoßung

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{nl}^{\pm} &= \frac{e^2}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{|\psi_{100}(\mathbf{r}_1)\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\
 &= e^2 \left[\int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{|\psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right. \\
 &\quad \left. \pm \int d^3r_1 \int d^3r_2 \frac{\psi_{100}^*(\mathbf{r}_1)\psi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2)\psi_{100}(\mathbf{r}_2)\psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] \\
 &=: J_{nl} \pm K_{nl}. \tag{3.47}
 \end{aligned}$$

Das obere Vorzeichen bezieht sich auf den spin-singlet-Fall, das untere auf den spin-triplet-Fall.

- J_{nl} ist der Beitrag der sog. *direkten Wechselwirkung*, wie zwischen zwei klassischen Ladungsverteilungen $\rho_1(\mathbf{r}_1) = e|\psi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2$, $\rho_2(\mathbf{r}_2) = e|\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2)|^2$.
- K_{nl} ist der Beitrag der sog. *Austauschwechselwirkung*. Man kann zeigen, dass $K_{nl} > 0$. Es ist aber auch aus physikalischen Gründen leicht einzusehen, dass es so sein muss (\rightarrow Übung).
- Man beachte: Obwohl im HAMILTON-Operator keine Wechselwirkung der Spins berücksichtigt wird, geht die Spinkonfiguration über die Symmetrie der Wellenfunktion in den Energiewert ein! Genauer: Die Symmetrie des Spinanteils der Wellenfunktion bestimmt die Symmetrie des Ortsanteils, und dieser geht in die Berechnung ein. Es handelt sich bei der Austauschwechselwirkung also um eine neue Art von Wechselwirkung, die *nicht* von einem Potential herrührt!
- ΔE_{nl}^{\pm} ist unabhängig von der magnetischen Quantenzahl m , da

$$\left[\hat{\mathbf{L}}, \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right] = \mathbf{0}, \quad \hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{l}}_1 + \hat{\mathbf{l}}_2 \tag{3.48}$$

(soll heißen: $\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$ vertauscht mit *jeder* Komponente von $\hat{\mathbf{L}}$) (\rightarrow Übung).

3.2.3 Variationsansatz

- Wir möchten nun einen noch genaueren Wert für die Grundzustandsenergie He-artiger Ionen als den eben mit Störungstheorie erster Ordnung berechneten (3.45) und verwenden dazu die Variationsmethode aus Abschnitt 1.2.
- Idee: bestimme eine effektive Kernladungszahl $Z^* < Z$, welche die Elektronenabstoßung effektiv berücksichtigt. Z^* ist also hier der Variationsparameter. Ansonsten bleibt alles wasserstoffähnlich.
- Ansatz: Produktwellenfunktion aus

$$\psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z^*}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Z^*r/a_0}. \quad (3.49)$$

- Schreiben wir den HAMILTON-Operator (3.18) um als

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} - \frac{Z^*e^2}{r_i} - \frac{(Z - Z^*)e^2}{r_i} \right) + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (3.50)$$

so erkennen wir, dass der Energieerwartungswert $E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ in der Form

$$E(Z^*) = 2E_0(Z^*) - 2\langle \psi | \frac{(Z - Z^*)e^2}{r_1} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \psi \rangle \quad (3.51)$$

geschrieben werden kann. Dabei ist es im mittleren Term egal, ob im Nenner r_1 oder r_2 steht.

- Wir können nun oben bereits berechnete Ergebnisse für die Grundzustandskonfiguration (Parahelium) verwenden:

$$2E_0(Z^*) = -2Z^{*2} \text{Ry}, \quad (3.52)$$

$$\begin{aligned} -2\langle \psi | \frac{(Z - Z^*)e^2}{r_1} | \psi \rangle &= -2 \frac{Z - Z^*}{Z^*} \underbrace{\langle \psi | \frac{Z^*e^2}{r_1} | \psi \rangle}_{-E_{\text{pot}}(Z^*)} \\ &= -2 \frac{Z - Z^*}{Z^*} \overbrace{2Z^{*2} \text{Ry}} \end{aligned} \quad (3.53)$$

$$\langle \psi | \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \psi \rangle = \frac{5}{4} Z^* \text{Ry}. \quad (3.54)$$

- In (3.53) haben wir den Virialsatz $E_{\text{kin}} = -\frac{1}{2}E_{\text{pot}}$ für das COULOMB-Potential benutzt:

$$E = \underbrace{E_{\text{kin}}}_{-\frac{1}{2}E_{\text{pot}}} + E_{\text{pot}} = \frac{1}{2}E_{\text{pot}}. \quad (3.55)$$

- Damit erhält man also

$$E(Z^*) = -2 \text{Ry} \left(-Z^{*2} + 2ZZ^* - \frac{5}{8}Z^* \right). \quad (3.56)$$

- Das Energieminimum erhält man aus

$$\frac{\partial E}{\partial Z^*} \stackrel{!}{=} 0, \quad (3.57)$$

und zwar

$$Z^* = Z - \frac{5}{16}. \quad (3.58)$$

- Einsetzen in $E(Z^*)$ liefert

$$E_0 = \left[-2Z^2 + \frac{5}{4}Z - 2 \left(\frac{5}{16} \right)^2 \right] \text{Ry}. \quad (3.59)$$

- Man sieht: der erste Term ist das Ergebnis für nicht-wechselwirkende Elektronen. Der zweite Term ist die gleiche Energiekorrektur, die man auch in erster Ordnung Störungstheorie [s. (3.45)] erhält. Der dritte Term ist neu. Er verringert die obere Schranke für die wahre Grundzustandsenergie weiter (vgl. RITZsches Variationsprinzip in Abschnitt 1.2). Unser Variationsansatz ist in diesem Sinne erster Ordnung Störungstheorie überlegen.
- Für $Z = 2$ liefert (3.59)

$$E_0 = -5.7 \text{Ry} < \underbrace{-5.5 \text{Ry}}_{\text{erste Ordng. Strgsth.}}, \quad (3.60)$$

liegt also schon ziemlich dicht am richtigen Wert $E_0 = -5.8 \text{Ry}$ dran.

Existenz von H^- : Ein Beispiel für starke Elektronenkorrelation

- Es ist erstaunlich, dass H^- einen stabilen Grundzustand hat, obwohl netto eine negative Elementarladung als Überschuss im System vorliegt. Wie schafft das eine Proton, zwei Elektronen “in Schach zu halten”?
- Die beiden Elektronen in H^- sind *korreliert*.
- *Korrelation* bedeutet in diesem Zusammenhang, dass man den Ortsteil der Zweiteilchenwellenfunktion nicht als Produkt von Einteilchenwellenfunktionen schreiben kann.
- In der Tat sagt unser Variationsansatz kein stabiles H^- voraus, denn für $Z = 1$ ergibt sich aus (3.59)

$$E_0 = \left[-2 + \frac{5}{4} - 2 \left(\frac{5}{16} \right)^2 \right] \text{Ry} = -0.945 \text{Ry} > -1 \text{Ry}, \quad (3.61)$$

d.h., H^- würde in ein neutrales H und ein freies Elektron zerfallen.

- HILLERAAS hatte die Idee, direkt Korrelation in den Variationsansatz für die Wellenfunktion “einzubauen”:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{-s} f(s, t, u, c_i), \quad i = 0, 1, 2, \dots, i_{\max}, \quad (3.62)$$

$$s = \alpha^*(r_1 + r_2), \quad t = \alpha^*(r_1 - r_2), \quad u = \alpha^*|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|.$$

$f(s, t, u, c_i)$ besteht aus einer Summe über i mit Koeffizienten c_i , deren genaue Gestalt hier nicht diskutiert werden soll.

- HILLERAAS konstruierte f derart, dass alle in $\langle H \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ auftretenden Integrale analytisch lösbar sind.
- Die Forderungen

$$\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \alpha^*} \stackrel{!}{=} 0, \quad \forall i \quad \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial c_i} \stackrel{!}{=} 0 \quad (3.63)$$

bilden ein gekoppeltes Gleichungssystem für α^* und die c_i . Dessen Lösung führt zu E_0 von sehr hoher Genauigkeit, sofern man ausreichend viele c_i mitnimmt.

- Achtung! Eine sehr genaue Lösung einer *gegebenen* SCHRÖDINGER-Gleichung mittels Variationsrechnung mit ausreichend vielen Parametern bedeutet noch nicht, dass das Ergebnis sich immer mehr dem exakten, experimentellen Resultat annähert, denn der HAMILTON-Operator selbst könnte noch zu ungenau sein. Welche Effekte haben wir in (3.18) noch nicht berücksichtigt (\rightarrow Übung)?
- Betrachtet man den Aufwand zum Lösen der SCHRÖDINGER-Gleichung, hat man den Eindruck, zwei Elektronen sind schon (mindestens) eines zu viel. Die Situation wird für *Vielelektronensysteme* wie z.B. schwerere Atome nicht besser. Gesucht sind *systematische* und *vielseitig anwendbare* Methoden, um quantenmechanische Vielteilchensysteme *effizient* (numerisch) behandeln zu können. Die wichtigsten werden wir im folgenden behandeln.

3.3 HARTREE- und HARTREE-FOCK-Methode

- Wir betrachten N Elektronen, die sich in einem äußeren Potential Ze^2/r bewegen und sich gegenseitig abstoßen:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (3.64)$$

Hierbei bedeutet

$$\sum_{i>j} = \sum_{j=1}^N \sum_{i=j+1}^N = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{i-1}.$$

Alternativ kann man auch schreiben

$$\sum_{i>j} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N.$$

- \hat{H} ist invariant unter Teilchenaustausch und vertauscht daher mit dem Permutationsoperator, so wie es bei einem System aus ununterscheidbaren Elektronen sein muss.
- Die Vielelektronenwellenfunktion $\psi(1, 2, 3, \dots, N)$ erfüllt die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\hat{H}\psi(1, 2, 3, \dots, N) = E\psi(1, 2, 3, \dots, N) \quad (3.65)$$

und muss antisymmetrisch sein.

- Die exakte, analytische Lösung dieses Problems ist für $N > 1$ nicht möglich. Selbst eine numerische Lösung für größere N ist hart, da der Rechenaufwand exponentiell mit N steigt (sog. “exponential wall”).
- Idee: leite effektive Einteilchen-SCHRÖDINGER-Gleichung ab, die ein Elektron unter dem Einfluss des Kernpotentials und dem *mittleren Potential aller anderen Elektronen* (“mean-field”-Näherung) beschreibt.

3.3.1 HARTREE-Näherung

- Ansatz für die Wellenfunktion: Produkt aus Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_k(i)$ (d.h. Teilchen i im Einteilchenzustand k), z.B.³

$$\Psi(1, 2, 3, \dots, N) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3)\cdots\varphi_N(N). \quad (3.66)$$

- Wir verzichten hier zunächst einmal auf die Antisymmetrisierung.⁴
- Die Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_k(i)$ haben einen Spin- und einen Ortsanteil,

$$\varphi_k(i) = \varphi_k(\mathbf{r}_i)\chi_k(m_{si}). \quad (3.67)$$

³Das α im unteren Index in der Kennzeichnung des Zustands aus Abschnitt 3.1 ersparen wir uns hier.

⁴Diese wird zum “FOCK-Term” in Abschnitt 3.3.3 führen.

- Wir setzen voraus, dass die Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_k(i)$ normiert sind,

$$\int d\mathbf{1} |\varphi_k(\mathbf{1})|^2 = 1. \quad (3.68)$$

Hierbei soll

$$\int d\mathbf{1} = \sum_{m_{s1}=-1/2}^{1/2} \int d^3r_1 \quad (3.69)$$

bedeuten. Es gilt also separat

$$\int d^3r |\varphi_k(\mathbf{r})|^2 = 1 \quad (3.70)$$

und

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |\chi_k(m_s)|^2 = 1. \quad (3.71)$$

- Wir wollen nun die Energie minimieren. D.h. wir suchen einen Satz von Einteilchenortswellenfunktionen, für den

$$\langle \tilde{H} \rangle = \langle H \rangle - \sum_k \epsilon_k \left(\int d^3r |\varphi_k(\mathbf{r})|^2 - 1 \right) \quad (3.72)$$

minimiert wird. Hier haben wir die Bedingung, dass die Einteilchenortswellenfunktionen normiert sind, durch LAGRANGE-Parameter ϵ_k berücksichtigt.

- Berechnen und Einsetzen von $\langle H \rangle$ liefert

$$\begin{aligned} \langle \tilde{H} \rangle &= \sum_j \int d^3r_1 \cdots \int d^3r_N \varphi_1^*(\mathbf{r}_1) \cdots \varphi_N^*(\mathbf{r}_N) \\ &\quad \times \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - \frac{Ze^2}{r_j} \right] \varphi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \varphi_N(\mathbf{r}_N) \\ &\quad - \sum_k \epsilon_k \left(\int d^3r |\varphi_k(\mathbf{r})|^2 - 1 \right) \\ &\quad + \sum_{i>j} \int d^3r_1 \cdots \int d^3r_N \frac{e^2 \varphi_1^*(\mathbf{r}_1) \cdots \varphi_N^*(\mathbf{r}_N) \varphi_1(\mathbf{r}_1) \cdots \varphi_N(\mathbf{r}_N)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_j \left\{ \int d^3r \varphi_j^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} - \epsilon_j \right] \varphi_j(\mathbf{r}) + \epsilon_j \right\} \\
&\quad + \sum_{i>j} \int d^3r \int d^3r' \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}'). \quad (3.73)
\end{aligned}$$

- Im zweiten Schritt wurden alle Integrationen ausgeführt, die wegen der Normierung lediglich einen Faktor 1 liefern.
- Man überzeuge sich davon (\rightarrow Übung), dass wenn wir den Spinanteil der Einteilchenwellenfunktionen mitgeschleppt hätten, auch kein anderes Ergebnis vorläge. Dies liegt daran, dass der HAMILTON-Operator spinunabhängig ist.
- Um das Minimum zu finden, wird nun variiert,

$$\frac{\delta \langle \tilde{H} \rangle}{\delta \varphi_k^*} \stackrel{!}{=} 0. \quad (3.74)$$

- Zur Erinnerung: Variation eines Funktionals $f[\varphi(x)]$

$$\delta f[\varphi(x)] = f[\varphi(x) + \delta\varphi(x)] - f[\varphi(x)]. \quad (3.75)$$

- Die Variationsableitung $\frac{\delta f}{\delta \varphi}$ ist definiert durch

$$\int dx \frac{\delta f}{\delta \varphi} \delta \varphi = \delta f[\varphi(x)]. \quad (3.76)$$

- In der Praxis rechnet man $\delta f[\varphi(x)]$ mittels (3.75) aus und liest $\frac{\delta f}{\delta \varphi}$ mittels (3.76) ab.
- Wir erhalten für eine Variation bzgl. φ_k^*

$$\begin{aligned}
\delta \langle \tilde{H} \rangle &= \int d^3r \left[\delta \varphi_k^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} - \epsilon_k \right) \varphi_k(\mathbf{r}) \right] \\
&\quad + \sum_{i>j} \delta_{ik} \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2 \delta \varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
&\quad + \sum_{i>j} \delta_{jk} \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2 \varphi_i^*(\mathbf{r}) \delta \varphi_k^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3.77)
\end{aligned}$$

mit den KRONECKER-Deltas δ_{ik} und δ_{jk} . Im letzten Term kann man die Summationsindizes i und j sowie die Integrationsvariablen \mathbf{r} und \mathbf{r}' vertauschen, sodass man

$$\sum_{j>i} \delta_{ik} \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2 \varphi_j^*(\mathbf{r}') \delta \varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.78)$$

erhält. Dann liefern die beiden Wechselwirkungsterme in (3.77) zusammen

$$\sum_{j \neq k} \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2 \delta \varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_k(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.79)$$

- Somit folgt

$$\begin{aligned} \delta \langle \tilde{H} \rangle = \int d^3r \delta \varphi_k^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} - \epsilon_k \right. \\ \left. + \sum_{j \neq k} \int d^3r' \frac{e^2 |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \varphi_k(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.80)$$

- Hieran können wir mittels (3.76) $\frac{\delta \langle \tilde{H} \rangle}{\delta \varphi_k^*}$ ablesen [nämlich die eckige Klammer mal $\varphi_k(\mathbf{r})$].
- Somit liefert (3.74) die HARTREE-Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + V_k(\mathbf{r}) \right] \varphi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \varphi_k(\mathbf{r}) \quad (3.81)$$

mit dem HARTREE-Potential

$$V_k(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq k} \int d^3r' \frac{e^2 |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.82)$$

- Die HARTREE-Gleichung (3.81) hätte man auch erraten können, denn der HAMILTON-Operator besteht offenbar aus kin. Energie + pot. Energie im Potential des Kerns + Wechselwirkung mit allen *anderen* Elektronen.

- Das HARTREE-Potential V_k hängt von Einteilchenortswellenfunktionen ab. Daher ist die HARTREE-Gleichung eine *nichtlineare* SCHRÖDINGER-Gleichung, die *selbstkonsistent* gelöst werden muss. Außerdem gilt für nichtlineare Gleichungen kein Superpositionsprinzip.
- V_k ist im Allgemeinen für jedes *Orbital* φ_k anders. Daher werden die selbstkonsistent gefundenen, gemäß des PAULI-Verbots besetzten φ_k , $k = 1, 2, \dots, N$ i.a. nicht orthogonal sein. Es bietet sich die Vereinfachung

$$V_k(\mathbf{r}) \longrightarrow V(\mathbf{r}) = \sum_j \int d^3r' \frac{e^2 |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.83)$$

an. Dann “sehen” alle Elektronen das gleiche gemittelte Potential, und die Orbitale φ_k der selbstkonsistenten Lösung werden automatisch orthogonal sein.

- Problem: Potential $V(\mathbf{r})$ in (3.83) hat einen unphysikalischen *Selbstenergiebeitrag*, da das Orbital φ_k die “eigene” Ladungsverteilung “spürt”.
- In der Praxis verwendet man meist die sog. *Zentralfeldnäherung*,

$$V(\mathbf{r}) \longrightarrow \bar{V}(r) = \frac{1}{4\pi} \int d\Omega V(\mathbf{r}). \quad (3.84)$$

Das HARTREE-Potential wird also durch Mitteln über die Winkel kugelsymmetrisch gemacht. Dies hat den Vorteil, dass ℓ und m , wie im Fall nichtwechselwirkender Elektronen in einem kugelsymmetrischen Potential, gute (Einteilchen-) Quantenzahlen bleiben.

- Die Gesamtenergie ist bei nichtlinearen SCHRÖDINGER-Gleichungen im Allgemeinen nicht mehr einfach nur die Summe der Einteilchenenergien (wie es bei nicht-wechselwirkenden Teilchen der Fall war). Aus der HARTREE-Gleichung (3.81) folgt

nach Multiplikation mit $\varphi_k^*(\mathbf{r})$ und Integration über \mathbf{r}

$$\epsilon_k = \int d^3r \varphi_k^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) \varphi_k + \int d^3r \varphi_k^* \sum_{j \neq k} \int d^3r' \frac{e^2 |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_k \quad (3.85)$$

(Argument \mathbf{r} unterdrückt in $\varphi_k^{(*)}$). Vergleich mit $E = \langle H \rangle$ liefert (\rightarrow Übung)

$$E = \sum_i \epsilon_i - \sum_{i < j} \int d^3r \int d^3r' \frac{e^2 |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.86)$$

Der letzte Term zieht die doppelt gezählten Wechselwirkungen in der Summe $\sum_i \epsilon_i$ wieder ab.

3.3.2 Rechnen mit SLATER-Determinanten

- Als Vorbereitung für die Ableitung der HARTREE-FOCK-Gleichung für Fermionen ist es nützlich, sich mit dem Rechnen mit SLATER-Determinanten

$$\hat{A}^- |\varphi_1\rangle |\varphi_2\rangle \cdots |\varphi_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |\varphi_1^{(1)}\rangle & |\varphi_1^{(2)}\rangle & \cdots & |\varphi_1^{(N)}\rangle \\ |\varphi_2^{(1)}\rangle & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & \\ |\varphi_N^{(1)}\rangle & \cdots & & |\varphi_N^{(N)}\rangle \end{vmatrix}$$

ein wenig vertraut zu machen.⁵

- Betrachte die antisymmetrisierten Zustände

$$|\Psi\rangle = \hat{A}^- |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle \cdots |\psi_N\rangle, \quad |\Phi\rangle = \hat{A}^- |\phi_1\rangle |\phi_2\rangle \cdots |\phi_N\rangle. \quad (3.87)$$

- Nochmal zur Schreibweise: die $|\psi_i\rangle$, $|\phi_i\rangle$ und $|\varphi_i\rangle$, $i = 1, 2, \dots, N$, sind Einteilchenzustände, $|\Psi\rangle$, $|\Phi\rangle$ und $\hat{A}^- |\varphi_1\rangle |\varphi_2\rangle \cdots |\varphi_N\rangle$

⁵Wir denken uns hier im Produktzustand auf der linken Seite die Einteilchenzustände der Reihe nach gemäß dem Teilchenindex aufgeschrieben, d.h., $|\varphi_1\rangle |\varphi_2\rangle \cdots |\varphi_N\rangle = |\varphi_1^{(1)}\rangle |\varphi_2^{(2)}\rangle \cdots |\varphi_N^{(N)}\rangle$. Observable sind natürlich unabhängig von der Einteilchenindizierung (wieso?).

sind antisymmetrisierte Vielteilchenzustände (SLATER-Determinanten).

- Was ist z.B. $\langle \Phi | \Psi \rangle$?
- Wir wissen (\rightarrow Übung), dass mit $\hat{A}^\pm = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (\pm 1)^P \hat{P}$ [s. (3.16)]

$$\hat{A}^- \hat{A}^- = \sqrt{N!} \hat{A}^-, \quad \hat{A}^{-\dagger} = \hat{A}^-. \quad (3.88)$$

Daher gilt⁶

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \Psi \rangle &= \sqrt{N!} \langle \phi_1 | \langle \phi_2 | \cdots \langle \phi_N | \hat{A}^- | \psi_1 \rangle | \psi_2 \rangle \cdots | \psi_N \rangle \\ &= \langle \phi_1 | \langle \phi_2 | \cdots \langle \phi_N | \sum_P (-1)^P \hat{P} | \psi_1 \rangle | \psi_2 \rangle \cdots | \psi_N \rangle \\ &= \sum_P (-1)^P \langle \phi_1 | \psi_{P1} \rangle \langle \phi_2 | \psi_{P2} \rangle \cdots \langle \phi_N | \psi_{PN} \rangle \\ &= \text{Det} \left(\underbrace{\langle \phi_i | \psi_j \rangle}_{M_{ij}} \right). \end{aligned} \quad (3.89)$$

Matrix mit Zeilen-/Spaltenindex i, j

Hier soll z.B. $P1$ der neue, durch Permutation an die Stelle 1 gelangte Index bezeichnen. Im letzten Schritt haben wir die Definition der Determinante (Det) verwendet.

- Man sieht: das Skalarprodukt zweier SLATER-Determinanten ist die SLATER-Determinante der Einteilchenskalareprodukte.
- Wir spezialisieren nun auf den uns interessierenden Fall, wo $|\Phi\rangle$ und $|\Psi\rangle$ aus *dem selben Satz von orthonormierten Einteilchenwellenfunktionen* aufgebaut sind.
- Es folgt, dass

$$\langle \Phi | \Psi \rangle \neq 0 \quad \text{nur dann, wenn die gleichen Einteilchenszust. in } |\Phi\rangle \text{ und } |\Psi\rangle \text{ besetzt sind.} \quad (3.90)$$

⁶In manchen Büchern wird der (Anti-) Symmetrisierungsoperator als $\hat{A}^\pm = \frac{1}{N!} \sum_P (\pm 1)^P \hat{P}$ definiert. Dann gilt (schöner) $\hat{A}^- \hat{A}^- = \hat{A}^-$ (Idempotenz), aber $|\Phi\rangle = \hat{A}^- |\phi_1\rangle |\phi_2\rangle \cdots |\phi_N\rangle$ ist (für normierte Einteilchenzustände $|\phi_i\rangle$) nicht normiert (unschön). Ein extra $\sqrt{N!}$ taucht also so und so irgendwo auf.

Ansonsten würde eine ganze Spalte (oder Zeile) in M_{ij} null, und die Determinante in (3.89) verschwindet.

- Es gilt

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \text{Det } \mathbf{1} = 1, \quad (3.91)$$

wobei $\mathbf{1}$ die $N \times N$ -Einheitsmatrix sei.

- Für eine Summe aus Einteilchenoperatoren, wie sie üblicherweise in Einteilchen-HAMILTON-Operatoren vorkommt (z.B. $\sum_i \hat{V}(i) = -\sum_i e^2 Z/r_i$) folgt

$$\langle \Psi | \sum_i \hat{V}(i) | \Psi \rangle = \sum_i \langle \psi_i | \hat{V} | \psi_i \rangle, \quad (3.92)$$

denn

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^N \hat{V}(i) | \Psi \rangle \quad (3.93)$$

$$\begin{aligned} &= \underbrace{\langle \psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N |}_{\langle \Psi |} \hat{A}^- \left[\sum_{i=1}^N \hat{V}(i) \right] \underbrace{\hat{A}^- | \psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N \rangle}_{| \Psi \rangle} \\ &\stackrel{[\hat{A}^-, \sum_i \hat{V}(i)] = 0}{=} \langle \psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N | \left[\sum_{i=1}^N \hat{V}(i) \right] \hat{A}^- \hat{A}^- | \psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N \rangle \\ &= \sqrt{N!} \sum_{i=1}^N \langle \psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N | \hat{V}(i) \hat{A}^- | \psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_P \langle \psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N | \hat{V}(i) (-1)^P | \psi_{P1} \psi_{P2} \cdots \psi_{PN} \rangle. \end{aligned}$$

Nehmen wir z.B. den Term $i = 1$,

$$\begin{aligned} &\sum_P \langle \psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N | \hat{V}(1) (-1)^P | \psi_{P1} \psi_{P2} \cdots \psi_{PN} \rangle \\ &= \sum_P (-1)^P \langle \psi_1 | \hat{V} | \psi_{P1} \rangle \langle \psi_2 | \psi_{P2} \rangle \cdots \langle \psi_N | \psi_{PN} \rangle. \\ &= \langle \psi_1 | \hat{V} | \psi_1 \rangle. \end{aligned}$$

Der letzte Schritt folgt, da nur die Einheitspermutation $\hat{P} = \hat{1}$ beiträgt, weil bei allen übrigen Permutationen orthogonale Einteilchenwellenfunktionen mindestens in einem der Skalarprodukte aufeinandertreffen und Null ergeben. Das Gleiche gilt für $i = 2, 3, \dots, N$, womit (3.92) bewiesen ist.

- Man sieht also: der Erwartungswert einer Summe von Einteilchenoperatoren bzgl. einer SLATER-Determinanten $|\Psi\rangle$ zerfällt in eine Summe von Einteilchenerwartungswerten des Einteilchenoperators bzgl. Einteilchenzuständen.
- Für eine Summe von Zweiteilchenoperatoren (man denke an $\hat{W}(i, j) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$) erhält man (\rightarrow Übung)

$$\langle \Psi | \sum_{i < j} \hat{W}(i, j) | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i, j} \left(\underbrace{\langle \psi_i \psi_j | \hat{W} | \psi_i \psi_j \rangle}_{\text{direkter Term}} - \underbrace{\langle \psi_i \psi_j | \hat{W} | \psi_j \psi_i \rangle}_{\text{Austauschterm}} \right). \quad (3.94)$$

D.h. wir bekommen einen Austauschterm, wie er uns schon in der He-Rechnung begegnet ist. Wir brauchen hier $i = j$ nicht aus der Summe ausschließen, da sich für $i = j$ direkter Term und Austauschterm wegheben.

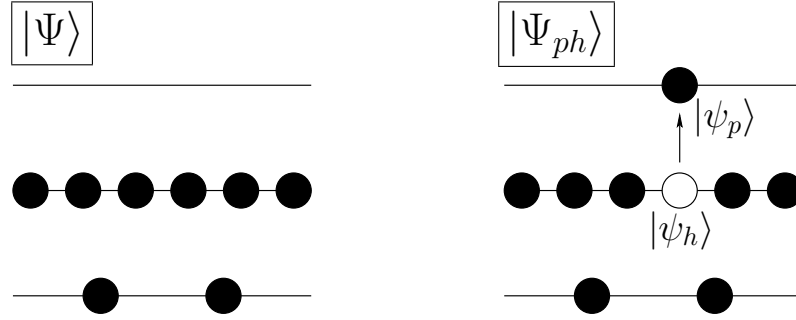
Einteilchen-Einloch-Anregungen

- Wir nehmen an, $|\Psi\rangle$ und $|\Phi\rangle$ unterscheiden sich nur in *einem* Einteilchenzustand.
- Sei ψ_h in $|\Psi\rangle$ besetzt, aber in $|\Phi\rangle$ stattdessen ψ_p .
- Wir schreiben

$$|\Phi\rangle = |\Psi_{ph}\rangle. \quad (3.95)$$

- p steht für “particle”, h steht für “hole”, daher nennen wir $|\Psi_{ph}\rangle$ *Einteilchen-Einloch-Anregung* (ETELA).

- Physikalische Interpretation: startend von $|\Psi\rangle$ macht ein Elektron einen Übergang vom Einteilchenzustand h zum Einteilchenzustand p . Der Endzustand ist dann $|\Psi_{ph}\rangle$. Er beschreibt eine elementare Anregung, eben eine ETELA.



- Für eine solche ETELA gilt wegen (3.90)

$$\langle \Psi_{ph} | \Psi \rangle = 0. \quad (3.96)$$

- Außerdem

$$\langle \Psi_{ph} | \sum_{i=1}^N \hat{V}(i) | \Psi \rangle = \langle \psi_p | \hat{V} | \psi_h \rangle, \quad (3.97)$$

denn [vgl. (3.93)]

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{ph} | \sum_{i=1}^N \hat{V}(i) | \Psi \rangle & \quad (3.98) \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_P \langle \psi_1 \psi_2 \cdots \psi_p \cdots \psi_N | \hat{V}(i) (-1)^P | \psi_{P1} \psi_{P2} \cdots \psi_{Ph} \cdots \psi_{PN} \rangle. \end{aligned}$$

Nehmen wir z.B. den Term $i = 1$,

$$\begin{aligned} & \sum_P \langle \psi_1 \psi_2 \cdots \psi_p \cdots \psi_N | \hat{V}(1) (-1)^P | \psi_{P1} \psi_{P2} \cdots \psi_{Ph} \cdots \psi_{PN} \rangle \\ &= \sum_P (-1)^P \langle \psi_1 | \hat{V} | \psi_{P1} \rangle \langle \psi_2 | \psi_{P2} \rangle \cdots \langle \psi_p | \psi_{Ph} \rangle \cdots \langle \psi_N | \psi_{PN} \rangle. \end{aligned}$$

Da nun unter den Einteilchenzuständen im Ket ψ_p gar nicht vorkommt, gilt

$$\langle \psi_p | \psi_{Ph} \rangle = 0,$$

egal welcher Einteilchenzustand an die Stelle (an der ursprünglich h stand) hinpermutiert wurde.

Man sieht: nur die Terme $p = i$

$$\sum_P (-1)^P \langle \psi_1 | \psi_{P1} \rangle \cdots \langle \psi_p | \hat{V} | \psi_{Ph} \rangle \cdots \langle \psi_N | \psi_{PN} \rangle$$

können überhaupt beitragen, und von denen nur die Einheitspermutation $\hat{P} = \hat{1}$,

$$\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle \cdots \langle \psi_p | \hat{V} | \psi_h \rangle \cdots \langle \psi_N | \psi_N \rangle \stackrel{\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1}{=} \langle \psi_p | \hat{V} | \psi_h \rangle,$$

denn alle anderen würden zu einem Skalarprodukt von $\langle \psi_i |$, $i \neq p$ mit dem unter den Kets nicht vorkommenden Zustand $|\psi_h\rangle$ führen. Daher (3.97).

- Auf die gleiche Weise kann man zeigen, dass für eine Summe von Zweiteilchenoperatoren $\sum_{i < j} W(i, j)$ gilt (\rightarrow Übung)

$$\langle \Psi_{ph} | \sum_{i < j} W(i, j) | \Psi \rangle = \sum_i \left(\langle \psi_i \psi_p | \hat{W} | \psi_i \psi_h \rangle - \langle \psi_i \psi_p | \hat{W} | \psi_h \psi_i \rangle \right). \quad (3.99)$$

- Analog zur ETELA kann man auch Zweiteilchen-Zweiloch-Anregungen $|\Psi_{p_1 p_2 h_1 h_2}\rangle$ einführen. Es gilt (\rightarrow Übung)

$$\langle \Psi_{p_1 p_2 h_1 h_2} | \sum_i \hat{V}(i) | \Psi \rangle = 0, \quad (3.100)$$

$$\langle \Psi_{p_1 p_2 h_1 h_2} | \sum_{i < j} \hat{W}(i, j) | \Psi \rangle = \langle \psi_{p_1} \psi_{p_2} | \hat{W} | \psi_{h_1} \psi_{h_2} \rangle - \langle \psi_{p_1} \psi_{p_2} | \hat{W} | \psi_{h_2} \psi_{h_1} \rangle. \quad (3.101)$$

3.3.3 HARTREE-FOCK

- In der HARTREE-Näherung haben wir den energieminimierenden Produktzustand gesucht. Das PAULI-Prinzip wird “per Hand” dadurch “eingebaut”, dass die Einteilchzustände nur einmal besetzt werden.

- In der HARTREE-FOCK-Näherung suchen wir die energieminimierende SLATER-Determinante. Da in einer nichtverschwindenden SLATER-Determinante keine zwei gleichen Einteilchenzustände besetzt sein können, ist das PAULI-Prinzip automatisch erfüllt.
- Subtilität: wir müssen derart variieren, dass die Variation

$$|\Psi\rangle + \delta |\Psi\rangle$$

ebenfalls eine SLATER-Determinante ist. Dies kann man dadurch erreichen, dass man zu *einem* Einteilchenzustand einen kleinen Anteil λ eines in $|\Psi\rangle$ *unbesetzten* Einteilchenzustands $|\psi_p\rangle$ hinzuaddiert:

$$|\psi_i\rangle \longrightarrow |\psi'_i\rangle = |\psi_i\rangle + \underbrace{\lambda_i |\psi_p\rangle}_{\delta|\psi_i\rangle}. \quad (3.102)$$

- Auf diese Art ist sichergestellt, dass

$$\langle \psi_j | \psi'_i \rangle = \begin{cases} 0 & \text{falls } j \neq i \\ 1 + \mathcal{O}(\lambda_i^2) & \text{falls } j = i \end{cases}. \quad (3.103)$$

- (3.102) entspricht nun gerade dem störungsmäßigen Hinzuaddieren einer ETELA:

$$|\Psi\rangle \longrightarrow |\Psi'\rangle = |\Psi\rangle + \underbrace{\lambda |\Psi_{ph}\rangle}_{\delta|\Psi\rangle}. \quad (3.104)$$

- Oder mehr physikalisch: wenn wir uns vom Grundzustand wegbewegen, so geschieht dies durch elementare ETELA, welche die Energie erhöhen.
- Zwei-, Drei- etc. Teilchen-Lochanregungen sind von Ordnung λ^2 , λ^3 etc. und brauchen in der folgenden Variationsrechnung nicht berücksichtigt werden.
- Wie bei der HARTREE-Näherung wollen wir nun variieren [vgl. (3.72)]. Wir berücksichtigen schon durch (3.103), dass die variierten Einteilchenwellenfunktionen (in Ordnung λ^1) orthonormiert

bleiben, schreiben dies aber formal nochmal explizit als Randbedingung mit LAGRANGE-Parametern ϵ_{ij} dazu:

$$\langle \tilde{H} \rangle = \langle H \rangle + \sum_{ij} \epsilon_{ij} [\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}]. \quad (3.105)$$

- Wir finden

$$\delta \langle \tilde{H} \rangle = \underbrace{\langle \delta \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}_{\langle \lambda \Psi_{ph} |} + \sum_{ij} \epsilon_{ij} \underbrace{\langle \delta \psi_i | \psi_j \rangle}_{0, \text{ da } \langle \psi_p | \psi_j \rangle = 0} \stackrel{!}{=} 0. \quad (3.106)$$

- Damit folgt das sog. BRILLOUIN-*Theorem*: Ist $|\Psi\rangle$ der Grundzustand, so ist für alle $|\Psi_{ph}\rangle$

$$\langle \Psi_{ph} | \hat{H} | \Psi \rangle = 0. \quad (3.107)$$

- Mit den oben hergeleiteten Formeln für ETELA folgt

$$\langle \psi_p | \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V} \right) | \psi_h \rangle + \sum_{i=1}^N \left(\langle \psi_i \psi_p | \hat{W} | \psi_i \psi_h \rangle - \langle \psi_i \psi_p | \hat{W} | \psi_h \psi_i \rangle \right) = 0. \quad (3.108)$$

- Diese Gleichung wird sicherlich erfüllt, wenn wir uns einen vollständigen Satz von besetzten und unbesetzten Einteilchenwellenfunktionen ψ_α , ψ_β beschaffen, welche die folgende Gleichung erfüllen:

$$\begin{aligned} \langle \psi_\alpha | \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V} \right) | \psi_\beta \rangle + \sum_{i=1}^N \left(\langle \psi_i \psi_\alpha | \hat{W} | \psi_i \psi_\beta \rangle - \langle \psi_i \psi_\alpha | \hat{W} | \psi_\beta \psi_i \rangle \right) \\ =: \langle \psi_\alpha | \hat{H}_{\text{HF}} | \psi_\beta \rangle = \epsilon_\alpha \delta_{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (3.109)$$

Hierbei läuft die Summe über i über alle in $|\Psi\rangle$ besetzten Zustände. Den durch diese Gleichung definierten HARTREE-FOCK-*Operator* \hat{H}_{HF} betrachten wir gleich noch genauer.

- Erfüllt ein orthonormierter Satz von Einteilchenwellenfunktionen die HARTREE-FOCK-*Gleichung*

$$\hat{H}_{\text{HF}} | \psi_\beta \rangle = \epsilon_\beta | \psi_\beta \rangle, \quad (3.110)$$

wobei β über besetzte und unbesetzte Zustände läuft (die Summe über i in \hat{H}_{HF} allerdings nur über die besetzten), so ist sicherlich auch (3.109) erfüllt.

Direkter Term

- Wir identifizieren in (3.109) den aus dem He-Problem bereits bekannten *direkten Term*

$$J_{\alpha\beta} = \langle \psi_\alpha | \hat{J} | \psi_\beta \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i \psi_\alpha | \hat{W} | \psi_i \psi_\beta \rangle. \quad (3.111)$$

Also ist

$$\hat{J} = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \hat{W} | \psi_i \rangle \quad (3.112)$$

und in Orts-Spin-Darstellung

$$\hat{J}(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{i=1}^N \int d^3r' \sum_{m_s} \frac{e^2 |\psi_i(\mathbf{r}', m_s)|^2}{|\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}'\hat{\mathbf{1}}|} =: \int d^3r' \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}')}{|\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}'\hat{\mathbf{1}}|} \quad (3.113)$$

mit der *Einteilchendichte*⁷

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{m_s} |\psi_i(\mathbf{r}, m_s)|^2, \quad (3.114)$$

die man auch (\rightarrow Übung)

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}\hat{\mathbf{1}} - \hat{\mathbf{r}}_i) | \Psi \rangle \quad (3.115)$$

schreiben kann.

Austauschterm

- Der zweite in (3.109) unter der Summe auftretende Term ist der ebenfalls aus dem He-Problem bereits bekannte Austauschterm,

$$K_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i \psi_\alpha | \hat{W} | \psi_\beta \psi_i \rangle. \quad (3.116)$$

⁷D.h. Teilchen pro Volumen. Die Ladungsdichte wäre dann $-e\rho(\mathbf{r})$.

- In Orts-Spin-Darstellung

$$K_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N \iint d^3r d^3r' \sum_{m_s, m'_s} \psi_i^*(\mathbf{r}', m'_s) \psi_\alpha^*(\mathbf{r}, m_s) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_\beta(\mathbf{r}', m'_s) \psi_i(\mathbf{r}, m_s). \quad (3.117)$$

- Der Austauschterm ist *nichtlokal*, denn schreiben wir (3.110) aus,

$$\hat{H}_{\text{HF}} |\psi_\beta\rangle = \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V} \right) |\psi_\beta\rangle + \hat{J} |\psi_\beta\rangle - \hat{K} |\psi_\beta\rangle = \varepsilon_\beta |\psi_\beta\rangle, \quad (3.118)$$

dann sehen wir, dass \hat{K} nicht einfach ein multiplikativer Operator (so wie \hat{J}) ist, denn anhand von (3.117) folgt, dass in Orts-Spin-Darstellung

$$\hat{K} \psi_\beta(\mathbf{r}, m_s) = \sum_{m'_s} \int d^3r' \mathcal{K}(\mathbf{r}m_s, \mathbf{r}'m'_s) \psi_\beta(\mathbf{r}', m'_s) \quad (3.119)$$

mit

$$\mathcal{K}(\mathbf{r}m_s, \mathbf{r}'m'_s) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}', m'_s) \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}, m_s) \quad (3.120)$$

ist.

Der Zustand $|\psi_\beta\rangle$, auf den \hat{K} in \hat{H}_{HF} (3.118) wirkt, “rutscht” in Ortsdarstellung unter das Raumintegral (daher “nichtlokal”). \hat{K} ist also ein Integraloperator. \mathcal{K} nennt man auch *Integralkern* (engl. “kernel”).

Einteilchen- und Gesamtenergie

- Gleichung (3.109) liefert für $\alpha = \beta = j$ unmittelbar die Einteilchenenergien

$$\varepsilon_j = \langle \psi_j | \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V} \right) | \psi_j \rangle + \sum_{i=1}^N \left(\langle \psi_i \psi_j | \hat{W} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \hat{W} | \psi_j \psi_i \rangle \right). \quad (3.121)$$

- Andererseits ist die Gesamtenergie

$$E[\Psi_{\text{HF}}] = \langle \Psi_{\text{HF}} | \hat{H}_{\text{HF}} | \Psi_{\text{HF}} \rangle. \quad (3.122)$$

- Mit (3.92) und (3.94) folgt

$$\begin{aligned} E[\Psi_{\text{HF}}] &= \sum_i \langle \psi_i | \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V} \right) | \psi_i \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\langle \psi_i \psi_j | \hat{W} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \hat{W} | \psi_j \psi_i \rangle \right). \end{aligned} \quad (3.123)$$

Durch Vergleich mit (3.121) erkennt man:

$$E[\Psi_{\text{HF}}] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\langle \psi_i \psi_j | \hat{W} | \psi_i \psi_j \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \hat{W} | \psi_j \psi_i \rangle \right). \quad (3.124)$$

- Wie bei der HARTREE-Methode auch, muss also von der Summe der Einteilchenenergien der (besetzten) Orbitale die Hälfte der Wechselwirkungsenergie abgezogen werden, da man ansonsten jede Paarwechselwirkung doppelt zählte.

Einige Anmerkungen

- Wie schon die HARTREE-Gleichung, ist die HARTREE-FOCK-Gleichung (3.110) aus mathematischer Sicht ein Satz gekoppelter, nichtlinearer, partieller Differentialgleichungen, der selbstkonsistent gelöst werden muss. In der Praxis erfolgt dies iterativ, z.B.
 1. Starte mit einer geratenen SLATER-Determinanten Ψ_0 .
 2. Diagonalisiere $\hat{H}_{\text{HF}}[\Psi_0]$.
 3. Bilde neue SLATER-Determinante Ψ_1 mit Eigenzuständen von $\hat{H}_{\text{HF}}[\Psi_0]$.
 4. Gehe zu Punkt 2, es sei denn die Einteilchenenergien und Einteilchenenzustände ändern sich (in der gewünschten Genauigkeit) nicht mehr.

- HARTREE-FOCK mit — wie hier eingeführt — einer SLATER-Determinanten und keinen weiteren Einschränkungen heißt auch “unrestricted HARTREE-FOCK”.
- Zwingt man die Einteilchenwellenfunktionen in die Form

$$\psi_i(\mathbf{r}, m_s) = \frac{\phi_{i\ell}(r)}{r} Y_{\ell m}(\Omega) \chi_{m_s}, \quad (3.125)$$

so spricht man von “restricted HARTREE-FOCK”. Hierbei bleiben ℓ, m “gute Quantenzahlen” und alle Radialwellenfunktionen für eine Unterschale n, ℓ sind gleich.

- Aus HARTREE-FOCK erhält man die “optimale” (d.h. energie-minimierende) SLATER-Determinante. Eine gemittelte Wechselwirkung zwischen den Elektronen inklusive Austauscheffekten, PAULI-Verbot und ohne Selbstwechselwirkung ist in HARTREE-FOCK-Theorie enthalten.
- *Korrelation* ist noch nicht berücksichtigt.⁸

Multikonfigurations-HARTREE-FOCK

- Der Raum aller Vielteilchenzustände, die sich durch *eine einzige* SLATER-Determinante ausdrücken lassen (d.h. unkorreliert sind), ist ein Unterraum des Raumes *aller* antisymmetrischen Wellenfunktionen.
- Allerdings: jede antisymmetrische Wellenfunktion kann in SLATER-Determinanten entwickelt werden,

$$|\Psi_{\text{corr}}\rangle = \sum_{\nu} c_{\nu} |\Psi_{\nu}\rangle, \quad (3.126)$$

(denn jede Wellenfunktion kann in Produktwellenfunktionen entwickelt werden).

⁸Der Begriff “Korrelation” wird in unterschiedlichen Gebieten der Physik unterschiedlich verwendet. Geläufig ist die Definition “ein System ist korreliert, wenn man dessen Wellenfunktion nicht als Produktwellenfunktion schreiben kann”. In Zusammenhang mit HARTREE-FOCK nennt man ein System korreliert, wenn man dessen Wellenfunktion nicht als *eine* SLATER-Determinante schreiben kann.

- Variation bzgl. der Einteilchenzustände in den Ψ_ν und den Koeffizienten c_ν liefert die “multi-configurational” HARTREE-FOCK (MCHF)-Gleichungen, die selbstkonsistent gelöst werden müssen. Die MCHF-Methode ist prinzipiell exakt, in der Praxis jedoch durch Einschränkungen der gewählten Basis beschränkt.
- Wenn wir mit einer ausreichend großen Basis von antisymmetrisierten Einteilchenzuständen arbeiten, können wir auch direkt versuchen, den Vielteilchen-HAMILTON-Operator in dieser Basis zu diagonalisieren. Dies ist die “configuration interaction” (CI)-Methode, hinsichtlich deren Exaktheit die gleiche Anmerkung wie bei MCHF gilt.
- Beispiel für He-artige Ionen in atomaren Einheiten (1 a.u. = 27.21 eV).

	E_{HF}	E_{MCHF}	$E_{\text{CI}}^{(\text{exakt})}$	$E_{\text{exp.}}$
H ⁻	-0.487927	-0.527510	-0.527751	-0.52776
He	-2.861680	-2.903033	-2.903724	-2.90378
Li ⁺	-7.236416	-7.279019	-7.279913	-7.28041

Hier ist $E_{\text{MCHF}} \neq E_{\text{CI}}^{(\text{exakt})}$, da die Anzahl SLATER-Determinanten in der MCHF-Rechnung offenbar noch zu gering war.

- Man sieht:
 - * $E_{\text{CI}}^{(\text{exakt})} < E_{\text{MCHF}} < E_{\text{HF}}$, wie aus dem RITZschen Variationsprinzip zu erwarten.
 - * $E_{\text{HF}} - E_{\text{CI}}^{(\text{exakt})}$ ist ein Maß für *Korrelation*. Dieser Wert ist ziemlich konstant entlang *isoelektronischer Serien* (wie hier die der He-artigen Ionen). Der relative Fehler $\left| (E_{\text{HF}} - E_{\text{CI}}^{(\text{exakt})}) / E_{\text{CI}}^{(\text{exakt})} \right|$ sinkt also mit wachsendem Z .

KOOPMANS-Theorem

- Berechnet man den Unterschied der Gesamtenergie für das HARTREE-FOCK N -Elektronensystem und das $N - 1$ -

Elektronensystem, bei dem das k te Elektron entfernt wurde, so findet man (\rightarrow Übung)

$$E_N - E_{N-1}^* \quad (3.127)$$

$$= \langle \psi_k | \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V} \right) | \psi_k \rangle + \sum_i \left(\langle \psi_i \psi_k | \hat{W} | \psi_i \psi_k \rangle - \langle \psi_i \psi_k | \hat{W} | \psi_k \psi_i \rangle \right)$$

$$= \varepsilon_k \quad (3.128)$$

(Koopmans-Theorem).

- Die Summe über i läuft wieder über alle besetzten Zustände.⁹
- Es wird angenommen, dass die anderen Elektronen nach dem Herauslösen des k ten Elektrons “eingefroren” bleiben, d.h. nicht zu der i. Allg. niedrigeren Gesamtenergie E_{N-1} *relaxieren*. Deshalb schreiben wir E_{N-1}^* , um anzudeuten, dass es sich i. Allg. um eine angeregte Elektronenkonfiguration handelt.
- Insbesondere beim Entfernen des Valenzelektrons erwartet man, dass sich wenig an den Orbitalen der energetisch tieferliegenden Elektronen ändert. In diesem Fall sollte also

$$\varepsilon_{\text{Valenzelektron}} \simeq E_N - E_{N-1} = -I_p \quad (3.129)$$

sein, wobei I_p das *Ionisationspotential* ist.

Beispiel: HARTREE-FOCK-Behandlung des Beryllium-Grundzustands

- Be: 4 Elektronen, Konfiguration $1s^2 2s^2$, SLATER-Determinante

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \psi_{1s}(1) |+\rangle^{(1)} & \psi_{1s}(1) |-\rangle^{(1)} & \psi_{2s}(1) |+\rangle^{(1)} & \psi_{2s}(1) |-\rangle^{(1)} \\ \psi_{1s}(2) |+\rangle^{(2)} & \psi_{1s}(2) |-\rangle^{(2)} & \psi_{2s}(2) |+\rangle^{(2)} & \psi_{2s}(2) |-\rangle^{(2)} \\ \psi_{1s}(3) |+\rangle^{(3)} & \psi_{1s}(3) |-\rangle^{(3)} & \psi_{2s}(3) |+\rangle^{(3)} & \psi_{2s}(3) |-\rangle^{(3)} \\ \psi_{1s}(4) |+\rangle^{(4)} & \psi_{1s}(4) |-\rangle^{(4)} & \psi_{2s}(4) |+\rangle^{(4)} & \psi_{2s}(4) |-\rangle^{(4)} \end{vmatrix}.$$

Hierbei bedeutet (i) jeweils der Teilchenindex und $1s, 2s, |\pm\rangle$ bezeichnet den Zustand mittels Einteilchenortswellenfunktion ψ_{1s} oder ψ_{2s} und Spin $|\pm\rangle = |m_s = \pm 1/2\rangle$.

⁹In welchem System? Egal, da $i = k$ sowieso nicht beiträgt.

- Die in (3.118) auftretenden Potentiale lauten

$$\hat{V} = -\frac{4e^2}{r}, \quad (3.130)$$

$$\hat{J} = \hat{J}_{1s+} + \hat{J}_{1s-} + \hat{J}_{2s+} + \hat{J}_{2s-}, \quad (3.131)$$

$$\hat{J}_{1s+} = \int d^3r' \frac{e^2 |\psi_{1s}(\mathbf{r}')|^2}{|\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}'|} = \hat{J}_{1s-} =: \hat{J}_{1s} \quad (3.132)$$

und \hat{J}_{2s} analog. Also können wir auch schreiben

$$\hat{J} = 2\hat{J}_{1s} + 2\hat{J}_{2s}. \quad (3.133)$$

- Betrachten wir nun, wie \hat{K} z.B. auf $\psi_{1s}(\mathbf{r}) |+\rangle$ wirkt. Durch Vergleich mit (3.119) erkennen wir, dass in diesem Fall $m_s = +1/2$. Daher folgt mit

$$\begin{aligned} \hat{K}\psi_{1s}(\mathbf{r}) |+\rangle &= \sum_{m'_s} \int d^3r' \mathcal{K}(\mathbf{r}+, \mathbf{r}'m'_s) \psi_{1s}(\mathbf{r}', m'_s) \\ &= \int d^3r' \mathcal{K}(\mathbf{r}+, \mathbf{r}'-) \psi_{1s}(\mathbf{r}') |-\rangle \\ &\quad + \int d^3r' \mathcal{K}(\mathbf{r}+, \mathbf{r}'+) \psi_{1s}(\mathbf{r}') |+\rangle. \end{aligned}$$

Nun folgt mit (3.120), $\mathcal{K}(\mathbf{r}m_s, \mathbf{r}'m'_s) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}', m'_s) \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}, m_s)$,

$$\mathcal{K}(\mathbf{r}+, \mathbf{r}'-) = \sum_{i=1}^4 \psi_i^*(\mathbf{r}') \langle - | \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}) |+\rangle = 0.$$

- Für $\mathcal{K}(\mathbf{r}+, \mathbf{r}'+)$ finden wir

$$\mathcal{K}(\mathbf{r}+, \mathbf{r}'+) = \psi_{1s}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_{1s}(\mathbf{r}) + \psi_{2s}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_{2s}(\mathbf{r}).$$

Damit folgt dann also

$$\begin{aligned} \hat{K}\psi_{1s}(\mathbf{r}) |+\rangle &= \int d^3r' \psi_{1s}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_{1s}(\mathbf{r}) \psi_{1s}(\mathbf{r}') |+\rangle \\ &\quad + \int d^3r' \psi_{2s}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_{2s}(\mathbf{r}) \psi_{1s}(\mathbf{r}') |+\rangle \\ &= \underbrace{\int d^3r' \frac{e^2 |\psi_{1s}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}_{\hat{J}_{1s}} \psi_{1s}(\mathbf{r}) |+\rangle \\ &\quad + \int d^3r' \frac{e^2 \psi_{2s}^*(\mathbf{r}') \psi_{1s}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_{2s}(\mathbf{r}) |+\rangle \end{aligned}$$

und analog für $\hat{K}\psi_{1s}(\mathbf{r})|-\rangle$.

Für ψ_{2s} findet man

$$\begin{aligned}\hat{K}\psi_{2s}(\mathbf{r})|\pm\rangle &= \underbrace{\int d^3r' \frac{e^2|\psi_{2s}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}_{\hat{J}_{2s}} \psi_{2s}(\mathbf{r})|\pm\rangle \\ &+ \int d^3r' \frac{e^2\psi_{1s}^*(\mathbf{r}')\psi_{2s}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_{1s}(\mathbf{r})|\pm\rangle.\end{aligned}$$

- Damit bekommen wir zwei gekoppelte, nichtlineare, partielle Differentialgleichungen, die HARTREE-FOCK-Gleichungen für Be:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{1s}\psi_{1s}(\mathbf{r}) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{4e^2}{r} + \underbrace{2\hat{J}_{1s} + 2\hat{J}_{2s} - \hat{J}_{1s}}_{\hat{J}_{1s}+2\hat{J}_{2s}, \text{ Selbstenergiekor.}} \right) \psi_{1s}(\mathbf{r}) \\ &- \left(\int d^3r' \frac{e^2\psi_{2s}^*(\mathbf{r}')\psi_{1s}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right) \psi_{2s}(\mathbf{r}), \\ \varepsilon_{2s}\psi_{2s}(\mathbf{r}) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{4e^2}{r} + \underbrace{2\hat{J}_{1s} + 2\hat{J}_{2s} - \hat{J}_{2s}}_{2\hat{J}_{1s}+\hat{J}_{2s}, \text{ Selbstenergiekor.}} \right) \psi_{2s}(\mathbf{r}) \\ &- \left(\int d^3r' \frac{e^2\psi_{1s}^*(\mathbf{r}')\psi_{2s}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right) \psi_{1s}(\mathbf{r}).\end{aligned}\quad (3.134)$$

- Diese beiden Gleichungen kann man auch in einer Matrix-Gleichung zusammenfassen:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{1s}(\mathbf{r}) \\ \psi_{2s}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_1 & A_{12} \\ A_{21} & D_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_{1s}(\mathbf{r}) \\ \psi_{2s}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad A_{21} = A_{12}^*, \quad (3.135)$$

wobei

$$D_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{4e^2}{r} + \sum_j 2\hat{J}_j - \hat{J}_i, \quad i = 1, 2, \quad (3.136)$$

$$A_{12} = \int d^3r' \frac{e^2\psi_{2s}^*(\mathbf{r}')\psi_{1s}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (3.137)$$

- Die Orbitalenergien sind spinunabhängig. Dies liegt an der *Spinneutralität* bei geschlossenen Schalen.
- Man kann zeigen, dass für abgeschlossenen Schalen (so wie hier bei Be) alle auftretenden Potentiale kugelsymmetrisch sind. Daher könnte man die Gleichungen noch weiter herunterkochen zu Gleichungen für die Radialwellenfunktionen $\phi_{1s}(r)$ und $\phi_{2s}(r)$.

3.4 THOMAS-FERMI-Methode

- Idee: Man tue so, als ob man *lokal* die Theorie des freien, homogenen Elektronengases verwenden kann.
- FERMI-Energie (nicht-relativistisch)

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}. \quad (3.138)$$

- Die Anzahl der Elektronen ist gegeben durch (vgl. Statistische Physik)

$$N = 2 \frac{V \frac{4}{3} \pi (\hbar k_F)^3}{(2\pi\hbar)^3} = k_F^3 \frac{V}{3\pi^2} \quad (3.139)$$

(Faktor 2 wegen der zwei Spineinstellmöglichkeiten $m_s = \pm 1/2$), also ist die Dichte

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad \Rightarrow \quad k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}. \quad (3.140)$$

- Wenn wir nun annehmen, dass lokal die Theorie des freien, homogenen Elektronengases angewendet werden kann, ist die Gesamtenergie¹⁰

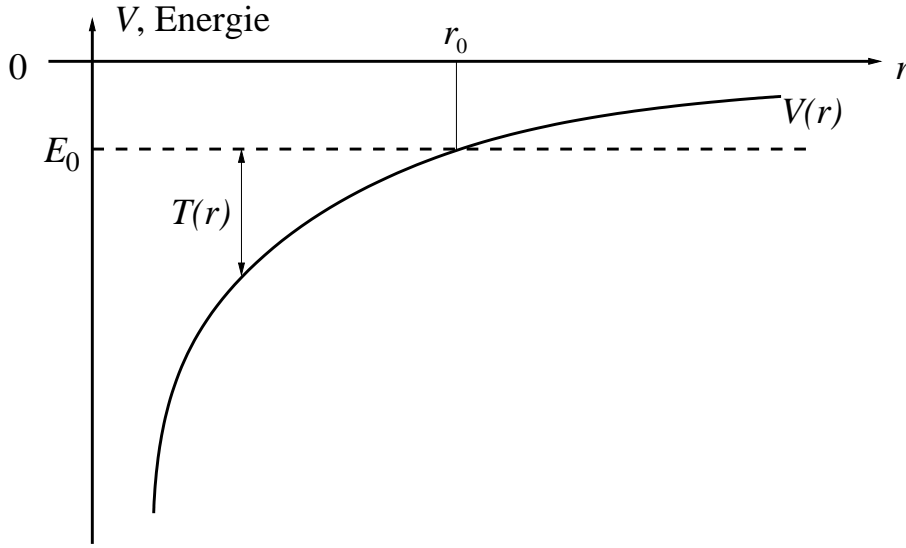
$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2(r) + V(r), \quad (3.141)$$

wobei wir von Kugelsymmetrie ausgehen.

- Wir erwarten, dass die Theorie gut funktionieren wird, solange die Gradienten in der Elektronendichte klein sind.
- Die kinetische Energie des am wenigsten gebundenen Elektrons lautet

$$T(r) = E_0 - V(r) = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2(r). \quad (3.142)$$

¹⁰Man beachte die Analogie zur WKB-Näherung, wo man den Wellenvektor (oder Impuls) lokal durch den einer ebenen Welle annähert (s. Abschnitt 1.1).



- $V(r)$ wollen wir nun selbstkonsistent bestimmen. Wie in der Elektrostatik ziehen wir dazu die POISSON-Gleichung heran:

$$\nabla^2 V = -4\pi e^2 \rho. \quad (3.143)$$

- Wegen (3.142) gilt auch

$$-\nabla^2 T = -4\pi e^2 \rho. \quad (3.144)$$

- Mit

$$\rho = \frac{k_F^3}{3\pi^2} = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{\sqrt{2mT}}{\hbar} \right)^3 = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2mT}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (3.145)$$

- Einsetzen in (3.144) und ∇^2 in Kugelkoordinaten liefert

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rT) = \frac{4e^2}{3\pi} \left(\frac{2mT}{\hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (3.146)$$

- Wir führen nun die dimensionslose THOMAS-FERMI-Funktion $\chi(r)$ ein:

$$\chi(r) = \frac{T(r)}{Ze^2/r} = \frac{rT(r)}{Ze^2}. \quad (3.147)$$

Man sieht, dass $\chi(r)$ lokal das Verhältnis von kinetischer Energie zu potentieller Energie beschreibt.

- Gleichung (3.146) wird mit χ zur THOMAS-FERMI-Gleichung (\rightarrow Übung)

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \chi = \frac{\chi^{3/2}}{\sqrt{x}}, \quad x = \frac{r}{b}, \quad b = a_0 \left(\frac{9\pi^2}{128Z} \right)^{1/3}. \quad (3.148)$$

$a_0 = \hbar^2/(me^2)$ ist wieder der BOHRsche Radius.

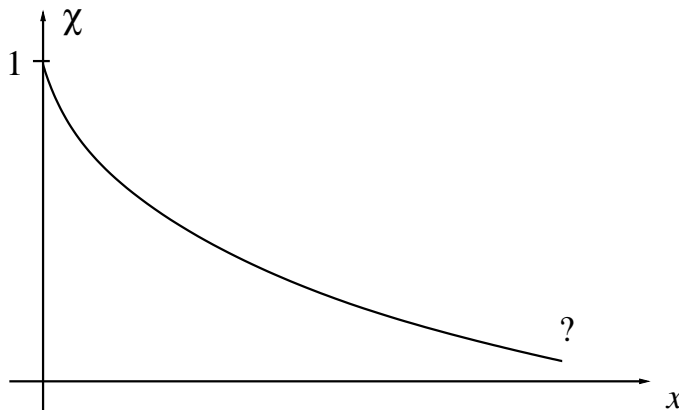
- Der äußere Umkehrpunkt (s. Abb.) liegt bei $x_0 = r_0/b$, wo $E_0 = V(r_0)$ und $T(r_0) = 0$, also auch $\chi(x_0) = 0$.
- Randbedingung bei $x \rightarrow 0$: hier dominiert $V(r) = -Ze^2/r$ über E_0 , sodass

$$T(r \rightarrow 0) = -V(r \rightarrow 0) \quad \Rightarrow \quad T(r \rightarrow 0) = \frac{Ze^2}{r}. \quad (3.149)$$

- Daraus folgt für die THOMAS-FERMI-Funktion die Randbedingung

$$\chi(x \rightarrow 0) = 1. \quad (3.150)$$

- Außerdem gilt [s. Definition (3.147)] $\chi(x) \neq 0$ für $x \in [0, x_0[$. Daher ist aufgrund der THOMAS-FERMI-Gleichung (3.148) auch $\chi'' \neq 0$, d.h. χ' ändert nicht das Vorzeichen.
- Da $\chi(x_0) = 0$, ist χ also eine Funktion, die an der Stelle $x = 0$ bei 1 startet und dann monoton abfallend sein muss.



- x_0 bestimmt sich aus der Bedingung, dass das Integral über die Teilchendichte die Anzahl Teilchen N liefern muss,

$$4\pi \int_0^{r_0} \rho(r)r^2 dr = N. \quad (3.151)$$

- Diese Bedingung kann man umschreiben in χ und x (\rightarrow Übung)

$$Z \int_0^{x_0} \chi^{3/2}(x)\sqrt{x} dx = N \quad (3.152)$$

und mithilfe der THOMAS-FERMI-Gleichung

$$\begin{aligned} N &= Z \int_0^{x_0} x\chi'' dx = Z \left\{ x\chi'|_0^{x_0} - \int_0^{x_0} \chi' dx \right\} \quad (3.153) \\ &= Z[x_0\chi'(x_0) - 0 - \underbrace{\{\chi(x_0)\}}_0 - \underbrace{\{\chi(0)\}}_1] = Z[x_0\chi'(x_0) + 1]. \end{aligned}$$

- Daher

$$x_0\chi'(x_0) = \frac{N - Z}{Z}. \quad (3.154)$$

- Da $\chi' < 0$ sein muss, folgt $Z > N$, also können negative Ionen nicht mit dieser Methode beschrieben werden.
- $N = Z$ beim *neutralen* Atom. In diesem Fall gilt

$$x_0\chi'(x_0) = 0. \quad (3.155)$$

Wie ist das möglich? $x_0 = 0$ scheidet aus, aber trotz $\chi' < 0$ für $x \in [0, x_0[$ kann $\lim_{x \rightarrow \infty} \chi'(x) = 0$ gelten. Also ist bei neutralen Atomen x_0 unendlich.

- Wenn der Umkehrpunkt im Unendlichen liegt, gilt $E_0 = 0$. Dann ist

$$V(r) = -T(r) = -\frac{Ze^2}{r}\chi_0(r). \quad (3.156)$$

- $V(r)$ ist also das durch $\chi_0(r)$ abgeschirmte COULOMB-Potential.

- Die THOMAS-FERMI-Funktion für neutrale Atome $\chi_0(x)$ ist eine *universelle Funktion*, d.h. eine Funktion für *alle* Atome, dank des Skalierungsverhaltens mit Z .
- Zur Bestimmung von $\chi(x)$ gibt man sich bei $x = 0$ die Randbedingungen $\chi(0) = 1$, $\chi'(0) = B < 0$ vor und berechnet $\chi(x)$ für $x > 0$. Schneidet $\chi(x)$ die x -Achse bei endlichem x_0 , so hat man die Lösung für ein positives Ion $Z > N$ gefunden. Schneidet $\chi(x)$ die x -Achse nirgendwo, so ist die Dichte nicht auf N normierbar und die Lösung ist aus physikalischen Gründen zu verwerfen. Für

$$B = -1.588 \quad (3.157)$$

findet man $x_0 \rightarrow \infty$. Dies ist also der Fall des neutralen Atoms.

- Für $B = -1.608$ findet man $x_0 \simeq 2.9$ und $(N - Z)/Z = -1/2$ (positives Ion, bei dem die Hälfte der Elektronen fehlt).
- Vorteile von THOMAS-FERMI-Theorie: universell, elegant, (fast) analytisch, wird i. Allg. umso besser, je mehr Elektronen im System sind; exakt im $Z \rightarrow \infty$ -Grenzfall; Quantenmechanik ohne Wellenfunktion.
- Nachteile: keine "Details", wie z.B. Schaleneffekte, falsches asymptotisches $r \rightarrow \infty$ -Verhalten von Elektronendichte und Potential, Valenzelektronen zu schwach gebunden, keine Bindung bei Molekülen.
- Korrekturen: Gradientenkorrektur (VON WEIZSÄCKER)

$$\sim \int d^3r \left| \nabla \sqrt{\rho(\mathbf{r})} \right|^2, \quad (3.158)$$

Austauschterm (DIRAC)

$$\sim - \int d^3r \rho^{4/3}(\mathbf{r}) \quad (3.159)$$

zerstören das einfache Skalierungsverhalten und sind daher angesichts moderner Dichtefunktionaltheorie (s. folgenden Abschnitt) nicht mehr sonderlich attraktiv; außerdem sind sie nicht exakt im $Z \rightarrow \infty$ -Grenzfall.

3.5 Dichtefunktionaltheorie

- Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist *die* Methode moderner Strukturrechnungen (in Physik, Chemie, Biochemie, ...).
- Nobelpreis für Chemie 1998 an WALTER KOHN und JOHN A. POPLE.
- Grundlegende Arbeit: P. HOHENBERG und W. KOHN, “Inhomogeneous Electron Gas”, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- Veröffentlichung von W. KOHN und L. J. SHAM, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, Phys. Rev. 140, A1133 (1965) meistzitierte Arbeit: 21492 Zitate am 24.11.2013.

- Die numerische Darstellung der Vielteilchengrundzustandswellenfunktion $\Psi(1, 2, \dots, N)$ (auf Gitter oder entwickelt in irgendwelchen Basisfunktionen) skaliert exponentiell mit N (“exponential wall”, \rightarrow Übung, s. Abschnitt 3.3).

Frage: Kann man ohne Wellenfunktionen auskommen? In anderen Worten: kann man Quantenmechanik ohne Wellenfunktionen treiben? Antwort (vorweggenommen): Im Prinzip ja ...

- Bereits in THOMAS-FERMI-Theorie taucht keine Wellenfunktion auf, sondern nur die *Einteilchendichte* $\rho(\mathbf{r})$. Hat man eine Vielteilchenwellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_1 m_{s1}, \mathbf{r}_2 m_{s2}, \dots, \mathbf{r}_N m_{sN})$ gegeben, so berechnet sich die Einteilchendichte gemäß

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \left[\sum_{m_{s_i}} \int \prod_{j \neq i} d^3 r_j |\Psi(\mathbf{r}_1 m_{s1}, \mathbf{r}_2 m_{s2}, \dots, \mathbf{r}_N m_{sN})|^2 \right]_{\mathbf{r}_i = \mathbf{r}} \quad (3.160)$$

(wieso?).

- $\rho(\mathbf{r})$ heißt Einteilchendichte, weil $\rho(\mathbf{r})/N$ die Wahrscheinlichkeit angibt, *irgendein* Teilchen am Ort \mathbf{r} (ungeachtet des Spins) anzutreffen.

- Wenn Ψ antisymmetrisiert ist (oder im Fall von Bosonen symmetrisiert), dann liefert jeder Summand i in (3.160) den gleichen Beitrag, und es gilt

$$\rho(\mathbf{r}) = N \sum_{m_s} \int \prod_{j=2}^N d^3 r_j \sum_{m_{s_j}} |\Psi(\mathbf{r}m_s, \mathbf{r}_2 m_{s_2}, \dots, \mathbf{r}_N m_{s_N})|^2. \quad (3.161)$$

- $\rho(\mathbf{r})$ ist immer dreidimensional, nicht $3N$ -dimensional. Könnte man anstatt die SCHRÖDINGER-Gleichung eine andere Gleichung (bzw. $\sim N$ Gleichungen) für $\rho(\mathbf{r})$ lösen, um den Grundzustand eines Systems zu beschreiben, so skalierte das Problem nicht mehr exponentiell mit N .

3.5.1 HOHENBERG-KOHN-Theorem

- (3.161) definiert eine Abbildung

$$D : \underbrace{\{\Psi\}}_{\text{Menge der Grundzustandswf.}} \longmapsto \underbrace{\{\rho\}}_{\text{Menge der Einteilchendichten}}. \quad (3.162)$$

- Die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E_0 |\Psi\rangle, \quad \hat{H} = \underbrace{\hat{T}}_{\text{kin. Energie}} + \underbrace{\hat{V}}_{\text{Einteilchenpot.}} + \underbrace{\hat{W}}_{\text{Wechselw.}}, \quad (3.163)$$

wobei, wie üblich,

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} \quad (3.164)$$

die kinetische Energie,

$$\hat{W} = \sum_{i=1}^N \sum_{j<i} \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} \quad (3.165)$$

die Zweiteilchenwechselwirkung¹¹ und

$$\hat{V} = - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{\hat{r}_i} \quad (3.166)$$

die Einteilchenpotentiale¹² sei, definiert für gegebene Wechselwirkung \hat{W} eine zweite Abbildung

$$C : \underbrace{\{V\}}_{\text{Menge der Einteilchenpot.}} \longmapsto \underbrace{\{\Psi\}}_{\text{Menge der Grundzustandswf.}} \quad (3.167)$$

- Man sieht: setzt man eine gegebene Wechselwirkung \hat{W} voraus, so definiert \hat{V} das konkrete, betrachtete System (z.B. Atome, Moleküle, Cluster, Festkörper, Plasmen, ..., bei denen \hat{W} immer gleich ist).

Wo treten andere \hat{W} auf (\rightarrow Übung)?

- Wenn wir zeigen können, dass

$$CD : \underbrace{\{V\}}_{\text{Menge der Einteilchenpot.}} \longmapsto \underbrace{\{\rho\}}_{\text{Menge der Einteilchendichten}} \quad (3.168)$$

eindeutig umkehrbar (*bijektiv*) ist, dann läge die gesamte Information über das betrachtete System bereits in der Einteilchendichte, denn dann gilt

- $\rho(\mathbf{r})$ bestimmt eindeutig \hat{V} ,
- \hat{V} bestimmt \hat{H} , da \hat{T} , \hat{W} *universell*, d.h. immer gleich (für eine vorgegebene Teilchensorte),
- \hat{H} bestimmt über die SCHRÖDINGER-Gleichung Ψ ,
- und Ψ enthält jegliche prinzipiell messbare Information.

¹¹Im Fall von Elektronen in Atomen, Molekülen, Festkörpern, Plasmen, ...

¹²Im Fall von Atomen ($N = Z$) oder Ionen ($N \neq Z$).

Beweis des HOHENBERG-KOHN-Theorems

- 1. Schritt: Man beweise, dass unterschiedliche \hat{V} stets zu unterschiedlichen Wellenfunktionen Ψ führen.
- Offenbar müssen wir hier ausschließen, dass sich die Potentiale nur um eine additive Konstante unterscheiden,

$$\hat{V} \neq \hat{V}' + \text{const.}, \quad (3.169)$$

da ansonsten die Wellenfunktionen gleich sind (wieso?).

- Für zwei im Sinne von (3.169) unterschiedliche Potentiale schreiben wir die entsprechenden SCHRÖDINGER-Gleichungen auf:

$$(\hat{T} + \hat{W} + \hat{V}) |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle, \quad (3.170)$$

$$(\hat{T} + \hat{W} + \hat{V}') |\Psi'\rangle = E' |\Psi'\rangle. \quad (3.171)$$

- Widerspruchsbeweis (*reductio ad absurdum*): angenommen, die beiden Potentiale lieferten die gleiche Wellenfunktion $|\Psi\rangle = |\Psi'\rangle$,

$$\Rightarrow (\hat{V} - \hat{V}') |\Psi\rangle = (E - E') |\Psi\rangle. \quad (3.172)$$

In Ortsdarstellung wird dies zu

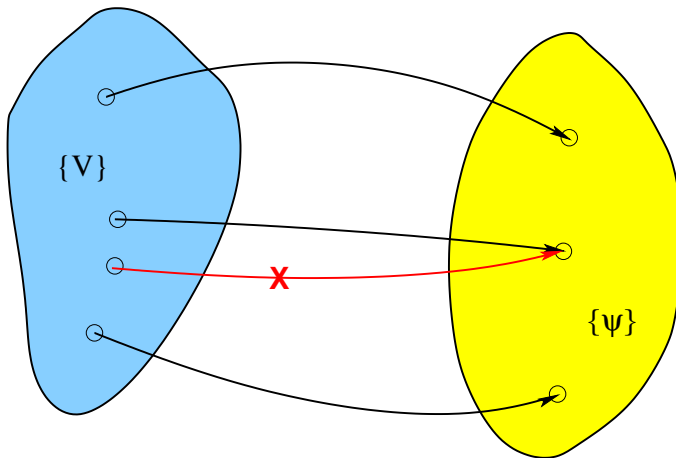
$$V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r}) = E - E' = \text{const.}, \quad (3.173)$$

denn Ψ kann nicht überall verschwinden.

- Gleichung (3.173) ist im Widerspruch zu (3.169). Daher folgt

$$|\Psi\rangle \neq |\Psi'\rangle, \quad (3.174)$$

Abbildung C ist also *injektiv*.



- 2 Schritt: Man beweise, dass auch die Abbildung $D : \{\Psi\} \mapsto \{\rho\}$ injektiv ist.
- Seien

$$|\Psi\rangle \neq |\Psi'\rangle \quad (3.175)$$

zwei normierte Grundzustände zu den Hamiltonians \hat{H} bzw. \hat{H}' .

- Gemäß RITZ [s. (1.72)] gilt für die Grundzustandsenergie E_0 eines Systems mit Hamiltonian \hat{H} und Grundzustandswellenfunktion Ψ

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle, \quad (3.176)$$

denn Ψ' ist gemäß (3.175) *nicht* der Grundzustand bzgl. \hat{H} . Analog gilt für das gestrichene System

$$E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle. \quad (3.177)$$

Hierbei nehmen wir an, dass die Grundzustände nicht entartet sind, da wir ansonsten \leq anstatt der $<$ -Relation hätten. Der Beweis lässt sich auf den Fall entarteter Grundzustände erweitern (\rightarrow Übung).

- Die erste der beiden Ungleichungen schreiben wir um als

$$E_0 < \langle \Psi' | \underbrace{(\hat{H}' - \hat{V}' + \hat{V})}_{\hat{H}} | \Psi' \rangle = E'_0 + \int d^3\rho'(\mathbf{r})[V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})]. \quad (3.178)$$

- Die zweite der beiden Ungleichungen schreiben wir um als

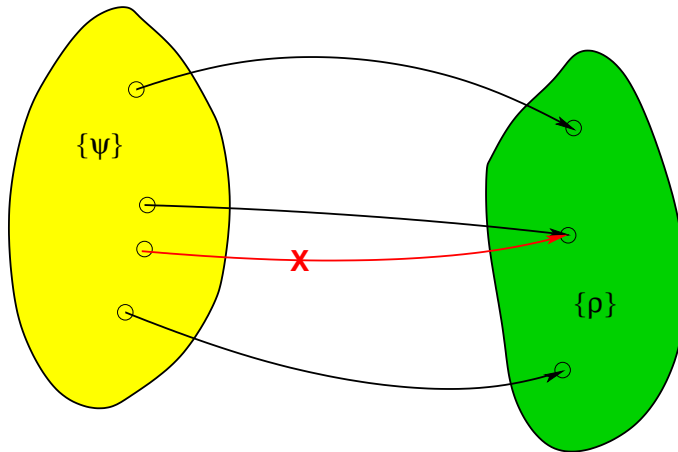
$$E'_0 < \langle \Psi | \underbrace{(\hat{H} - \hat{V} + \hat{V}')}_{\hat{H}'} | \Psi \rangle = E_0 - \int d^3\rho(\mathbf{r})[V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r})]. \quad (3.179)$$

- Widerspruchsbeweis: angenommen, $\rho(\mathbf{r}) = \rho'(\mathbf{r})$, dann folgt durch Addition der Gleichungen (3.178) und (3.179)

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0,$$

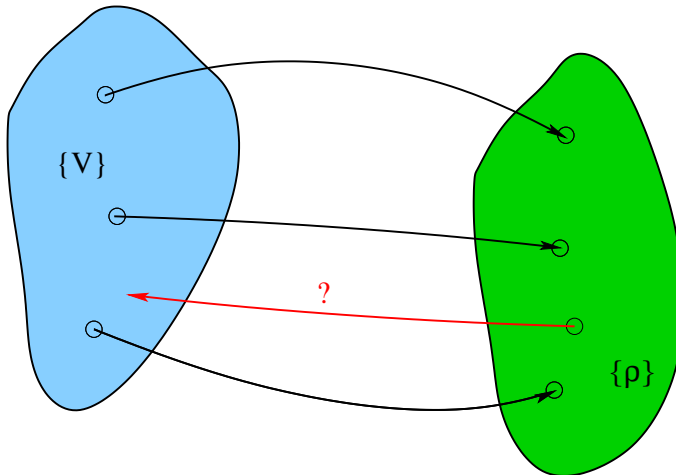
was Unsinn ist. Daher

$$\rho(\mathbf{r}) \neq \rho'(\mathbf{r}) \quad \Rightarrow \quad D \text{ injektiv.} \quad (3.180)$$



- Dieses Ergebnis mag überraschen, da $\rho(\mathbf{r})$ eine so “ausintegrierte” Größe ist. Man könnte meinen, dass deshalb viele Vielteilchengrundzustandswellenfunktionen zur gleichen Einteilchengrundzustandsdichte führen. Dem ist also nicht so.
- Man beachte, dass wir uns im zweiten Teil des Beweises (zur Abbildung D) auf Grundzustände spezialisieren mussten (sonst funktioniert RITZ nicht). In der Tat kann eine Einteilchendichte in einem Potential eine Grundzustandsdichte sein, in einem anderen Potential aber die Dichte eines angeregten Zustands. Wir beschäftigen uns hier ausschließlich mit *Grundzustandsdichtefunktionaltheorie*.

- Wir haben nun gezeigt, dass zwei unterschiedliche Potentiale (3.169) notwendigerweise zu zwei unterschiedlichen Einteilchengrundzustandsdichten $\rho(\mathbf{r})$, $\rho(\mathbf{r}')$ führen. Die Abbildung ist CD also injektiv.
- Es bleibt die Frage nach der sog. *v-representability*: Gibt es zu jeder vorgegebenen Dichte ein Potential, welches diese Dichte als Grundzustandsdichte hat? Mathematisch ist dies die Frage nach der *Surjektivität* der Abbildung CD .



- Die Antwort lautet “nein”. Man kann Beispiele finden für Dichten, die keine Grundzustandsdichten eines Potentials sind (\rightarrow Übung). Für das praktische Rechnen (s.u.) stellen diese “pathologischen” Beispiele jedoch kein Problem dar.
- Wir fassen nun die drei Hauptaussagen des HOHENBERG-KOHN-Theorems zusammen:
 1. Wegen der Eindeutigkeit der Abbildungen C und D ist der Grundzustandserwartungswert einer jeden Observablen \hat{O} ein Funktional der Grundzustandseinteilchendichte,

$$O[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{O} | \Psi[\rho] \rangle. \quad (3.181)$$

2. Die Grundzustandseinteilchendichte liefert gemäß RITZ die Grundzustandsenergie,

$$E_0 = \min_{\rho \in \{\rho\}} E_V[\rho]. \quad (3.182)$$

3. Das Energiefunktional

$$E_V[\rho] = \langle \Psi[\rho] | (\hat{T} + \hat{W} + \hat{V}) | \Psi[\rho] \rangle = F_{\text{HK}}[\rho] + \int d^3r V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (3.183)$$

lässt sich aufspalten in das (für eine vorgegebene Teilchensorte und Zweiteilchenwechselwirkung) *universelle* Funktional

$$F_{\text{HK}}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | (\hat{T} + \hat{W}) | \Psi[\rho] \rangle \quad (3.184)$$

und den systemspezifischen Einteilchenanteil $\int d^3r V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})$.

3.5.2 KOHN-SHAM-Methode

- Bisher wissen wir nur, dass im Prinzip die Einteilchengrundzustandsdichte bereits alle Informationen über das System in sich trägt. Wir wissen allerdings noch nicht, wie wir sie effizient berechnen können.
- Die KOHN-SHAM (KS)-Methode liefert ein praktisches Schema zur Berechnung der Einteilchengrundzustandsdichte, der Grundzustandsenergie und weiterer Größen.
- Idee: Betrachte “Ersatzsystem” von nicht-wechselwirkenden “Hilfsteilchen” (KS-Teilchen), welches die gleiche Einteilchengrundzustandsdichte liefert,

$$\rho_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \stackrel{!}{=} \rho(\mathbf{r}), \quad (3.185)$$

$$\hat{H}_{\text{KS}} = \hat{T}_{\text{KS}} + \hat{V}_{\text{KS}}, \quad \hat{W}_{\text{KS}} = 0. \quad (3.186)$$

Hierbei nehmen wir an, dass dies möglich ist (s.u.).

- Wir wissen bereits, dass für $\hat{W} = 0$ die Vielteilchen-SCHRÖDINGER-Gleichung in N Einteilchen-SCHRÖDINGER-Gleichungen separiert (s. Abschnitt 3.1). Daher gilt (in Ortsdarstellung)

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{KS}}(\mathbf{r})\right)\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}), \quad (3.187)$$

$$\rho_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \stackrel{!}{=} \rho(\mathbf{r}), \quad (3.188)$$

$$E_{\text{KS}} = T_{\text{KS}}[\rho] + \int d^3r V_{\text{KS}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}). \quad (3.189)$$

Hierbei ist

$$T_{\text{KS}}[\rho] = -\sum_i \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (3.190)$$

- Man beachte: $V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ ist *lokal* und für alle KS-Teilchen gleich. Daher ist die KS-Methode nicht dasselbe wie HARTREE-FOCK und aus numerischer Sicht effizienter. Im Prinzip ist die KS-Methode sogar exakt, denn noch haben wir keine weiteren, vereinfachenden Annahmen gemacht.
- Wir haben noch nicht wirklich etwas gewonnen, denn die ganze komplizierte Vielteilchenphysik wurde abgewälzt auf ein unbekanntes $V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$. Dieses Potential muss gerade so gewählt werden, dass $\rho_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \stackrel{!}{=} \rho(\mathbf{r})$.
- $\rho(\mathbf{r})$ ist die Grundzustandsdichte eines, wegen des HOHENBERG-KOHN-Theorems, eindeutig zugehörigen Potentials \hat{V} , welches in einem Vielteilchen-Hamiltonian \hat{H} (mit \hat{W} darin) steht. Kann man immer ein Potential V_{KS} (in einem nicht-wechselwirkenden H_{KS} ohne \hat{W}) finden, das ebenfalls $\rho(\mathbf{r})$ als Grundzustandsdichte hat? Dies ist das sog. “non-interacting v -representability”-Problem. Wir nehmen im Folgenden an, es sei möglich.

Bestimmung von V_{KS}

- Wir teilen (3.183) des wechselwirkenden Systems auf:

$$\begin{aligned}
 E_V[\rho] &= \int d^3r V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \\
 &+ \underbrace{T_{\text{KS}}[\rho] + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \rho(\mathbf{r})W(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}') + E_{\text{xc}}[\rho]}_{F_{\text{HK}}[\rho]} \\
 &= F_{\text{HK}}[\rho] + \int d^3r V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}),
 \end{aligned} \tag{3.191}$$

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

d.h. den Fehler, den wir dadurch machen, dass wir T_{KS} anstelle $\langle \Psi[\rho] | \hat{T} | \Psi[\rho] \rangle$ schreiben und nur den direkten Wechselwirkungsanteil von $\langle \Psi[\rho] | \hat{W} | \Psi[\rho] \rangle$ mitnehmen, kompensieren wir durch Einführen des sog. *Austausch-Korrelations-Energiefunktional* $E_{\text{xc}}[\rho]$.

- E_V soll minimiert werden, daher die Variation:

$$\begin{aligned}
 0 &= \delta E_V[\rho] = E_V[\rho + \delta\rho] - E_V[\rho] \\
 &= \delta T_{\text{KS}}[\rho] + \int d^3r V(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}) \\
 &+ \int d^3r \int d^3r' \delta\rho(\mathbf{r}) W(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}') + \underbrace{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}_{\int d^3r \delta\rho(\mathbf{r}) \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta\rho(\mathbf{r})}}.
 \end{aligned} \tag{3.192}$$

- Wir definieren

$$V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \tag{3.193}$$

als sog. *Austausch-Korrelations-Potential*.

- Damit haben wir also

$$0 = \delta T_{\text{KS}} + \int d^3r \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ V(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] \right\}, \tag{3.194}$$

mit dem HARTREE-Potential

$$V_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] = \int d^3r' W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}'). \quad (3.195)$$

- Nun fehlt noch die Berechnung von δT_{KS} :

$$\begin{aligned} T_{\text{KS}} &= \sum_{i=1}^N \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \varphi_i(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{i=1}^N \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}) [\varepsilon_i - V_{\text{KS}}(\mathbf{r})] \varphi_i(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \underbrace{\int d^3r |\varphi_i(\mathbf{r})|^2}_1 - \int d^3r V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.196)$$

Variation liefert

$$\delta T_{\text{KS}} = - \int d^3r V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}). \quad (3.197)$$

Zusammen mit (3.194) also

$$0 = \int d^3r \delta \rho(\mathbf{r}) \underbrace{\left\{ -V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] \right\}}_{\stackrel{!}{=} 0}. \quad (3.198)$$

- Das gesuchte *KS-Potential* in der KS-Gleichung (3.187) lautet damit also

$$V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.199)$$

- Noch immer scheint nichts gewonnen, da V_{xc} (und E_{xc}) unbekannt sind.
- Allerdings haben wir das Problem heruntergekocht auf die *universellen* Größen V_{xc} (und E_{xc}). Das bedeutet, kennt man gute Näherungen für eine vorgegebene Wechselwirkung, z.B. COULOMB-Wechselwirkung (relevant bei Atomen, Molekülen, Clustern,

Festkörpern, Plasmen, ...)

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3.200)$$

so können wir das Vielteilchenproblem effizient (d.h. mit einem $\sim N$ skalierenden Aufwand) behandeln.

- Es existiert eine Hierarchie von Näherungen für E_{xc} , und damit (durch Variation) auch für V_{xc} .
- Am ganz unteren Ende dieser Hierarchie steht die *exchange-only local density approximation* (XLDA). Dabei geht man (wie bei THOMAS-FERMI) vom homogenen Elektronengas aus, für das man die Austauschenergie exakt berechnen kann (\rightarrow Übung).
- Die exakte Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases kann man nicht analytisch berechnen, es existieren allerdings numerisch ermittelte Parametrisierungen.
- Auf der nächsten Stufe der Hierarchie stehen Gradientenkorrekturen.
- Weit oben stehen *optimized effective potential*-Methoden, etwas darunter Vereinfachungen davon.
- Für viele Anwendungen in der Chemie und Biochemie sind die beiden untersten Stufen schon ausreichend.
- Die THOMAS-FERMI-Methode ist formal auch eine Dichtefunktionalmethode, bei der auch die kinetische Energie durch ein explizites Funktional der Dichte ausgedrückt wird.

Erweiterungen

- DFT mittels KS-Methode kann auch als Ausgangspunkt für CI-Rechnungen dienen, indem man die (besetzten und unbesetzten) KS-Orbitale als Basis verwendet (sog. *Hybrid-Methoden*).
- Es existieren Erweiterungen hinsichtlich Ensembles (zur Behandlung angeregter Zustände), offener Systeme und Hamiltonians mit Vektorpotentialen darin (Stromdichtefunktionaltheorie).

- In Strukturrechnungen müssen die Positionen der Ionen (im Festkörper, Molekül etc.) erst bestimmt werden. Man macht dann üblicherweise eine elektronische DFT-Rechnung für festgehaltene, klassische Ionen. Dies müsste man für alle möglichen Ionenkonfigurationen wiederholen, bis man das absolute Energieminimum gefunden hat. Es handelt sich also um ein typisches Optimierungsproblem.
- Für große Moleküle mit vielen Ionen kann man nicht alle Konfigurationen durchprobieren. Die Entwicklung von effizienten Strategien ist noch immer Gegenstand aktueller Forschung.
- Die klassische Behandlung von Ionen ist oft eine gute Näherung. Aufgrund des großen Masseunterschieds zwischen Elektronen und Ionen sind die Ionen sehr viel langsamer. In Quantenmolekulardynamik-Rechnungen geht man daher üblicherweise davon aus, dass die Elektronen nur die instantane Ionenkonfiguration “spüren” und die Ionen sich aufgrund der gegenseitigen Abstoßung und der Wechselwirkung mit der Elektronendichte bewegen.
- DFT wurde von MERMIN erweitert, um endliche Temperaturen behandeln zu können (bisher haben wir nur Grundzustände, also $T \simeq 0$ betrachtet).
- Es existiert ein HOHENBERG-KOHN-artiges Theorem auch für zeitabhängige DFT (RUNGE und GROSS, 1984). Zeitabhängige DFT (TDDFT) ist nützlich, um die *response* von Systemen auf Störungen zu berechnen. Zunehmend werden auch nicht-perturbative Phänomene mittels TDDFT untersucht.

3.6 Aufbau von Vielelektronenatomen

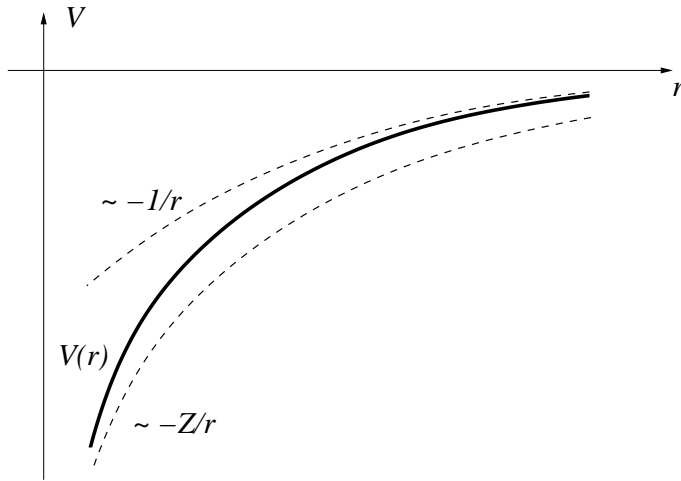
- Wir haben nun einige Methoden zur Bestimmung des selbstkonsistenten atomaren Potentials kennengelernt (HARTREE (-FOCK), THOMAS-FERMI, DFT).
- Im Folgenden diskutieren wir einige qualitative Aspekte.
- Gehen wir von einer Zentralfeldnäherung aus, so gilt $V(\mathbf{r}) = V(r)$.
- Das asymptotische Verhalten ist bekannt:

$$\lim_{r \rightarrow 0} V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad (3.201)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = -\frac{[Z - (N - 1)]e^2}{r}. \quad (3.202)$$

- Bei endlichen, neutralen Ladungssystemen gilt also

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{r}. \quad (3.203)$$



- Nahe am Kern “spürt” jedes der Elektronen die “nackte” Kernladung Ze , weit weg schirmen $N - 1$ Elektronen die Kernladung ab, sodass die effektive Kernladung dort $[Z - (N - 1)]e$ ist.
- In Zentralfeldnäherung sortieren wir die (nur über das gemittelte, selbskonsistente Potential aber ansonsten) nicht-wechselwirkenden Teilchen in Orbitale (d.h. Einteilchenwellenfunktionen)

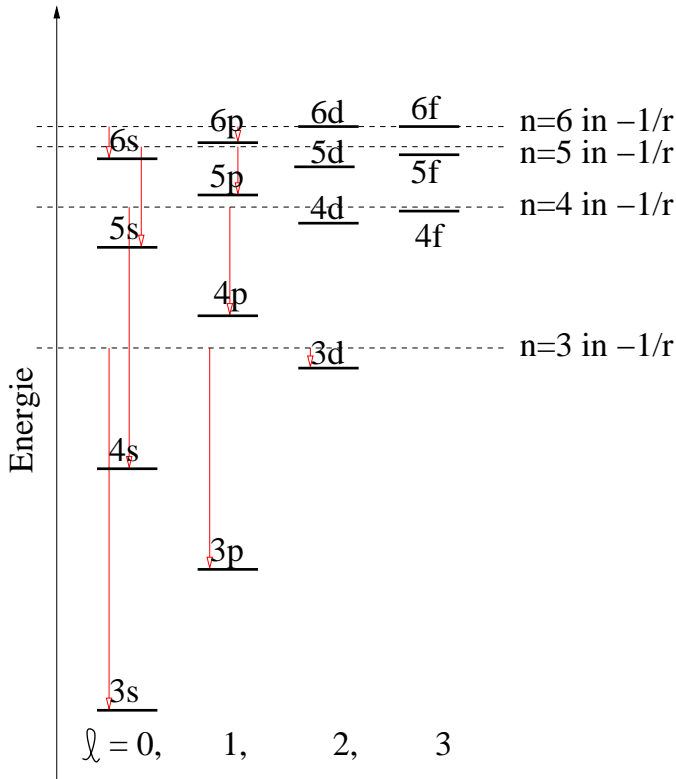
$$\psi_{n\ell m m_s}(\mathbf{r}) = \underbrace{\frac{\phi_{n\ell}(r)}{r}}_{R_{n\ell}(r)} Y_{\ell m}(\Omega) \chi_{m_s}, \quad (3.204)$$

$$n = 1, 2, \dots, \quad \ell = 0, \dots, n - 1, \quad m = -\ell, \dots, \ell, \quad m_s = \pm 1/2$$

ein.

- Wegen des Potentialverhaltens (3.201) und (3.202) werden die Energieniveaus (im Vergleich zum reinen COULOMB-Potential) ℓ -abhängig.

- Die Verschiebungen (bzgl. des puren $-1/r$ -Potentials) sind in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt:



- Hierbei verwenden wir die *spektroskopische Notation*, also s, p, d, f, g, h, ... für $\ell = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$
- Man sieht z.B., dass 4s energetisch tiefer liegt als 3d. In der Tat ist es bei Kalium energetisch günstiger, nach der voll besetzten 3p-Schale das Valenzelektron in die 4s-Schale und nicht in die 3d-Schale zu platzieren.
- Je größer ℓ , desto mehr Aufenthaltswahrscheinlichkeit liegt bei größeren r , wo $V(r)$ schon signifikant durch die inneren Elektronen abgeschirmt ist. Die f-Orbitale mit $\ell = 3$ liegen im Beispiel schon dicht an den Energien, die man vom $-1/r$ -Potential erwartet.
- In den ℓ_i -Unterschalen befinden sich maximal $\delta_i = 2(2\ell_i + 1)$ Elektronen, also

$l_i =$	0	1	2	3	4	5
Notation	s	p	d	f	g	h
$\delta_i = 2(2l_i + 1)$	2	6	10	14	18	22

- Für die Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \dots$ wird manchmal die Notation K, L, M, N, O, P (-Schale) verwendet.
- Bei ν_i ununterscheidbaren Elektronen gibt es

$$d_i = \frac{\delta_i!}{\nu_i!(\delta_i - \nu_i)!} = \binom{\delta_i}{\nu_i} \quad (3.205)$$

Möglichkeiten, sie in eine Unterschale $n_i l_i$ zu füllen (Entartung).

Bei geschlossenen Unterschalen ist $d_i = 1$, da $\delta_i = \nu_i$.

Bei Kohlenstoff befinden sich die beiden äußeren Elektronen in der 2p-Schale. Hier gilt $d_i = 15$. Ohne Beachtung des Spins und ohne Abweichungen vom Zentralfeldpotential sind alle diese entarteten Konfigurationen gleichwertig, da die Einteilchenenergie weder von m noch von m_s abhängt (s.u.).

3.7 Jenseits des Zentralfelds und Spineffekte

- Methoden wie HARTREE-FOCK oder DFT verwenden effektive Potentiale $\hat{V}_{\text{eff}i}$, die dann noch (womöglich) über die Winkel gemittelt werden, $\overline{\hat{V}_{\text{eff}i}}$. Damit erhält man einen HAMILTON-Operator in *central field* Form

$$\hat{H}_c = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i, \quad \hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \overline{\hat{V}_{\text{eff}i}}. \quad (3.206)$$

- Den ursprünglichen HAMILTON-Operator mit der vollen COULOMB-Wechselwirkung $\hat{W}(i, j)$ darin

$$\hat{H} = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}_i \right) + \sum_{i < j} \hat{W}(i, j) \quad (3.207)$$

kann man schreiben als

$$\hat{H} = \hat{H}_c + \hat{H}_1, \quad \hat{H}_1 = - \sum_i \left(\overline{\hat{V}}_{\text{eff}i} - \hat{V}_i \right) + \sum_{i < j} \hat{W}(i, j). \quad (3.208)$$

\hat{H}_1 kann nun als kleine Störung behandelt werden, ganz im Gegensatz zum Term $\sum_{i < j} \hat{W}(i, j)$ alleine (vgl. Betrachtungen zu He in Abschnitt 3.2).

- Mit diesem Hamiltonian sind die Einteilchenquantenzahlen ℓ , m und m_s keine guten Quantenzahlen mehr (\rightarrow Übung). Stattdessen gilt

$$[\hat{H}_c + \hat{H}_1, \hat{\mathbf{L}}] = \mathbf{0}, \quad \hat{\mathbf{L}} = \sum_i \hat{\mathbf{l}}_i \quad (3.209)$$

(für jede Komponente von $\hat{\mathbf{L}}$)¹³ und ebenso

$$[\hat{H}_c + \hat{H}_1, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0. \quad (3.210)$$

Die neuen guten Quantenzahlen bezeichnen wir mit L und M_L .

- Zwar kommt in $\hat{H}_c + \hat{H}_1$ kein Spinoperator vor, jedoch steht es uns frei (wie bei der Rechnung für Helium in Abschnitt 3.2) Eigenzustände des Hamiltonians $\hat{H}_c + \hat{H}_1$ zu konstruieren, die auch Eigenzustände des Gesamtspins

$$\mathbf{S} = \sum_i \hat{\mathbf{s}}_i \quad (3.211)$$

sind. Sicherlich gilt $[\hat{H}_c + \hat{H}_1, \hat{\mathbf{S}}] = 0$ und $[\hat{H}_c + \hat{H}_1, \hat{\mathbf{S}}^2] = 0$, sodass wir S und M_S als gute Quantenzahlen verwenden können. Im He-Beispiel hatten wir $S = 0$, $M_S = 0$ (“spin-singlet”) und $S = 1$, $M_S = -1, 0, 1$ (“spin-triplet”).

- Berücksichtigt man außerdem noch die Spin-Bahn-Kopplung (eine Herleitung folgt später im Abschnitt zur DIRAC-Gleichung), so hat man

$$\hat{H} = \hat{H}_c + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \quad (3.212)$$

¹³Generell meinen wir bei Kommutatorgleichungen, in denen einer der Operatoren im Kommutator ein Vektor ist, dass die Gleichungen für jede Vektorkomponente gilt.

mit

$$\hat{H}_2 = \sum_i \xi(r_i) \hat{\mathbf{l}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i, \quad \xi(r) = \frac{1}{2m^2 c^2 r} \frac{\partial V}{\partial r}. \quad (3.213)$$

- Mit diesem Hamiltonian sind die Quantenzahlen M_L, M_S keine guten Quantenzahlen mehr, weil $[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] \neq \mathbf{0}$, $[\hat{H}, \hat{\mathbf{S}}] \neq \mathbf{0}$.
- Führt man den Gesamtdrehimpuls

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}} = \sum_i \hat{\mathbf{j}}_i, \quad (3.214)$$

$$\hat{\mathbf{j}}_i = \hat{\mathbf{l}}_i + \hat{\mathbf{s}}_i \quad (3.215)$$

ein, so gilt auch

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{J}}] = \mathbf{0} \quad (3.216)$$

(für jede Komponente von $\hat{\mathbf{J}}$) und ebenso

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{J}}^2] = 0. \quad (3.217)$$

Neue gute Quantenzahlen sind demnach J und M_J .

- In Störungstheorie betrachtet man die Matrixelemente des Spin-Orbit-Hamiltonians (3.213) bzgl. Zuständen mit vorgegebenen Quantenzahlen L und S . Nach der Diagonalisierung des Hamiltonians kann man die Energieniveaushiftungen ablesen. Die gleichen Energieverschiebungen kann man durch einen effektiven Hamiltonian der Gestalt

$$\hat{H}'_2 = A \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (3.218)$$

erreichen. A ist eine effektive Spin-Bahn-Kopplungsstärke, die aus den über alle Elektronen und den Radius gemittelten Funktionen $\xi(r_i)$ herrührt.

- Mit \hat{H}'_2 bleiben L und S wegen (\rightarrow Übung)

$$[\hat{H}'_2, \hat{\mathbf{L}}^2] = [\hat{H}'_2, \hat{\mathbf{S}}^2] = 0 \quad (3.219)$$

gute Quantenzahlen.

- Wir können unsere Lösungen für $\hat{H}_c |\Psi\rangle = E_c |\Psi\rangle$ als Basis für Störungstheorie in \hat{H}_1 und \hat{H}_2 hernehmen. Dabei unterscheiden wir drei Fälle, die auftreten können:
 - Fall 1: $|\hat{H}_1| \gg |\hat{H}_2|$ (für kleine bis mittlere Z), sog. *LS-Kopplung* (RUSSELL-SAUNDERS).
Hier führt die Wechselwirkung der Elektronen zu einer Kopplung der einzelnen $\hat{\mathbf{I}}_i$ zu $\hat{\mathbf{L}}$ (und $\hat{\mathbf{s}}_i$ zu $\hat{\mathbf{S}}$) und die Spin-Bahn-Wechselwirkung zwischen beiden wird als Störung angesehen.
 - Fall 2: $|\hat{H}_2| \gg |\hat{H}_1|$ (für große Z), sog. *jj-Kopplung*. Hierbei überwiegt die Spin-Bahn-Kopplung in \hat{H}_2 , und es ist sinnvoller $\hat{\mathbf{I}}_i$ und $\hat{\mathbf{s}}_i$ zunächst zu $\hat{\mathbf{j}}_i$ zu koppeln und die Kopplung zu $\hat{\mathbf{J}} = \sum_i \hat{\mathbf{j}}_i$ durch die Elektronenwechselwirkung als Störung höherer Ordnung zu behandeln.
 - Fall 3: $|\hat{H}_2| \simeq |\hat{H}_1|$, sog. *intermediäre Kopplung*.

Fall 1: $|\hat{H}_1| \gg |\hat{H}_2|$

- Ausgangspunkt (d.h. in nullter Ordnung) ist hier $\hat{H}_2 = 0$. Nach den obigen Überlegungen sind die guten Quantenzahlen ganz ohne Spin-Bahn-Kopplung $LSM_L M_S$.
- Da alle zu vorgegebenen L und S gehörenden M_L, M_S zur gleichen Energie führen (wieso?) ist ein *Term*

$$^{2S+1}L \quad (\text{spektroskopische Notation } L = S, P, D, F, \dots)$$

$(2L + 1)(2S + 1)$ -fach entartet. Der obere Index $2S + 1$ heißt *Multiplizität*.

- Notation: $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ bezeichnet man nun mit den Großbuchstaben S, P, D, F, ... und die Multiplizität $2S + 1 = 1, 2, 3, 4, \dots$ mit singlet, duplet, triplet, quartet etc.
- Um von der *ungekoppelten Darstellung* $n_i \ell_i m_i m_{s_i}$ zur *gekoppelten Darstellung* $\gamma LSM_L M_S$ überzugehen (hier kennzeichne γ die Konfiguration bzgl. \hat{H}_c , von der wir ausgehen), müssen wir also Drehimpulse addieren (und das PAULI-Verbot beachten).

- Am einfachsten geht dies bei geschlossenen Schalen, denn dort gilt

$$M_L = \sum_i m_i = 0, \quad M_S = \sum_i m_{s_i} = 0, \quad (3.220)$$

denn alle $m_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ und $m_{s_i} = \pm 1/2$ kommen vor und addieren sich zu Null (*erste HUNDSche Regel*).

Daher bleibt nur der Term mit $L = S = M_L = M_S = 0$ übrig,

$${}^1S.$$

- Nun der Fall für Elektronen in unterschiedlichen Schalen n , z.B. für zwei Elektronen, eines in np , das andere in $n'p$. Das PAULI-Verbot ist wegen $n \neq n'$ schon erfüllt. Außerdem

$$\ell_1 = \ell_2 = 1 \Rightarrow L = |\ell_1 - \ell_2|, \dots, \ell_1 + \ell_2 = 0, 1, 2,$$

$$s_1 = s_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow S = |s_1 - s_2|, \dots, s_1 + s_2 = 0, 1.$$

Die möglichen Terme sind also

$${}^1S, {}^1P, {}^1D, {}^3S, {}^3P, {}^3D$$

mit den Entartungen $(2S + 1)(2L + 1) = 1, 3, 5, 3, 9, 15$.

Insgesamt gibt es damit 36 Möglichkeiten, genauso wie in der ungekoppelten Darstellung:

$$2(2\ell_1 + 1)2(2\ell_2 + 1) = 2 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 3 = 36.$$

Der Übergang von ungekoppelter zu gekoppelter Darstellung entspricht einem Basiswechsel. Die neue, gekoppelte Basis hat Basiszustände, die Eigenvektoren zum neuen Hamiltonian (mit der Kopplung darin) sind. "Gute Quantenzahlen" erlauben es, diese Eigenzustände durchzunumerieren, denn ihre zugehörigen Operatoren vertauschen mit dem Hamiltonian, sodass dessen Eigenzustände auch Eigenzustände dieser Operatoren sind.

- Im Allgemeinen heben Kopplungen Entartungen auf. Ohne Elektronenwechselwirkung und Spin-Bahn-Kopplung hätten alle 36 Konfigurationen die gleiche Energie. Mit Kopplung nicht.

- Mit zwei Elektronen in der gleichen Schale, $(np)^2$, wie beim Kohlenstoffbeispiel von oben, wird es schon recht kompliziert. Mit $\ell_1 = \ell_2 = 1$ ergeben sich folgende Konfigurationen:

Nr.	m_1	m_{s1}	m_2	m_{s2}	M_L	M_S	
1	1	+	1	-	2	0	
2	1	-	0	+	1	0	
3	0	+	0	-	0	0	1D
4	0	-	-1	+	-1	0	
5	-1	+	-1	-	-2	0	
6	1	+	0	+	1	1	
7	1	-	0	-	1	-1	
8	0	+	-1	+	-1	1	
9	0	-	-1	-	-1	-1	
10	1	+	0	-	1	0	3P
11	1	-	-1	+	0	0	
12	0	+	-1	-	-1	0	
13	1	+	-1	+	0	1	
14	1	-	-1	-	0	-1	
15	1	+	-1	-	0	0	1S

In der letzten Spalte stehen die gekoppelten Terme, zu denen die ungekoppelten Zustände beitragen. In anderen Worten: durch geeignete Linearkombinationen der z.B. fünf ungekoppelten Zustände 1–5 erhält man Eigenzustände des Hamiltonians mit Kopplung, die zum Term 1D gehören.

Die Terme 1P und 3D kommen nicht vor. Um sie zu konstruieren bräuchte man ungekoppelte Basisvektoren, die wegen des PAULI-Prinzips verboten sind.

- Um die Wechselwirkung zwischen den Elektronen zu minimieren und dadurch die Gesamtenergie zu verringern, ist es günstig, wenn die Wahrscheinlichkeitsdichte für kleine Elektronenabstände $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ gering ist. Dies ist der Fall, wenn in einer Schale

* der Gesamtspin S maximal (*zweite HUNDSche Regel*) und

* der Gesamtbahndrehimpuls L maximal (*dritte HUNDSche Regel*)

sind.

3.7.1 LS -Kopplung: Feinstruktur

- Wie oben in (3.219), (3.216) und (3.217) bereits bemerkt, sind bei Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung $JLSM_J$ die guten Quantenzahlen.
- Wir erwarten also durch \hat{H}_2 eine weitere Aufspaltung der im Term ^{2S+1}L enthaltenen, entarteten Energieniveaus in Terme mit unterschiedlichem J . Wir bezeichnen diese aufgespalteten Terme mit

$$^{2S+1}L_J \quad (\text{spektroskopische Notation}).$$

- Da diese Aufspaltung klein ist im Vergleich zur Aufspaltung wegen der Elektronenwechselwirkung, bezeichnet man sie als *Feinstruktur*.
- Die verbleibende Entartung ist wegen

$$M_J = -J, -J + 1, \dots, J \quad (3.221)$$

$(2J + 1)$ -fach. Sie kann durch Anlegen eines Magnetfelds aufgehoben werden (*ZEEMAN-Effekt*).

- Mögliche J -Werte (*Multiplett*) sind

$$|L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S. \quad (3.222)$$

Dies sind $2S + 1$ Möglichkeiten falls $L \geq S$ oder $2L + 1$ falls $L \leq S$.

Außerdem gilt (\rightarrow Übung)

$$\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J + 1) = (2L + 1)(2S + 1). \quad (3.223)$$

- Beispiel: Grundzustand von Kohlenstoff (C).
 - Die Besetzung der Orbitale in ungekoppelter Darstellung, so wie sie im Periodensystem vermerkt ist, lautet

$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2.$$

- Es brauchen nur die zwei p-Elektronen betrachtet werden, da sich der Gesamtspin S und der Gesamtbahndrehimpuls L (und somit auch der Gesamtdrehimpuls J) für geschlossenen Schalen jeweils zu Null addiert [s. (3.220)].
- Aus den obigen Betrachtungen für C (s. Tabelle) wissen wir bereits, dass unter Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung die Terme

$${}^1S, {}^3P, {}^1D$$

verbleiben.

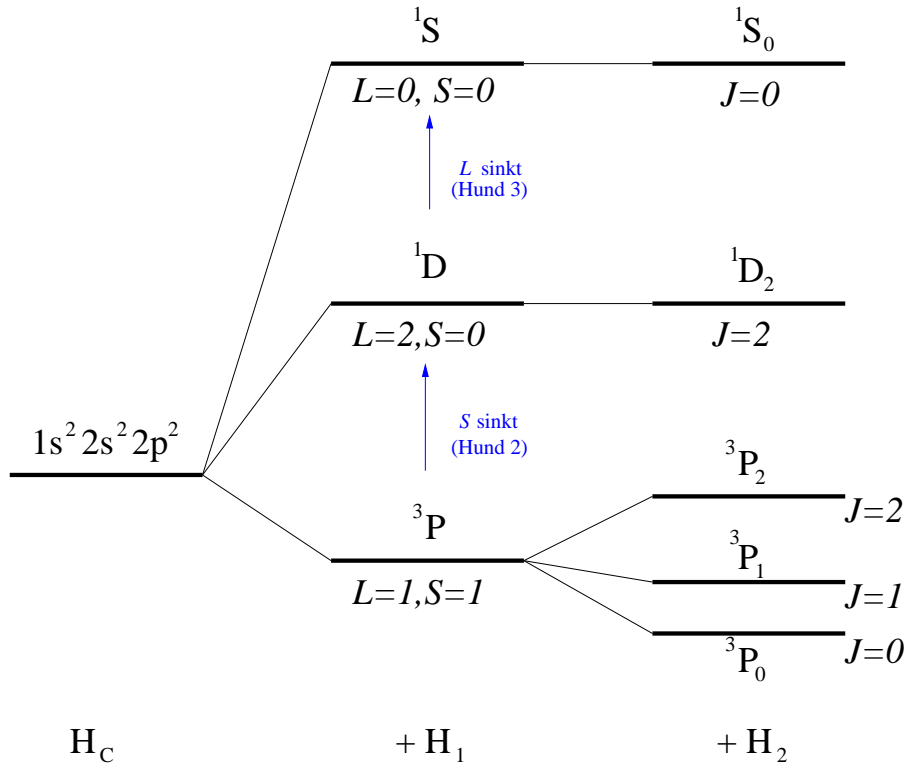
- Mit Spin-Bahn-Kopplung spalten diese Terme weiter auf:
 - * Zum Gesamtspin $S = 0$ gehören 1S und 1D , was man direkt an der Multiplizität $2S+1$ ablesen kann. Aus (3.222) folgt, dass diese Terme nicht weiter aufspalten können,

$${}^1S_0, {}^1D_2.$$

- * Zum Gesamtspin $S = 1$ gehört 3P . Hier ist $L = 1$ und somit wegen (3.222) $J = 0, 1, 2$, also

$${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2.$$

Der Term 3P spaltet also unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung in ein Feinstruktur-Triplett auf.



- * Warum liegt 3P_0 am tiefsten, und warum nimmt der Energieabstand mit wachsendem J zu?

Störungstheorie liefert die Energieaufspaltungen

$$\begin{aligned}
 & \langle \gamma LSJM_J | \hat{H}'_2 | \gamma LSJM_J \rangle \\
 &= \frac{1}{2} A \langle \gamma LSJM_J | \hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2 | \gamma LSJM_J \rangle \quad (3.224) \\
 &= \frac{1}{2} A \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] =: E_{LS}(J).
 \end{aligned}$$

Daraus folgt (für L und S fest, aber unterschiedliches J)

$$E_{LS}(J) - E_{LS}(J-1) = A \hbar^2 J, \quad (3.225)$$

also steigt der Energieabstand mit steigendem J .

- * Falls $A > 0$, dann hat der Term mit dem niedrigsten $J = |L - S|$ die geringste Energie (sog. *normales Multiplett*).
- * Falls $A < 0$, dann hat der Term mit dem höchsten $J = L + S$ die geringste Energie (sog. *invertiertes Multiplett*).

- Bei weniger als halb gefüllten Schalen liegt ein normales Multiplett vor, ein invertiertes Multiplett bei mehr als halb gefüllten Unterschalen. Bei exakt halb gefüllten Schalen tritt keine LS -Aufspaltung auf (*vierte HUNDsche Regel*).

Bemerkung

- Durch die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kernspin kommt es zu einer weiteren, noch feineren Aufspaltung, der sog. *Hyperfeinaufspaltung*. Außerdem verursachen quantenfeldtheoretische Effekte (QED-Effekte) Energieverschiebungen und Aufspaltungen. Dazu später mehr.

3.7.2 jj -Kopplung

- Hier ist $|\hat{H}_2| \gg |\hat{H}_1|$.
- Reine JJ -Kopplung kommt praktisch nicht vor, am ehesten bei hochgeladenen Ionen mit hohem Z (warum?).

- Ausgangspunkt hier ist der Hamiltonian

$$\tilde{H} = \hat{H}_c + \hat{H}_2 = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(r_i) + \xi(r_i) \hat{\mathbf{l}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \right). \quad (3.226)$$

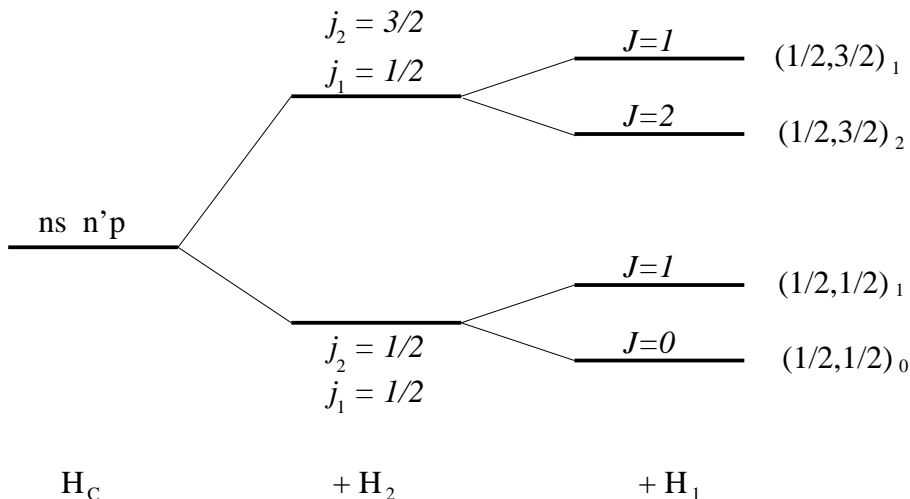
- Die zugehörige SCHRÖDINGER-Gleichung separiert in Einteilchen-SCHRÖDINGER-Gleichungen. Die Einteilchenenergien $E_{n_i \ell_i}$ spalten für $\ell_i \neq 0$ auf in $E_{n_i \ell_i j_i}$,

$$j_i = \ell_i \pm \frac{1}{2}, \quad (\ell_i \neq 0). \quad (3.227)$$

- Die Energie ist unabhängig von m_{j_i} , also ist jede Einteilchenenergie $(2j_i + 1)$ -fach entartet.
- Die Gesamtenergie ist

$$\tilde{E} = \sum_i E_{n_i \ell_i j_i}. \quad (3.228)$$

- Die Gesamtwellenfunktion ist eine SLATER-Determinante aus Einteilchenwellenfunktionen $\psi_{n_i \ell_i j_i m_{j_i}}$.
- Nun wird in nächster Ordnung die Elektronenwechselwirkung \hat{H}_1 berücksichtigt.
- Die einzelnen j_i werden zu einem Gesamt- J addiert.
- Beispiel: zwei Elektronen in zwei verschiedenen Unterschalen (HUNDSche Regeln gelten hier nicht).



Notation in den Termen ganz rechts: $(j_1, j_2)_J$.

- Wie sähe das entsprechende Diagramm in LS -Kopplung aus? (\rightarrow Übung)

Kapitel 4

Allgemeine Beschreibung von Vielteilchensystemen

- Die Beschreibung von Vielteilchensystemen mit explizit symmetrisierten oder antisymmetrisierten Produkten von Einteilchenzuständen ist sehr schwerfällig und wird schnell unübersichtlich.
- In diesem Kapitel führen wir eine elegantere Methode ein, die es außerdem erlaubt, die Teilchenzahl offen zu lassen.
- Dadurch können

Anregungen = Quanten = (Quasi-) Teilchen

unterschiedlicher Sorte beschrieben werden, sowie deren evtl. Umwandlung ineinander.

- Praktisch jeden physikalischen Prozess kann man auf diese Weise interpretieren:
 - Beispiel: Emission eines Photons. Hier geht das Atom von einem angeregten in einen energetisch niedrigeren Zustand über (d.h. ein “elektronisches Quant” wird vernichtet) und ein Photon “entsteht”.
 - Beispiel: Paarerzeugung. Ein γ -Photon wird vernichtet, und es entsteht ein Elektron und ein Positron.

- Anmerkung: der im Folgenden über den Raum variabler Teilchenzahl einzuführende Formalismus ist äquivalent zur sog. *Zweiten Quantisierung*, die später in der Feldtheorie auftaucht.

4.1 Raum variabler Teilchenzahl

- Bisher: Teilchenzahl N fest. Jetzt: Teilchenzahl N offen. Wir arbeiten mit einem größeren unitären Raum $\mathcal{U}_0 \otimes \mathcal{U}_1 \otimes \mathcal{U}_2 \otimes \dots$.
- Unitärer Raum \mathcal{U}_0 : kein Teilchen, Zustand $|0\rangle$;
Unitärer Raum \mathcal{U}_1 : ein Teilchen, Zustand $|k\rangle$;
Unitärer Raum \mathcal{U}_2^\pm : zwei Teilchen, Zustand $|k_1 k_2^\pm\rangle$ etc.
Hier: $+$ für symmetrische Zustände (Bosonen), $-$ für antisymmetrische (Fermionen). In k bzw. k_i seien die die Einteilchenzustände beschreibenden Quantenzahlen zusammengefasst.
- Einen beliebigen Vielteilchenzustand $|\Phi\rangle$ kann man in dieser erweiterten Basis entwickeln.
- Wir entwickeln im Folgenden den Formalismus für Fermionen. Bosonen werden entsprechend in Abschnitt 4.8 behandelt.

$$\begin{aligned}
|\Phi^-\rangle &= |0\rangle \langle 0|\Phi^-\rangle + \sum_k |k\rangle \langle k|\Phi^-\rangle \\
&\quad + \sum_{k_1} \sum_{k_1 < k_2} |k_1 k_2^-\rangle \langle k_1 k_2^-|\Phi^-\rangle \\
&\quad + \sum_{k_1} \sum_{k_1 < k_2} \sum_{k_2 < k_3} |k_1 k_2 k_3^-\rangle \langle k_1 k_2 k_3^-|\Phi^-\rangle + \dots
\end{aligned} \tag{4.1}$$

- Skalarprodukte von Zuständen aus Unterräumen \mathcal{U}_N verschiedener Teilchenzahl N verschwinden,

$$\langle k'_1 \dots k'_{N'} | k_1 \dots k_N \rangle = 0 \quad \text{wenn} \quad N \neq N'. \tag{4.2}$$

- Die Basisvektoren eines Unterraumes mit festem N seien orthonormiert.
- Damit folgt dann in der Tat aus (4.1)

$$\langle 0|\Phi^- \rangle = \langle 0|0\rangle\langle 0|\Phi^- \rangle = \langle 0|\Phi^- \rangle. \quad (4.3)$$

- $|\langle 0|\Phi^- \rangle|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass kein Teilchen im System vorhanden ist.
- $|\langle k|\Phi^- \rangle|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen im Zustand $|k\rangle$ vorliegt etc.

4.2 Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

- Wir definieren uns nun Operatoren, die vom Raum \mathcal{U}_N^- in den Raum $\mathcal{U}_{N\pm 1}^-$ führen.
- *Erzeugungsoperator* \hat{a}^\dagger :

$$|k\rangle = \hat{a}_k^\dagger |0\rangle, \quad (4.4)$$

$$|kk_1^-\rangle = \hat{a}_k^\dagger |k_1\rangle = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k_1}^\dagger |0\rangle, \quad (4.5)$$

⋮

$$|kk_1 \dots k_N^-\rangle = \hat{a}_k^\dagger |k_1 \dots k_N^-\rangle = \dots = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k_1}^\dagger \dots \hat{a}_{k_N}^\dagger |0\rangle. \quad (4.6)$$

- Man beachte: \hat{a}_k^\dagger erzeugt per Definition automatisch einen antisymmetrischen Zustand.
- Da bei antisymmetrischen Zweiteilchenzuständen

$$|kk'^-\rangle = -|k'k^-\rangle, \quad (4.7)$$

folgt für Fermionen

$$\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'}^\dagger = -\hat{a}_{k'}^\dagger \hat{a}_k^\dagger. \quad (4.8)$$

- Das PAULI-Prinzip wird also automatisch erfüllt, denn

$$\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k^\dagger = 0. \quad (4.9)$$

- Was ist $\hat{a}_k := (\hat{a}_k^\dagger)^\dagger$?

Um dies herauszufinden, berachten wir die Einheit im Raum variabler Teilchenzahl,

$$\hat{1} = |0\rangle \langle 0| + \sum_{k_1} |k_1\rangle \langle k_1| + \sum_{k_1 < k_2} |k_1 k_2^-\rangle \langle k_1 k_2^-| + \dots \quad (4.10)$$

Wir wenden darauf \hat{a}_k^\dagger an,

$$\hat{a}_k^\dagger = |k\rangle \langle 0| + \sum_{k_1} |k k_1^-\rangle \langle k_1| + \sum_{k_1 < k_2} |k k_1 k_2^-\rangle \langle k_1 k_2^-| + \dots, \quad (4.11)$$

und adjungieren:

$$\begin{aligned} \hat{a}_k &= |0\rangle \langle k| + \sum_{k_1} |k_1\rangle \langle k k_1^-| + \sum_{k_1 < k_2} |k_1 k_2^-\rangle \langle k k_1 k_2^-| + \dots \\ &\stackrel{!}{=} \hat{a}_k \hat{1} \\ &= \hat{a}_k \left(|0\rangle \langle 0| + \sum_{k_1} |k_1\rangle \langle k_1| + \sum_{k_1 < k_2} |k_1 k_2^-\rangle \langle k_1 k_2^-| + \dots \right). \end{aligned} \quad (4.12)$$

Daran kann man ablesen, dass

$$\hat{a}_k |0\rangle = 0, \quad (4.13)$$

$$\hat{a}_k \sum_{k_1} |k_1\rangle \langle k_1| \stackrel{!}{=} |0\rangle \langle k| \quad \Rightarrow \quad \hat{a}_k |k_1\rangle = \delta_{k k_1} |0\rangle, \quad (4.14)$$

$$\hat{a}_k \sum_{k_1 < k_2} |k_1 k_2^-\rangle \langle k_1 k_2^-| \stackrel{!}{=} \sum_{k_1} |k_1\rangle \langle k k_1^-| \quad (4.15)$$

$$\Rightarrow \quad \hat{a}_k |k_1 k_2^-\rangle = \delta_{k k_1} |k_2\rangle - \delta_{k k_2} |k_1\rangle$$

gelten.

Allgemein

$$\hat{a}_k |k_1 \dots k_N^-\rangle = \delta_{k k_1} |k_2 \dots k_N^-\rangle - \delta_{k k_2} |k_1 k_3 \dots k_N^-\rangle + \dots - \dots \quad (4.16)$$

- \hat{a}_k heißt *Vernichtungsoperator*.
- Da alle k_i in $|k_1 \dots k_N^- \rangle$ voneinander verschieden sind (PAULI), folgt

$$\hat{a}_k \hat{a}_k = 0. \quad (4.17)$$

4.3 Vertauschungsrelationen

- Wende $\hat{a}_k \hat{a}_{k'}^\dagger$ auf einen allgemeinen Zustand $|k_1 \dots k_N^- \rangle$ an:

$$\begin{aligned} \hat{a}_k \hat{a}_{k'}^\dagger |k_1 \dots k_N^- \rangle &= \hat{a}_k |k' k_1 \dots k_N^- \rangle \\ &= \delta_{kk'} |k_1 \dots k_N^- \rangle - \delta_{kk_1} |k' k_2 \dots k_N^- \rangle + \dots - \dots \end{aligned} \quad (4.18)$$

- Nun wende $\hat{a}_{k'}^\dagger \hat{a}_k$ auf allgemeinen Zustand $|k_1 \dots k_N^- \rangle$ an:

$$\begin{aligned} \hat{a}_{k'}^\dagger \hat{a}_k |k_1 \dots k_N^- \rangle &= \hat{a}_{k'}^\dagger \left(\delta_{kk_1} |k_2 \dots k_N^- \rangle - \delta_{kk_2} |k_1 k_3 \dots k_N^- \rangle + \dots - \dots \right) \\ &= \delta_{kk_1} |k' k_2 \dots k_N^- \rangle \\ &\quad - \delta_{kk_2} |k' k_1 k_3 \dots k_N^- \rangle + \dots - \dots \end{aligned} \quad (4.19)$$

- Addition von (4.18) und (4.19) liefert

$$(\hat{a}_k \hat{a}_{k'}^\dagger + \hat{a}_{k'}^\dagger \hat{a}_k) |k_1 \dots k_N^- \rangle = \delta_{kk'} |k_1 \dots k_N^- \rangle. \quad (4.20)$$

Da jeder Zustand $|\Phi^- \rangle$ in diesen Basiszuständen entwickelbar ist, muss ganz allgemein gelten

$$\hat{a}_k \hat{a}_{k'}^\dagger + \hat{a}_{k'}^\dagger \hat{a}_k = \delta_{kk'} \hat{1}. \quad (4.21)$$

- Führen wir den (Anti-) Kommutator

$$[\hat{A}, \hat{B}]_\pm = \hat{A}\hat{B} \pm \hat{B}\hat{A} \quad (4.22)$$

ein (+ für Antikommutator, – für den bereits bekannten Kommutator, für den wir – üblicherweise weglassen), so gilt also für Fermionen

$$[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}^\dagger]_+ = \delta_{kk'} \hat{1}. \quad (4.23)$$

- Gleichung (4.8) können wir in der Form

$$[\hat{a}_k^\dagger, \hat{a}_{k'}^\dagger]_+ = 0 \quad (4.24)$$

fassen. Adjungieren liefert

$$[\hat{a}_k, \hat{a}_{k'}]_+ = 0. \quad (4.25)$$

- Für Bosonen findet man die gleichen Beziehungen, allerdings bzgl. des Kommutators anstatt des Antikommutators.

4.4 Transformationsverhalten

- Die Basiszustände $|k_1 \dots k_N^-\rangle$ waren nicht weiter spezifiziert.
- Wähle z.B. Orts-Spin-Zustände $|\mathbf{r}_1 m_1, \mathbf{r}_2 m_2, \dots^-\rangle$.
- Dann bekommen wir z.B. anstatt (4.11)

$$\hat{\psi}_m^\dagger(\mathbf{r}) = |\mathbf{r}m\rangle \langle 0| + \sum_{m_1} \int d^3 r_1 |\mathbf{r}m, \mathbf{r}_1 m_1^-\rangle \langle \mathbf{r}_1 m_1| + \dots \quad (4.26)$$

bzw. das Adjungierte davon für $\hat{\psi}_m(\mathbf{r})$.

- Die Antikommutatorrelationen werden zu

$$[\hat{\psi}_m(\mathbf{r}), \hat{\psi}_{m'}^\dagger(\mathbf{r}')]_+ = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{mm'} \hat{1}, \quad (4.27)$$

$$[\hat{\psi}_m(\mathbf{r}), \hat{\psi}_{m'}(\mathbf{r}')]_+ = [\hat{\psi}_m^\dagger(\mathbf{r}), \hat{\psi}_{m'}^\dagger(\mathbf{r}')]_+ = 0. \quad (4.28)$$

Auch wenn es die Schreibweise suggerieren mag: $\hat{\psi}_m(\mathbf{r})$ und $\hat{\psi}_m^\dagger(\mathbf{r})$ sind keine Wellenfunktionen, sondern Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren. Da die den Zustand charakterisierende Größe \mathbf{r} kontinuierlich ist, spricht man von sog. *Feldoperatoren*.

- Wie kommt man von einer Darstellung zur anderen? Man denke zum Beispiel an Orts- und Impulsdarstellung. Dazu schreiben wir

zunächst die Transformationen für Produktzustände hin:

$$|\mathbf{r}m\rangle = \sum_k |k\rangle \langle k|\mathbf{r}m\rangle, \quad (4.29)$$

$$\begin{aligned} |\mathbf{r}m, \mathbf{r}_1m_1\rangle &= \sum_{kk_1} |kk_1\rangle \langle kk_1|\mathbf{r}m, \mathbf{r}_1m_1\rangle \\ &= \sum_{kk_1} |kk_1\rangle \langle k|\mathbf{r}m\rangle \langle k_1|\mathbf{r}_1m_1\rangle. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Wendet man nun von links den Antisymmetrisierungsoperator \hat{A}^- an, so erhält man

$$|\mathbf{r}m, \mathbf{r}_1m_1^-\rangle = \sum_{kk_1} |kk_1^-\rangle \langle k|\mathbf{r}m\rangle \langle k_1|\mathbf{r}_1m_1\rangle. \quad (4.31)$$

Dies kann man in (4.26) (bzw. das Adjungierte davon) einsetzen und bekommt (\rightarrow Übung)

$$\hat{\psi}_m(\mathbf{r}) = \sum_k \hat{a}_k \langle \mathbf{r}m|k\rangle. \quad (4.32)$$

In die “andere Richtung” gilt entsprechend

$$\hat{a}_k = \sum_m \int d^3r \hat{\psi}_m(\mathbf{r}) \langle k|\mathbf{r}m\rangle. \quad (4.33)$$

- Durch Adjungieren folgen die Transformationsgleichungen für die Erzeuger \hat{a}_k^\dagger und $\hat{\psi}_m^\dagger(\mathbf{r})$.

4.5 Entwicklung von Operatoren

- Gegeben sei ein unter Teilchenaustausch invarianter N -Teilchenoperator \hat{L} ,

$$[\hat{L}, \hat{P}] = 0. \quad (4.34)$$

Hier sei \hat{P} ein beliebiger Permutationsoperator. Dann gilt auch

$$[\hat{L}, \hat{A}^-] = 0. \quad (4.35)$$

- Wir schreiben

$$\hat{L} = \hat{1}\hat{L}\hat{1} = \sum_{k_1 \dots k_N} \sum_{k'_1 \dots k'_N} |k_1 \dots k_N\rangle \langle k_1 \dots k_N | \hat{L} |k'_1 \dots k'_N\rangle \langle k'_1 \dots k'_N|, \quad (4.36)$$

wobei wir Einsen im \mathcal{U}_N eingeschoben haben.

- Für Fermionen ist nur der antisymmetrische Teilraum des Raums \mathcal{U}_N relevant. Daher gilt

$$\frac{1}{N!} \hat{A}^- \hat{L} \hat{A}^- = \hat{L} \quad \text{in} \quad \mathcal{U}_N^-. \quad (4.37)$$

Beweis: Wegen $[\hat{L}, \hat{A}^-] = 0$ und $\hat{A}^- \hat{A}^- = \sqrt{N!} \hat{A}^-$ [s. (3.88)] gilt

$$\frac{1}{N!} \hat{A}^- \hat{L} \hat{A}^- = \frac{1}{N!} \hat{A}^- \hat{A}^- \hat{L} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{A}^- \hat{L}.$$

Außerdem gilt

$$\frac{1}{N!} \hat{A}^- \hat{L} \hat{A}^- = \frac{1}{N!} \hat{L} \hat{A}^- \hat{A}^- = \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{L} \hat{A}^-.$$

Das bedeutet, wirkt \hat{L} nach links oder rechts auf einen bereits antisymmetrisierten Zustand

$$|k_1 \dots k_N^-\rangle = \hat{A}^- |k_1 \dots k_N\rangle, \quad \langle k_1 \dots k_N^-| = \langle k_1 \dots k_N | \hat{A}^-,$$

so folgt z.B. für einen Ket

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{L} \hat{A}^- |k_1 \dots k_N^-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \hat{L} \underbrace{\hat{A}^- \hat{A}^-}_{\sqrt{N!} \hat{A}^-} |k_1 \dots k_N\rangle \\ &= \hat{L} \hat{A}^- |k_1 \dots k_N\rangle = \hat{L} |k_1 \dots k_N^-\rangle. \end{aligned}$$

- Betrachte also

$$\frac{1}{N!} \hat{A}^- \hat{L} \hat{A}^- = \frac{1}{N!} \sum_{k_1 \dots k_N} \sum_{k'_1 \dots k'_N} |k_1 \dots k_N^-\rangle \langle k_1 \dots k_N | \hat{L} |k'_1 \dots k'_N\rangle \langle k'_1 \dots k'_N^-|. \quad (4.38)$$

- Man beachte: die auftretenden Matrixelemente $\langle k_1 \dots k_N | \hat{L} |k'_1 \dots k'_N\rangle$ werden mit den Produktzuständen aus dem vollen \mathcal{U}_N gebildet, nicht nur mit denen aus \mathcal{U}_N^- .

4.5.1 Summe von Einteilchenoperatoren

- Hier ist

$$\hat{L} = \sum_{i=1}^N \hat{f}_i, \quad (4.39)$$

alle \hat{f}_i haben gleiche Gestalt, z.B. $\frac{\hat{p}_i^2}{2m}$ oder $-Ze^2/\hat{r}_i$.

- Es folgt

$$\begin{aligned} \langle k_1 \dots k_N | \sum_i \hat{f}_i | k'_1 \dots k'_N \rangle &= \langle k_1 | \hat{f}_1 | k'_1 \rangle \delta_{k_2 k'_2} \dots \delta_{k_N k'_N} \\ &+ \delta_{k_1 k'_1} \langle k_2 | \hat{f}_2 | k'_2 \rangle \dots \delta_{k_N k'_N} \\ &+ \dots \\ &+ \delta_{k_1 k'_1} \dots \langle k_N | \hat{f}_N | k'_N \rangle. \end{aligned} \quad (4.40)$$

- Dies wird nun in (4.38) eingesetzt,

$$\begin{aligned} \sum_i \hat{f}_i &= \frac{1}{N!} \sum_{k_1 \dots k_N} \sum_{k'_1} |k_1 \dots k_N^- \rangle \overbrace{\langle k_1 | \hat{f}_1 | k'_1 \rangle}^{f(k_1, k'_1)} \langle k'_1 k_2 \dots k_N^- | \\ &+ \frac{1}{N!} \sum_{k_1 \dots k_N} \sum_{k'_2} |k_1 \dots k_N^- \rangle \langle k_2 | \hat{f}_2 | k'_2 \rangle \langle k_1 k'_2 \dots k_N^- | \\ &+ \dots. \end{aligned} \quad (4.41)$$

- Durch Vertauschen der Summationsindizes k_1 und k_2 im zweiten Term, Umbenennen von k'_2 in k'_1 und Ausnutzen von $|k_2 k_1 \dots k_N^- \rangle = -|k_1 k_2 \dots k_N^- \rangle$, $\langle k_2 k'_1 \dots k_N^- | = -\langle k'_1 k_2 \dots k_N^- |$ erhält man den ersten Term. Das gilt für jeden weiteren Term ebenso. Daher bekommt man lediglich N mal den ersten Term,

$$\begin{aligned} \sum_i \hat{f}_i &= \frac{1}{(N-1)!} \sum_{k_1 \dots k_N k'_1} |k_1 \dots k_N^- \rangle f(k_1, k'_1) \langle k'_1 k_2 \dots k_N^- | \\ &= \frac{1}{(N-1)!} \sum_{k_1 \dots k_N k'_1} \hat{a}_{k_1}^\dagger |k_2 \dots k_N^- \rangle f(k_1, k'_1) \langle k_2 \dots k_N^- | \hat{a}_{k'_1}. \end{aligned}$$

- Nun ist aber

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{(N-1)!} \sum_{k_2 \dots k_N} |k_2 \dots k_N^-\rangle \langle k_2 \dots k_N^-| \\
&= \sum_{k_2 < k_3 < \dots < k_N} |k_2 \dots k_N^-\rangle \langle k_2 \dots k_N^-| \\
&= \hat{1} \quad \text{in } \mathcal{U}_{N-1}^-.
\end{aligned} \tag{4.42}$$

- Benennen wir noch Summationsindizes um: $k_1 \rightarrow k$ und $k'_1 \rightarrow k'$, folgt

$$\sum_{i=1}^N \hat{f}_i = \sum_{kk'} \hat{a}_k^\dagger f(k, k') \hat{a}_{k'}. \tag{4.43}$$

- Interpretation: ein durch die in k' zusammengefassten Quantenzahlen charakterisiertes Fermion wird vernichtet, ein Fermion mit den durch k charakterisierten Quantenzahlen wird erzeugt. Das Gewicht, mit dem dieser Prozess stattfindet, ist durch das Matrixelement des Einteilchenoperators $f(k, k')$ bestimmt.
- Man beachte, dass die Teilchenzahl N auf der rechten Seite in (4.43) nicht mehr auftaucht. Es treten nur Summen über Zustände auf. Die Teilchenzahl bleibt offen, denn wir haben bereits in den Formalismus “eingebaut”, wie $\sum_{i=1}^N \hat{f}_i$ für beliebige N in \mathcal{U}_N^- wirkt.
- Die Darstellung (4.43) eines Operators in Erzeugern und Vernichtern nennt man auch “Darstellung in zweiter Quantisierung”.¹

Beispiel: Gesamtimpulsoperator

- Betrachte

$$\sum_i \hat{\mathbf{p}}_i = \sum_{kk'} \hat{a}_k^\dagger \mathbf{p}(k, k') \hat{a}_{k'}, \quad \mathbf{p}(k, k') = \langle k | \hat{\mathbf{p}} | k' \rangle \tag{4.44}$$

¹Der Ausdruck “Zweite Quantisierung” wurde historisch im Rahmen der Feldquantisierung, die in Kapitel 6 behandelt wird, geprägt.

- Z.B. in Orts-Spin-Darstellung folgt für das Matrixelement

$$\begin{aligned}
 \mathbf{p}(\mathbf{r}m, \mathbf{r}'m') &= \delta_{mm'} \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{p}} | \mathbf{r}' \rangle \\
 &= \delta_{mm'} \int d^3p \mathbf{p} \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \mathbf{r}' \rangle \\
 &= \delta_{mm'} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \mathbf{p} e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\hbar}
 \end{aligned}$$

und somit

$$\begin{aligned}
 \sum_i \hat{\mathbf{p}}_i &= \sum_{mm'} \int d^3r \int d^3r' \hat{\psi}_m^\dagger(\mathbf{r}) \frac{\delta_{mm'}}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \mathbf{p} e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\hbar} \hat{\psi}_{m'}(\mathbf{r}') \\
 &= \sum_m \int d^3r \int d^3r' \hat{\psi}_m^\dagger(\mathbf{r}) \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{r}} e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\hbar} \hat{\psi}_m(\mathbf{r}') \\
 &= \sum_m \int d^3r \hat{\psi}_m^\dagger(\mathbf{r}) \frac{\hbar}{i} \nabla_{\mathbf{r}} \int d^3r' \hat{\psi}_m(\mathbf{r}') \underbrace{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/\hbar}}_{\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \\
 &= \frac{\hbar}{i} \sum_m \int d^3r \hat{\psi}_m^\dagger(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}} \hat{\psi}_m(\mathbf{r}). \tag{4.45}
 \end{aligned}$$

Beispiel: Summe von Einteilchen-HAMILTON-Operatoren

- Für

$$\sum_i \hat{h}_i = \sum_i \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + \hat{V}(\hat{\mathbf{r}}_i) \right)$$

folgt analog

$$\sum_i \hat{h}_i = \sum_{kk'} \hat{a}_k^\dagger \varepsilon(k, k') \hat{a}_{k'}, \quad \varepsilon(k, k') = \langle k | \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V}(\hat{\mathbf{r}}) | k' \rangle.$$

- Falls $|k\rangle$ Eigenvektoren von \hat{h} sind, dann ist die Matrix $\varepsilon(k, k')$ diagonal,

$$\varepsilon(k, k') = \delta_{kk'} \underbrace{\varepsilon(k, k)}_{=:\varepsilon_k},$$

also

$$\sum_{i=1}^N \hat{h}_i = \sum_k \varepsilon_k \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \tag{4.46}$$

bzw. in Orts-Spin-Darstellung

$$\sum_{i=1}^N \hat{h}_i = \sum_m \int d^3r \hat{\psi}_m^\dagger(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \hat{\psi}_m(\mathbf{r}). \quad (4.47)$$

4.5.2 Besetzungszahloperator \hat{n}_k

- Gl. (4.46) zeigt, dass nur die Kombination

$$\hat{n}_k = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \quad (4.48)$$

in der Summe über alle Zustände steht, wenn der entsprechende Einteilchenoperator diagonal ist.

- Wir kennen bereits G. (4.19),

$$\begin{aligned} \hat{a}_{k'}^\dagger \hat{a}_k |k_1 \dots k_N^-\rangle &= \delta_{kk_1} |k'k_2 \dots k_N^-\rangle \\ &\quad - \delta_{kk_2} |k'k_1k_3 \dots k_N^-\rangle + \dots - \dots, \end{aligned}$$

also für $k = k'$

$$\begin{aligned} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k |k_1 \dots k_N^-\rangle &= \hat{n}_k |k_1 \dots k_N^-\rangle = \delta_{kk_1} |kk_2 \dots k_N^-\rangle \quad (4.49) \\ &\quad - \delta_{kk_2} |kk_1k_3 \dots k_N^-\rangle + \delta_{kk_3} |kk_1k_2k_4 \dots k_N^-\rangle \\ &\quad - \dots + \dots \\ &= \delta_{kk_1} |kk_2 \dots k_N^-\rangle \\ &\quad + \delta_{kk_2} |k_1kk_3 \dots k_N^-\rangle + \delta_{kk_3} |k_1k_2kk_4 \dots k_N^-\rangle \\ &\quad + \dots + \dots. \end{aligned}$$

Im letzten Schritt haben wir die Reihenfolge der Einteilchenzustände derart permutiert, dass k immer an der durch das KRONECKER- δ spezifizierten Position steht. Dadurch erhalten wir überall das +-Vorzeichen.

- Wegen des PAULI-Verbots kann k nur mit einem oder keinem der $k_1 \dots k_N$ übereinstimmen. Daher kann im Fall von Fermionen der Eigenwert n_k zu \hat{n}_k nur 1 oder 0 sein,

$$\hat{n}_k |k_1 \dots k_N^-\rangle = n_k |k_1 \dots k_N^-\rangle, \quad n_k = \begin{cases} 1 & \text{falls } \exists i \ k_i = k \\ 0 & \text{falls } \forall i \ k_i \neq k \end{cases}. \quad (4.50)$$

- Wir überzeugen uns noch auf eine andere Weise, dass \hat{n}_k tatsächlich die Besetzung des Zustands $|k\rangle$ “zählt”. Sei

$$\hat{\mathcal{P}}_k^i = |k^i\rangle \langle k^i| \quad (4.51)$$

der *Projektionsoperator*, der auf den Einteilchenzustand “Teilchen Nr. i ist im Zustand k ” projiziert.

- Betrachten wir nun die Summe

$$\sum_{i=1}^N \hat{\mathcal{P}}_k^i = \sum_{i=1}^N |k^i\rangle \langle k^i|, \quad (4.52)$$

so folgt mit (4.43), $\sum_i \hat{f}_i = \sum_{k_1 k_2} \hat{a}_{k_1}^\dagger f(k_1, k_2) \hat{a}_{k_2}$, wo in diesem Fall $f = |k\rangle \langle k|$ ist, dass

$$\sum_{i=1}^N \hat{\mathcal{P}}_k^i = \sum_{k_1 k_2} \hat{a}_{k_1}^\dagger \langle k_1 | k \rangle \langle k | k_2 \rangle \hat{a}_{k_2} = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k = \hat{n}_k. \quad (4.53)$$

Daher beschreibt der Operator \hat{n}_k in der Tat die Observable “wieviele Teilchen sind im Zustand $|k\rangle$?”

- Den *Gesamtteilchenzahloperator* bezeichnen wir mit \hat{n} ,

$$\hat{n} = \sum_k \hat{n}_k = \sum_k \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k. \quad (4.54)$$

Die Eigenwerte sind $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

- In Orts-Spin-Darstellung haben wir

$$\hat{n} = \sum_m \int d^3r \hat{\psi}_m^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_m(\mathbf{r}). \quad (4.55)$$

- Offenbar ist

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) := \sum_m \hat{\psi}_m^\dagger(\mathbf{r}) \hat{\psi}_m(\mathbf{r}) \quad (4.56)$$

der *Operator der Teilchendichte* am Ort \mathbf{r} .

- Nochmals sei betont: In den Darstellungen der Operatoren \hat{n}_k , \hat{n} , $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ in Erzeugern und Vernichtern taucht die Teilchenzahl N nicht mehr auf. Wir können daher bequemer Systeme beschreiben, indem die Teilchenzahl nicht festgelegt ist, sondern sich selbst einstellt.

4.5.3 Bewegungsgleichungen

- Im HEISENBERG-Bild gilt

$$\frac{d\hat{a}_k}{dt} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{a}_k]. \quad (4.57)$$

- Eigentlich müssten wir im Folgenden überall $\hat{a}_k(t)$, $\hat{a}_k^\dagger(t)$ etc. schreiben, wir lassen das Zeitargument aber der Übersichtlichkeit halber weg.
- Nehmen wir nun an, wir können den Hamiltonian in der Form (4.43) schreiben,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i = \sum_{k'k''} \hat{a}_{k'}^\dagger \varepsilon(k', k'') \hat{a}_{k''}, \quad (4.58)$$

so folgt

$$\frac{d\hat{a}_k}{dt} = \frac{i}{\hbar} \sum_{k'k''} \varepsilon(k', k'') [\hat{a}_{k'}^\dagger \hat{a}_{k''}, \hat{a}_k]. \quad (4.59)$$

- Mit der Kommutatorrelation (\rightarrow Übung)

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}]_{\mp} \pm [\hat{A}, \hat{C}]_{\mp} \hat{B} \quad (4.60)$$

folgt

$$[\hat{a}_{k'}^\dagger \hat{a}_{k''}, \hat{a}_k] = \hat{a}_{k'}^\dagger \underbrace{[\hat{a}_{k''}, \hat{a}_k]_{+}}_0 - \underbrace{[\hat{a}_{k'}^\dagger, \hat{a}_k]_{+}}_{\delta_{kk'}} \hat{a}_{k''} = -\delta_{kk'} \hat{a}_{k''}. \quad (4.61)$$

Hierbei wurden die Antivertauschungsrelationen für Fermionen (4.23)ff ausgenutzt.

- Also folgt

$$\frac{d\hat{a}_k}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_{k''} \varepsilon(k, k'') \hat{a}_{k''} \quad (4.62)$$

bzw.

$$i\hbar \frac{d\hat{a}_k}{dt} = \sum_{k''} \varepsilon(k, k'') \hat{a}_{k''}. \quad (4.63)$$

- In Orts-Spin-Darstellung gilt im HEISENBERG-Bild

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}_m(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \hat{\psi}_m(\mathbf{r}, t). \quad (4.64)$$

Hier haben wir $\partial/\partial t$ geschrieben, damit niemand auf die Idee kommt, \mathbf{r} nachzudifferenzieren.

- Gleichungen (4.63), (4.64) sehen aus wie SCHRÖDINGER-Gleichungen, sind aber Gleichungen für Feldoperatoren \hat{a}_k , $\hat{\psi}_m(\mathbf{r}, t)$ im HEISENBERG-Bild!
- Wir sind über den Raum variabler Teilchenzahl nun bei *Feldgleichungen* für Operatoren gelandet. Die später zu behandelnde *Feldquantisierung* oder “Zweite Quantisierung” beschreitet einen direkteren, aber weniger einsichtigen Weg, der zu den gleichen Feldgleichungen führt.
- Wie kommt man von (4.63) zu $i\hbar \frac{d}{dt} |\Phi(t)\rangle = \hat{H} |\Phi(t)\rangle$ bzw. in einer bestimmten Basis zu

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Phi_k(t) = \sum_{k''} \varepsilon(k, k'') \Phi_{k''}(t), \quad (4.65)$$

also zur “üblichen” SCHRÖDINGER-Gleichung für eine *Einteilchenwellenfunktion* $\Phi_k(t)$?

- Wir wenden (4.63) auf einen (im HEISENBERG-Bild konstanten) Zustand $|\Phi\rangle$ an und gehen von links mit dem Vakuumzustand $\langle 0|$ darauf.
- Es gilt

$$\langle 0|\hat{a}_k(t)|\Phi\rangle = \langle \hat{a}_k^\dagger(t)0|\Phi\rangle = \langle k(t)|\Phi\rangle = \Phi_k(t). \quad (4.66)$$

Damit folgt sofort (4.65).

- Man beachte: Im HEISENBERG-Bild sind die Eigenvektoren von zeitabhängigen Operatoren zeitabhängig, weshalb wir $\hat{a}_k^\dagger(t)|0\rangle = |k(t)\rangle$ schreiben.

- In Orts-Spin-Darstellung leiten wir aus (4.64) auf analogem Weg die Einteilchen-SCHRÖDINGER-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi_m(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \Phi_m(\mathbf{r}, t) \quad (4.67)$$

ab.

- Wie kommt man zu den “gewöhnlichen” Zwei-, Drei-, ... N -Teilchen SCHRÖDINGER-Gleichungen? (\rightarrow Übung)

4.5.4 Wechselwirkungsoperatoren

- Betrachten wir als Beispiel den Wechselwirkungsoperator der COULOMB-Wechselwirkung

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{h}_{ij}. \quad (4.68)$$

- Analoges Vorgehen zu Abschnitt 4.5.1 liefert (\rightarrow Übung)

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 k'_1 k'_2} \hat{a}_{k_1}^\dagger \hat{a}_{k_2}^\dagger \varepsilon(k_1 k_2, k'_1 k'_2) \hat{a}_{k'_2} \hat{a}_{k'_1} \quad (4.69)$$

mit

$$\varepsilon(k_1 k_2, k'_1 k'_2) = \langle k_1 k_2 | \hat{h}_{12} | k'_1 k'_2 \rangle. \quad (4.70)$$

Man beachte die Reihenfolge bei $\hat{a}_{k'_2} \hat{a}_{k'_1}$ und die Tatsache, dass im Matrixelement $\langle k_1 k_2 | \hat{h}_{12} | k'_1 k'_2 \rangle$ keine antisymmetrisierten Zustände, sondern reine Produktzustände stehen. Wiederum taucht N nach der Entwicklung in Erzeuger und Vernichter nicht mehr auf.

- Interpretation: Vernichtung zweier Teilchen in den Zuständen k'_1 und k'_2 , Erzeugung zweier Teilchen in den (neuen) Zuständen k_1, k_2 . Das Ganze passiert mit dem durch das Matrixelement $\varepsilon(k_1 k_2, k'_1 k'_2)$ bestimmte Gewicht.

- In Orts-Spin-Darstellung ist die COULOMB-Wechselwirkung in “Zweiter Quantisierung” diagonal und lautet

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{e^2}{2} \sum_{m_1 m_2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \frac{\hat{\psi}_{m_1}^\dagger(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}_{m_2}^\dagger(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}_{m_2}(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}_{m_1}(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (4.71)$$

4.5.5 Beispiel: HEISENBERG-Austauschoperator

- Grundlage der Theorie des (Anti-) Ferromagnetismus.
- COULOMB-Wechselwirkung bewirkt magnetische Effekte, ohne dass der Spin explizit im Hamiltonian auftritt—sehr bemerkenswert!
- Modell: Am Gitterpunkt n eines Kristalls befinde sich ein Atom mit einem einzigen Valenzelektron (“Leuchtelektron”) in einem $\ell = 0$ -Zustand, sodass nur die Spinprojektion $m_s = m = \pm 1/2$ relevant ist. Wir beschreiben die Einteilchenzustände also durch die Quantenzahlen n_i und m_i .
- Im Hamiltonian stehe die COULOMB-Wechselwirkung zwischen den Elektronen

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{n_1 n_2 n'_1 n'_2} \sum_{m_1 m_2 m'_1 m'_2} \hat{a}_{n_1 m_1}^\dagger \hat{a}_{n_2 m_2}^\dagger & \quad (4.72) \\ \times \langle n_1 m_1, n_2 m_2 | \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2|} | n'_1 m'_1, n'_2 m'_2 \rangle \hat{a}_{n'_2 m'_2} \hat{a}_{n'_1 m'_1}. & \end{aligned}$$

- Da die COULOMB-Wechselwirkung nicht auf den Spin wirkt, muss

$$\begin{aligned} \langle n_1 m_1, n_2 m_2 | \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2|} | n'_1 m'_1, n'_2 m'_2 \rangle & \quad (4.73) \\ = \langle n_1, n_2 | \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2|} | n'_1, n'_2 \rangle \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} & \end{aligned}$$

gelten, sodass

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{n_1 n_2 n'_1 n'_2} \sum_{m_1 m_2} \hat{a}_{n_1 m_1}^\dagger \hat{a}_{n_2 m_2}^\dagger \quad (4.74)$$

$$\times \langle n_1, n_2 | \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2|} | n'_1, n'_2 \rangle \hat{a}_{n'_2 m_2} \hat{a}_{n'_1 m_1}.$$

- Wir lassen nun nur Konfigurationen zu, wo sich an jedem Gitterpunkt genau ein Atom (ein Elektron) befindet. D.h. die Erzeuger (mit Indizes n_1, n_2) müssen notwendigerweise die Teilchen erzeugen, die von den Vernichtern (Indizes n'_1, n'_2) vernichtet wurden.
- Das geht nur dadurch, dass
 - entweder $n'_1 = n_1$, $n'_2 = n_2$
 - oder $n'_1 = n_2$, $n'_2 = n_1$.
- Außerdem muss
 - $(n_1 m_1) \neq (n_2 m_2)$, da ansonsten $\hat{a}_{n_1 m_1}^\dagger \hat{a}_{n_1 m_1}^\dagger = 0$ greift
 - und $n_1 \neq n_2$, da ansonsten zwei Elektronen am Ort $n_1 = n_2$ erzeugt würden.
- \hat{H}_{int} zerfällt also wieder in einen direkten COULOMB-Term

$$\hat{H}_{\text{int}}^{\text{C}} = \frac{1}{2} \sum_{n_1 \neq n_2} \sum_{m_1 m_2} \hat{a}_{n_1 m_1}^\dagger \hat{a}_{n_2 m_2}^\dagger J_{n_1 n_2} \hat{a}_{n_2 m_2} \hat{a}_{n_1 m_1} \quad (4.75)$$

mit

$$J_{n_1 n_2} = \langle n_1, n_2 | \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2|} | n_1, n_2 \rangle \quad (4.76)$$

und einen *Austauschterm*

$$\hat{H}_{\text{int}}^{\text{A}} = \frac{1}{2} \sum_{n_1 \neq n_2} \sum_{m_1 m_2} \hat{a}_{n_1 m_1}^\dagger \hat{a}_{n_2 m_2}^\dagger K_{n_1 n_2} \hat{a}_{n_1 m_2} \hat{a}_{n_2 m_1} \quad (4.77)$$

mit

$$K_{n_1 n_2} = \langle n_1, n_2 | \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2|} | n_2, n_1 \rangle. \quad (4.78)$$

- Nun wird auch klar, warum man von “Austausch” spricht. Sei z.B. $m_1 = \text{“Spin hoch”}$ und $m_2 = \text{“Spin runter”}$. Dann bewirkt $\hat{a}_{n_1 m_1}^\dagger \hat{a}_{n_2 m_2}^\dagger \hat{a}_{n_1 m_2} \hat{a}_{n_2 m_1}$, dass am Ort n_2 ein Elektron mit “Spin hoch” vernichtet wird und eins am Ort n_1 mit “Spin runter”. Dann wird am Ort n_2 eins mit “Spin runter” erzeugt und schließlich am Ort n_1 eins mit “Spin hoch”. Effektiv werden also die beiden Spins “ausgetauscht”.
- Wir können nun $\hat{H}_{\text{int}}^{\text{C}}$ mithilfe der Antivertauschungsrelationen umschreiben, indem wir beachten, dass

$$\begin{aligned} \hat{a}_{n_1 m_1}^\dagger \hat{a}_{n_2 m_2}^\dagger \hat{a}_{n_2 m_2} \hat{a}_{n_1 m_1} &= -\hat{a}_{n_1 m_1}^\dagger \hat{a}_{n_2 m_2}^\dagger \hat{a}_{n_1 m_1} \hat{a}_{n_2 m_2} \\ &\stackrel{n_1 \neq n_2}{=} +\hat{a}_{n_1 m_1}^\dagger \hat{a}_{n_1 m_1} \hat{a}_{n_2 m_2}^\dagger \hat{a}_{n_2 m_2}, \end{aligned}$$

sodass

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{int}}^{\text{C}} &= \frac{1}{2} \sum_{n_1 \neq n_2} \underbrace{\left(\sum_{m_1} \hat{a}_{n_1 m_1}^\dagger \hat{a}_{n_1 m_1} \right)}_{\hat{n}_{n_1+} + \hat{n}_{n_1-}} \underbrace{\left(\sum_{m_2} \hat{a}_{n_2 m_2}^\dagger \hat{a}_{n_2 m_2} \right)}_{\hat{n}_{n_2+} + \hat{n}_{n_2-}} J_{n_1 n_2} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{n_1 \neq n_2} J_{n_1 n_2} \hat{1}. \end{aligned} \quad (4.79)$$

Der letzte Schritt folgt, da wegen der Voraussetzung, dass an jedem Gitterort n genau ein Elektron sei, $\hat{n}_{n_1+} + \hat{n}_{n_1-} = \hat{1}$ und $\hat{n}_{n_2+} + \hat{n}_{n_2-} = \hat{1}$ gelten müssen.

- Dies ist das erwartete Ergebnis, denn in $J_{n_1 n_2}$ steckt die direkte COULOMB-Wechselwirkung, und diese wird paarweise über alle Gitterpositionen aufsummiert.
- Wie können wir nun $\hat{H}_{\text{int}}^{\text{A}}$ auf eine Art schreiben, die eine einfache Interpretation zulässt?
- Wir definieren uns die folgenden Operatoren:

$$\hat{s}_{n+} = \hbar \hat{a}_{n+}^\dagger \hat{a}_{n-}, \quad (4.80)$$

$$\hat{s}_{n-} = \hbar \hat{a}_{n-}^\dagger \hat{a}_{n+}, \quad (4.81)$$

$$\hat{s}_{nz} = \frac{\hbar}{2} (\hat{a}_{n+}^\dagger \hat{a}_{n+} - \hat{a}_{n-}^\dagger \hat{a}_{n-}) = \frac{\hbar}{2} (\hat{n}_{n+} - \hat{n}_{n-}). \quad (4.82)$$

- Die Interpretation ist offensichtlich: der Leiteroperator \hat{s}_{n+} vernichtet an Position n ein Elektron mit Spin $-1/2$ und erzeugt eines mit Spin $+1/2$, \hat{s}_{n-} entsprechend umgekehrt. Der Operator \hat{s}_{nz} beschreibt die Spinprojektion am Ort n .
- Die Bezeichnung \hat{s} ist nicht ohne Grund gewählt, denn die Operatoren erfüllen die Spin-Vertauschungsrelationen (\rightarrow Übung)

$$[\hat{s}_{nx}, \hat{s}_{ny}] = -\frac{\hbar}{i} \hat{s}_{nz} \quad \text{und zyklisch} \quad (4.83)$$

mit

$$\hat{s}_{n\pm} = \hat{s}_{nx} \pm i\hat{s}_{ny}. \quad (4.84)$$

- Man kann nun zeigen (\rightarrow Übung), dass der Austauschterm $\hat{H}_{\text{int}}^{\text{A}}$ in der Form

$$\hat{H}_{\text{int}}^{\text{A}} = - \sum_{n_1 \neq n_2} K_{n_1 n_2} \left(\frac{1}{\hbar^2} \hat{\mathbf{s}}_{n_1} \cdot \hat{\mathbf{s}}_{n_2} + \frac{1}{4} \hat{1} \right) \quad (4.85)$$

geschrieben werden kann.

- Dieser beschreibt die Spin-Spin-Wechselwirkung zweier Spin-1/2-Teilchen an den Orten n_1 und n_2 , obwohl im Original-Hamiltonian überhaupt keine Spinabhängigkeit vorhanden war.
- Verfolgt man zurück, was wir gemacht haben, wird klar: die statische COULOMB-Wechselwirkung vermittelt über die Eigenschaft von Fermionen (PAULI-Verbot) indirekt eine Wechselwirkung (die *Austauschwechselwirkung*), die vom Spin abhängt, weil die Spinquantenzahlen für das PAULI-Verbot relevant sind.
- Der Operator

$$\frac{1}{\hbar^2} \sum_{n_1 \neq n_2} K_{n_1 n_2} \hat{\mathbf{s}}_{n_1} \cdot \hat{\mathbf{s}}_{n_2} \quad (4.86)$$

heißt auch HEISENBERG'scher Austauschoperator und bildet die Grundlage der Theorie des (Anti-) Ferromagnetismus.

- Das Beispiel macht (hoffentlich) den enormen Vorteil des Arbeitens mit Erzeugern und Vernichtern deutlich. Alle Operatoren werden in Erzeugern und Vernichtern entwickelt. Dies erspart das Hantieren mit Zuständen. Zustände und Teilchenzahl bleiben offen. Transformationen, wie die von \hat{a} nach \hat{s} , erlauben es, kompliziert ausschauende Wechselwirkungen elegant zu schreiben (wie die zwischen zwei Spins) oder Quasiteilchen einzuführen (s.u.).
- Die Physik des spezifischen Systems, welches man in der Praxis konkret berechnen möchte, ist — ästhetisch ansprechend — in den Matrixelementen (hier $J_{n_1 n_2}$ und $K_{n_1 n_2}$) “versteckt”. Deren Berechnung ist die eigentliche “Kärnerarbeit”.

4.6 HARTREE-FOCK in zweiter Quantisierung

- Was ändert sich in zweiter Quantisierung an der HARTREE-FOCK-Methode aus Abschnitt 3.3? Dort hatten wir mit Einteilchen-Einloch-Anregungen und SLATER-Determinanten gearbeitet.
- Um Schreibarbeit zu sparen, fassen wir in Orts-Spin-Darstellung $\mathbf{r}m$ in x zusammen, also

$$\hat{\psi}_m(\mathbf{r}) \rightarrow \hat{\psi}(x), \quad \hat{\psi}_m^\dagger(\mathbf{r}) \rightarrow \hat{\psi}^\dagger(x), \quad \sum_m \int d^3r \rightarrow \int dx \quad (4.87)$$

usw.

- Der Hamiltonian in zweiter Quantisierung lautet

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \int dx \hat{\psi}^\dagger(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \hat{\psi}(x) \\ & + \frac{1}{2} \int dx \int dx' \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}^\dagger(x') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \hat{\psi}(x') \hat{\psi}(x). \end{aligned} \quad (4.88)$$

- Wie kommt man nun in zweiter Quantisierung zum bekannten HARTREE-FOCK Schema?
- Mit Gl. (4.32) schreiben wir

$$\hat{\psi}(x) = \sum_k \hat{a}_k \varphi_k(x) \quad (4.89)$$

(also ist offenbar $\varphi_k(x) = \langle x|k\rangle$) bzw.

$$\hat{\psi}^\dagger(x) = \sum_k \hat{a}_k^\dagger \varphi_k^*(x). \quad (4.90)$$

- Die Funktionen $\varphi_k(x)$ werden sich als die bereits bekannten HARTREE-FOCK-Orbitale herausstellen.
- Einsetzen liefert

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{kk'} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} \int dx \varphi_k^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \varphi_{k'}(x) \quad (4.91) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{kk'll'} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'}^\dagger \hat{a}_{l'} \hat{a}_l \int dx \int dx' \varphi_k^*(x) \varphi_{k'}^*(x') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{l'}(x') \varphi_l(x). \end{aligned}$$

- Die Funktionen $\varphi_k(x) = \langle x|k\rangle$ bilden einen vollständigen Satz orthonormierter Funktionen (inklusive Spin, der durch zweikomponentige Spinoren beschrieben werden kann).
- Man kommt nun zum üblichen HARTREE-FOCK-Schema, wenn man für einen allgemeinen, antisymmetrisierten Vielteilchenzustand

$$|\Phi^-\rangle = \hat{a}_{k_1}^\dagger \hat{a}_{k_2}^\dagger \dots \hat{a}_{k_N}^\dagger |0\rangle = |k_1 k_2 \dots k_N^-\rangle \quad (4.92)$$

den Erwartungswert $\langle \Phi^- | \hat{H} | \Phi^- \rangle$ minimiert.

- Dazu braucht man lediglich die Matrixelemente

$$\langle \Phi^- | \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} | \Phi^- \rangle \quad (4.93)$$

und

$$\langle \Phi^- | \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'}^\dagger \hat{a}_{l'} \hat{a}_l | \Phi^- \rangle \quad (4.94)$$

auswerten (\rightarrow Übung) und findet

$$\begin{aligned}
 & \langle \Phi^- | \hat{H} | \Phi^- \rangle & (4.95) \\
 &= \sum_{j=1}^N \int dx \varphi_{k_j}^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \varphi_{k_j}(x) \\
 & \quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int dx \int dx' \varphi_{k_j}^*(x) \varphi_{k_i}^*(x') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{k_i}(x') \varphi_{k_j}(x) \\
 & \quad - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int dx \int dx' \varphi_{k_j}^*(x) \varphi_{k_i}^*(x') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{k_j}(x') \varphi_{k_i}(x).
 \end{aligned}$$

Die Summen laufen über die in $|\Phi^- \rangle$ besetzten Einteilchenzustände. Darüber kommt wieder die Teilchenzahl N hinein.

- Minimierung dieses Energieerwartungswertes liefert die bereits aus Abschnitt 3.3 bekannte HARTREE-FOCK-Gleichung (\rightarrow Übung).

4.7 Quasiteilchen

- Wir können formal Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren einführen, die neue Konstrukte beschreiben, die wir ebenso als Teilchen interpretieren können wie “reale” Teilchen (was auch immer “real” hier bedeutet—das ist eher eine philosophische Fragestellung).
- Beispielsweise kann man die Vernichtung eines Elektrons auch als die Erzeugung eines Lochs interpretieren und umgekehrt.

4.7.1 Beispiel: Defektelektronen

- Wir nehmen an, wir haben ein *voll besetztes Valenzband* in einem Festkörper vorliegen:

$$|\Phi_v^- \rangle = \hat{a}_{vk_1}^\dagger \hat{a}_{vk_2}^\dagger \dots \hat{a}_{vk_N}^\dagger |0\rangle. \quad (4.96)$$

- Wir entfernen nun ein Elektron, d.h., wir erzeugen ein Loch:

$$|\Phi_k^-\rangle := \hat{a}_{vk} |\Phi_v^-\rangle. \quad (4.97)$$

- Wir führen nun Erzeugungsoperatoren für Defektelektronen (Löcher) ein:

$$\hat{d}_k^\dagger := \hat{a}_{vk}, \quad \hat{d}_k = \hat{a}_{vk}^\dagger. \quad (4.98)$$

- Man überzeugt sich leicht davon, dass \hat{d}^\dagger und \hat{d} die gleichen Antikommutatorrelationen erfüllen wie \hat{a}^\dagger und \hat{a} .
- Da nach Voraussetzung alle Zustände im Valenzband bereits besetzt sein sollen, gilt (PAULI)

$$\hat{a}_{vk}^\dagger |\Phi_v^-\rangle = \hat{d}_k |\Phi_v^-\rangle = 0. \quad (4.99)$$

Also stellt $|\Phi_v^-\rangle$ das *Vakuum der Defektelektronen* dar. Man beachte: das Vakuum ist alleine durch die Eigenschaft gegeben, dass $\forall k \hat{d}_k |0\rangle = 0$.

- Im allgemeinen, “zweitquantisierten” Vielteilchen-Hamiltonian für COULOMB-Wechselwirkung (4.91) können wir nun ersetzen

$$\hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'} \rightarrow \hat{d}_k \hat{d}_{k'}^\dagger, \quad \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'}^\dagger \hat{a}_{l'} \hat{a}_l \rightarrow \hat{d}_k \hat{d}_{k'} \hat{d}_{l'}^\dagger \hat{d}_l^\dagger. \quad (4.100)$$

- Es ist sinnvoll (warum?) die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren in sog. *Normalordnung* zu bringen, in der alle Vernichtungsoperatoren rechts von den Erzeugungsoperatoren stehen. Dazu benutzen wir die Antivertauschungsrelation

$$[\hat{d}_k, \hat{d}_{k'}^\dagger]_+ = \delta_{kk'} \hat{1} \quad (4.101)$$

und erhalten ($\hat{1}$ -Operatoren unterdrückt)

$$\hat{d}_k \hat{d}_{k'}^\dagger = \delta_{kk'} - \hat{d}_{k'}^\dagger \hat{d}_k \quad (4.102)$$

sowie

$$\hat{d}_k \hat{d}_{k'} \hat{d}_{l'}^\dagger \hat{d}_l^\dagger = \hat{d}_k (\delta_{k'l'} - \hat{d}_{l'}^\dagger \hat{d}_{k'}) \hat{d}_l^\dagger = \delta_{k'l'} \hat{d}_k \hat{d}_l^\dagger - \hat{d}_k \hat{d}_{l'}^\dagger \hat{d}_{k'} \hat{d}_l^\dagger$$

$$\begin{aligned}
&= \delta_{k'l'}(\delta_{kl} - \hat{d}_l^\dagger \hat{d}_k) - \underbrace{\hat{d}_k}_{\delta_{kl'} - \hat{d}_l^\dagger \hat{d}_k} \underbrace{\hat{d}_l^\dagger}_{\delta_{k'l} - \hat{d}_l^\dagger \hat{d}_{k'}} \\
&= \delta_{k'l'}(\delta_{kl} - \hat{d}_l^\dagger \hat{d}_k) - (\delta_{kl'} - \hat{d}_l^\dagger \hat{d}_k)(\delta_{k'l} - \hat{d}_l^\dagger \hat{d}_{k'}) \\
&= \delta_{k'l'}\delta_{kl} - \delta_{k'l'}\hat{d}_l^\dagger \hat{d}_k - \delta_{kl'}\delta_{k'l} + \delta_{kl'}\hat{d}_l^\dagger \hat{d}_{k'} + \delta_{k'l}\hat{d}_l^\dagger \hat{d}_k \\
&\quad - \hat{d}_l^\dagger \underbrace{\hat{d}_k \hat{d}_l^\dagger}_{\delta_{kl} - \hat{d}_l^\dagger \hat{d}_k} \hat{d}_{k'} \\
&= \delta_{k'l'}\delta_{kl} - \delta_{k'l'}\hat{d}_l^\dagger \hat{d}_k - \delta_{kl'}\delta_{k'l} + \delta_{kl'}\hat{d}_l^\dagger \hat{d}_{k'} + \delta_{k'l}\hat{d}_l^\dagger \hat{d}_k \\
&\quad - \delta_{kl}\hat{d}_l^\dagger \hat{d}_{k'} + \hat{d}_l^\dagger \hat{d}_l^\dagger \hat{d}_k \hat{d}_{k'}. \tag{4.103}
\end{aligned}$$

- Dies müssen wir jetzt in den Hamiltonian (4.91) einsetzen, wobei alle Summen nur über die Valenzbandzustände laufen sollen.
- Damit wir nicht in einem Wust von Termen ersticken, gehen wir schritt für Schritt vor.
- Zunächst die Terme, in denen gar keine \hat{d}^\dagger oder \hat{d} vorkommen:

$$\delta_{kk'}, \quad \delta_{k'l'}\delta_{kl} - \delta_{kl'}\delta_{k'l}.$$

Diese tragen zu einem konstanten Energiebeitrag

$$\begin{aligned}
E_v &= \sum_k \int dx \varphi_k^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \varphi_k(x) \tag{4.104} \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{kk'} \int dx \int dx' \frac{e^2 |\varphi_k(x)|^2 |\varphi_{k'}(x')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
&\quad - \frac{1}{2} \sum_{kk'} \int dx \int dx' \frac{e^2 \varphi_k^*(x) \varphi_{k'}^*(x') \varphi_k(x') \varphi_{k'}(x)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}
\end{aligned}$$

bei. Hier laufen die Summen über alle Valenzbandzustände, egal ob besetzt oder nicht.

- Nun die Glieder mit jeweils einem Erzeuger und einem Vernichter:

$$- \sum_{kk'} \hat{d}_{k'}^\dagger \hat{d}_k \int dx \varphi_k^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \varphi_{k'}(x)$$

$$-\frac{1}{2} \sum_{kk'} \sum_l \hat{d}_l^\dagger \hat{d}_k \int dx \int dx' \varphi_k^*(x) \varphi_{k'}^*(x') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{k'}(x') \varphi_l(x) \\ + \dots + \dots - \dots,$$

wobei $+\dots + \dots - \dots$ die restlichen drei Terme andeuten sollen.

Durch geeignetes Umbenennen von Summationsindizes (\rightarrow Übung) kann man diese Terme schreiben als

$$\hat{H}_{\hat{d}^\dagger \hat{d}} = - \sum_{kk'} \hat{d}_{k'}^\dagger \hat{d}_k \int dx \varphi_k^*(x) \left\{ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \varphi_{k'}(x) \right. \\ \left. + \sum_l \int dx' \varphi_l^*(x') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_l(x') \varphi_{k'}(x) \right. \\ \left. - \sum_l \int dx' \varphi_l^*(x') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{k'}(x') \varphi_l(x) \right\}. \quad (4.105)$$

Im Term in den geschweiften Klammern erkennen wir den HARTREE-FOCK-Hamiltonian, den wir mit \hat{H}_{HF} abkürzen und schreiben

$$\hat{H}_{\hat{d}^\dagger \hat{d}} = - \sum_{kk'} \hat{d}_{k'}^\dagger \hat{d}_k \int dx \varphi_k^*(x) \hat{H}_{\text{HF}} \varphi_{k'}(x). \quad (4.106)$$

Wiederum laufen die Summen über alle Valenzbandzustände.

- Nehmen wir an, wir hätten das Problem für das voll besetzte Valenzband gelöst,

$$\hat{H}_{\text{HF}} \varphi_{k'}(x) = \varepsilon_{k'}^v \varphi_{k'}(x). \quad (4.107)$$

Die besetzten und unbesetzten HF-Orbitale $\varphi_{k'}(x)$ *diagonalisieren* also den HF-Hamiltonian \hat{H}_{HF} . Dann folgt

$$\hat{H}_{\hat{d}^\dagger \hat{d}} = - \sum_{kk'} \varepsilon_{k'}^v \hat{d}_{k'}^\dagger \hat{d}_k \underbrace{\int dx \varphi_k^*(x) \varphi_{k'}(x)}_{\delta_{kk'}} = - \sum_k \varepsilon_k^v \underbrace{\hat{d}_k^\dagger \hat{d}_k}_{\hat{n}_k^{(d)}} \quad (4.108)$$

mit $\hat{n}_k^{(d)}$ als Defektelektronen-Besetzungszahloperator.

- Der Hamiltonian (4.108) hat die Form eines Hamiltonians für nicht-wechselwirkende Teilchen (keine Korrelation, nur gemittelte Wechselwirkung und Austausch über HARTREE-FOCK).
- Nun fehlt noch der Term $\hat{d}_l^\dagger \hat{d}_l^\dagger \hat{d}_k \hat{d}_{k'}$ mit je zwei Erzeugern und Vernichtern. Er beschreibt die Wechselwirkung zwischen Defektelektronen,

$$\hat{H}_{\hat{d}^\dagger \hat{d}^\dagger \hat{d} \hat{d}} = \frac{1}{2} \sum_{kk'l'} \hat{d}_l^\dagger \hat{d}_l^\dagger \hat{d}_k \hat{d}_{k'} W(kk', l'l) \quad (4.109)$$

mit

$$W(kk', l'l) = \int dx \int dx' \varphi_k^*(x) \varphi_{k'}^*(x') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{l'}(x') \varphi_l(x). \quad (4.110)$$

- Das Quasiteilchensystem der Defektelektronen (Löcher im Valenzband) wird also beschrieben durch den Hamiltonian in zweiter Quantisierung

$$\hat{H} = E_v + \hat{H}_{\hat{d}^\dagger \hat{d}} + \hat{H}_{\hat{d}^\dagger \hat{d}^\dagger \hat{d} \hat{d}}, \quad (4.111)$$

dessen Terme sich leicht interpretieren lassen:

- * E_v ist die Energie des voll besetzten Valenzbands und definiert den neuen Energienullpunkt unseres Quasiteilchensystems,
- * $\hat{H}_{\hat{d}^\dagger \hat{d}}$ ist der Einteilchenbeitrag der Defektelektronen inklusive einer gemittelten HARTREE-FOCK-Wechselwirkung, und
- * $\hat{H}_{\hat{d}^\dagger \hat{d}^\dagger \hat{d} \hat{d}}$ beschreibt die Zweiteilchenwechselwirkung zwischen den Defektelektronen. In diesem Term stecken die Korrelationseffekte.

Einschub: Bänder und effektive Massen

- Wir nehmen ein gitterperiodisches Potential an (man denke an einen Festkörper):

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = V(\mathbf{r}). \quad (4.112)$$

- Die Einteilchen-SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$\hat{H}\varphi(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}) \quad (4.113)$$

hat Lösungen der Form

$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.114)$$

mit (BLOCH-*Theorem*)

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4.115)$$

Man beachte, dass $\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ selbst nicht invariant ist unter der Translation $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{l}$, denn

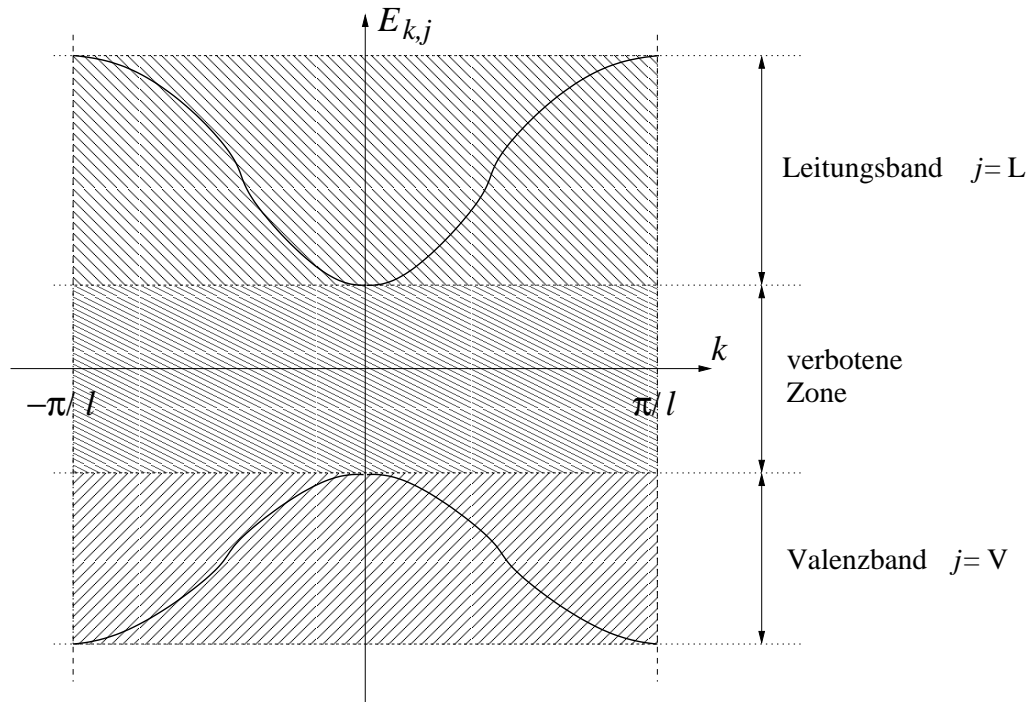
$$\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4.116)$$

- Die Lösungen (4.114) von (4.113) sind also ebene Wellen, die gitterperiodisch moduliert sind.
- Einsetzen liefert

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - 2i\mathbf{k} \cdot \nabla - \nabla^2) + V(\mathbf{r}) \right] u_{\mathbf{k},j}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k},j}u_{\mathbf{k},j}(\mathbf{r}). \quad (4.117)$$

Für vorgegebenes \mathbf{k} finden wir Eigenenergien $E_{\mathbf{k},j}$ und Eigenfunktionen $u_{\mathbf{k},j}(\mathbf{r})$. Hierbei seien mit j alle übrigen Quantenzahlen zusammengefasst.

- Für unendlich ausgedehnte Festkörper wird \mathbf{k} kontinuierlich.
Die Quantenzahl j bezeichnet das *Band*.
- Trägt man die E gegen k auf (*Dispersionsrelation*), so erkennt man Bänder, die u.U. durch eine Bandlücke (“verbotene Zone”) voneinander getrennt sind.
- Im Einteilchenbild werden diese Bänder mit Elektronen gemäß PAULI-Prinzip aufgefüllt.
- Wir beschränken uns hier auf ks bzgl. einer ausgewählten Richtung. Wegen der Periodizität wiederholen sich die Lösungen, $E_k = E_{k+2\pi/l}$, und es reicht aus, eine BRILLOUIN-*Zone* zu plotten.



- Wir entwickeln z.B. für das Leitungsband $j = 1$ an der *Bandkante* $k = 0$

$$E_{1,k} = E_{1,0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (4.118)$$

- Diese Dispersionsrelation sieht aus, wie für ein freies Elektron, allerdings um $E_{1,0}$ verschoben und für eine *effektive Masse* m^* .

Wir fahren nun mit der Behandlung der Defektelektronen fort:

- Betrachte Hamiltonian (s. (4.104), (4.108), Defektelektronenwechselwirkung vernachlässigt)

$$\hat{H} = E_v - \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^v \hat{d}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{d}_{\mathbf{k}}. \quad (4.119)$$

Hier bezeichne \mathbf{k} die Zustände mit Wellenvektor \mathbf{k} im Valenzband.

- Was ist das Vorzeichen von $\varepsilon_{\mathbf{k}}^v$?
- Entwicklung der Valenzbanddispersionsrelation um die Bandkante,

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^v = \varepsilon_0^v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v}, \quad m_v > 0 \quad (4.120)$$

(negatives Vorzeichen, effektive Masse m_v) und Weglassen des konstanten Energiebeitrags E_v führt zu

$$\hat{H}^{(d)} = \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v} - \varepsilon_0^v \right) \hat{d}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{d}_{\mathbf{k}}. \quad (4.121)$$

- Defektelektronen verhalten sich also wie “gewöhnliche” Teilchen mit Masse m_v und positiver kinetischer Energie.
- Was ist die Ladung der Defektelektronen? Wird wohl positiv sein, aber wie bekommt man das aus dem Formalismus heraus?
- Startpunkt ist der *Elektronenladungsdichteoperator* [vgl. (4.56)]:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(x) &= -|e| \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}(x) & (4.122) \\ &= -|e| \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \underbrace{\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}'}}_{\hat{d}_{\mathbf{k}} \hat{d}_{\mathbf{k}'}} \varphi_{\mathbf{k}}^*(x) \varphi_{\mathbf{k}'}(x) \\ &= -|e| \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} (\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} - \hat{d}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{d}_{\mathbf{k}}) \varphi_{\mathbf{k}}^*(x) \varphi_{\mathbf{k}'}(x) \\ &= -|e| \sum_{\mathbf{k}} |\varphi_{\mathbf{k}}(x)|^2 + |e| \underbrace{\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \hat{d}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{d}_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^*(x) \varphi_{\mathbf{k}'}(x)}_{\hat{\rho}^{(d)}(x)}. \end{aligned}$$

Der erste Term ist die konstante Ladungsdichte des (von den Elektronen) voll besetzten Valenzbands. Der zweite Term lässt sich als Ladungsdichteoperator der Defektelektronen $\rho^{(d)}(x)$ interpretieren. In ihm steht $+|e|$, also ist die Defektelektronladung positiv.

- Man berechne z.B. den Erwartungswert der Ladungsdichte für den Zustand, in dem ein Defektelektron sich im Zustand \mathbf{k}_0 befindet. Das Ergebnis lautet (\rightarrow Übung)

$$\langle \rho^{(d)} \rangle = |e| |\varphi_{\mathbf{k}_0}|^2. \quad (4.123)$$

Wechselwirkung zwischen Elektronen und Defektelektronen

- Ausgangspunkt ist der Hamiltonian in zweiter Quantisierung (4.88) für die Elektronen.
- Im Quasiteilchenbild der Defektelektronen haben wir es nun mit Löchern (also Defektelektronen) im Valenzband und Elektronen im Leitungsband zu tun.
- Zunächst unterscheiden wir in der Summe über alle Zustände zwischen Elektronen im Valenz- bzw. im Leitungsband:

$$\hat{\psi}^\dagger(x) = \sum_k \hat{a}_{v k}^\dagger \varphi_{v k}^*(x) + \sum_k \hat{a}_{l k}^\dagger \varphi_{l k}^*(x) \quad (4.124)$$

und $\hat{\psi}(x)$ entsprechend adjungiert. Wir schreiben hier vereinfachend überall k anstatt \mathbf{k} .

- Die Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_{j,k}(x)$, $j = v, l$ denken wir uns wieder über eine Methode wie HARTREE-FOCK o.ä. bestimmt.
- Die Antivertauschungsrelation zwischen Elektronenerzeugern und -vernichtern lautet

$$[\hat{a}_{i,k}, \hat{a}_{j,k'}^\dagger]_+ = \delta_{kk'} \delta_{ij} \hat{1}, \quad i, j = l, v \quad (4.125)$$

(die anderen verschwinden).

- Damit folgt für den Hamiltonian

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{ww}} \quad (4.126)$$

mit

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \sum_{\substack{kk' \\ ij}} \hat{a}_{i,k}^\dagger \hat{a}_{j,k'} \int dx \varphi_{i,k}^*(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \varphi_{j,k'}(x), \\ \hat{H}_{\text{ww}} &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{k_1 k_2 k_3 k_4 \\ j_1 j_2 j_3 j_4}} \hat{a}_{j_1, k_1}^\dagger \hat{a}_{j_2, k_2}^\dagger \hat{a}_{j_3, k_3} \hat{a}_{j_4, k_4} W \left(\begin{array}{c|c} k_1 k_2 & k_3 k_4 \\ j_1 j_2 & j_3 j_4 \end{array} \right), \quad (4.127) \end{aligned}$$

$$W \left(\begin{array}{c|c} k_1 k_2 & k_3 k_4 \\ j_1 j_2 & j_3 j_4 \end{array} \right) = \int dx \int dx' \varphi_{j_1, k_1}^*(x) \varphi_{j_2, k_2}^*(x') \\ \times \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{j_3, k_3}(x') \varphi_{j_4, k_4}(x).$$

- Nun führen wir die Defektelektronen wieder als fehlende Elektronen im Valenzband ein:

$$\hat{d}_k^\dagger = \hat{a}_{vk}, \quad \hat{d}_k = \hat{a}_{vk}^\dagger. \quad (4.128)$$

Die Bandbezeichnung v kann jetzt weggelassen werden, da klar ist, dass es sich um Defektelektronen im Valenzband handelt.

- Die Elektronen im Leitungsband werden weiter mit Elektronenerzeugern und -vernichtern beschrieben:

$$\hat{a}_k^\dagger = \hat{a}_{1k}^\dagger, \quad \hat{a}_k = \hat{a}_{1k}. \quad (4.129)$$

Die Bandbezeichnung l kann jetzt weggelassen werden, da klar ist, dass es sich um Elektronen im Leitungsband handelt.

- Man schreibe die Antikommutatorrelationen für $\hat{a}_{k_1}^\dagger$, \hat{a}_{k_2} , $\hat{d}_{k_3}^\dagger$, \hat{d}_{k_4} auf (\rightarrow Übung).
- Wir beschränken uns im Folgenden auf Prozesse, bei denen die Anzahl Defektelektronen und Elektronen erhalten bleiben.
- In \hat{H}_0 gibt es dann nur die zwei Möglichkeiten

$$i = j = l \quad \rightarrow \quad \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_{k'}, \quad (4.130)$$

$$i = j = v \quad \rightarrow \quad \delta_{kk'} - \hat{d}_{k'}^\dagger \hat{d}_k. \quad (4.131)$$

Die Ausdrücke hinter den Pfeilen sollen verdeutlichen, welche Sequenzen von Erzeugern und Vernichtern in den entsprechenden Termen von \hat{H}_0 vorkommen.

- In \hat{H}_{ww} gibt es vier Möglichkeiten:

1. $j_1 = j_2 = j_3 = j_4 = 1, \rightarrow \hat{a}_{k_1}^\dagger \hat{a}_{k_2}^\dagger \hat{a}_{k_3} \hat{a}_{k_4}$
(Vernichtung und Erzeugung von zwei Elektronen)
2. $j_1 = j_2 = j_3 = j_4 = v, \rightarrow \hat{d}_{k_1} \hat{d}_{k_2} \hat{d}_{k_3}^\dagger \hat{d}_{k_4}^\dagger$
(Erzeugung und Vernichtung von zwei Defektelektronen)
3. $j_1 = j_4 = v, j_2 = j_3 = 1, \rightarrow \hat{d}_{k_1} \hat{a}_{k_2}^\dagger \hat{a}_{k_3} \hat{d}_{k_4}^\dagger$
 $j_1 = j_4 = 1, j_2 = j_3 = v, \rightarrow \hat{a}_{k_1}^\dagger \hat{d}_{k_2} \hat{d}_{k_3}^\dagger \hat{a}_{k_4}$
(Erzeugung und Vernichtung von je einem Defektelektron und einem Elektron)
4. $j_1 = j_3 = v, j_2 = j_4 = 1, \rightarrow \hat{d}_{k_1} \hat{a}_{k_2}^\dagger \hat{d}_{k_3}^\dagger \hat{a}_{k_4}$
 $j_1 = j_3 = 1, j_2 = j_4 = v, \rightarrow \hat{a}_{k_1}^\dagger \hat{d}_{k_2} \hat{a}_{k_3} \hat{d}_{k_4}^\dagger$
(Erzeugung und Vernichtung von je einem Defektelektron und einem Elektron)

- Die jeweils zwei Möglichkeiten in 3. und 4. liefern gleiche Beiträge.
- Wertet man alle Beiträge aus und ordnet um, so kann man den Gesamthamiltonian schreiben als

$$\hat{H} = E_v + \hat{H}_{\text{el}} + \hat{H}_{\text{d}} + \hat{H}_{\text{el-d}} + \hat{H}_{\text{el-el}} + \hat{H}_{\text{d-d}}, \quad (4.132)$$

wobei

$$E_v = \sum_k \int dx \varphi_{v k}^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \varphi_{v k} \quad (4.133)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{kk'} \left\{ W \left(\begin{array}{cc|cc} kk' & k'k \\ v & v & v & v \end{array} \right) - W \left(\begin{array}{cc|cc} kk' & kk' \\ v & v & v & v \end{array} \right) \right\},$$

$$\hat{H}_{\text{el}} = \sum_k \varepsilon_k^1 \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k, \quad (4.134)$$

$$\hat{H}_{\text{d}} = - \sum_k \varepsilon_k^v \hat{d}_k^\dagger \hat{d}_k, \quad (4.135)$$

$$\hat{H}_{\text{el-d}} = \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} \left\{ -\hat{a}_{k_1}^\dagger \hat{a}_{k_4} \hat{d}_{k_3}^\dagger \hat{d}_{k_2} W \left(\begin{array}{cc|cc} k_1 k_2 & k_3 k_4 \\ 1 & v & v & 1 \end{array} \right) \right. \quad (4.136)$$

$$\left. + \hat{a}_{k_2}^\dagger \hat{a}_{k_4} \hat{d}_{k_3}^\dagger \hat{d}_{k_1} W \left(\begin{array}{cc|cc} k_1 k_2 & k_3 k_4 \\ v & 1 & v & 1 \end{array} \right) \right\},$$

$$\hat{H}_{\text{el-el}} = \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} \hat{a}_{k_1}^\dagger \hat{a}_{k_2}^\dagger \hat{a}_{k_3} \hat{a}_{k_4} W \left(\begin{array}{c|c} k_1 k_2 & k_3 k_4 \\ \hline 11 & 11 \end{array} \right), \quad (4.137)$$

$$\hat{H}_{\text{d-d}} = -\frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} \hat{d}_{k_3}^\dagger \hat{d}_{k_4}^\dagger \hat{d}_{k_1} \hat{d}_{k_2} W \left(\begin{array}{c|c} k_1 k_2 & k_3 k_4 \\ \hline v v & v v \end{array} \right). \quad (4.138)$$

- Wie oben schon beobachtet, ist E_v die Energie des voll besetzten Valenzbands.
- In den Matrixelementen W stecken Einteilchenorbitale φ , die in einer selbstkonsistenten Rechnung (z.B. HARTREE-FOCK) bestimmt werden müssen.
- Wir nehmen an, die φ s diagonalisieren die effektiven Einteilchenanteile \hat{H}_{el} bzw. \hat{H}_{d} im Hamiltonian und liefern die Einteilchenenergien ε .
- $\hat{H}_{\text{el-el}}$ und $\hat{H}_{\text{d-d}}$ beschreiben die Elektron-Elektron-Wechselwirkung bzw. die Defektelektron-Defektelektron-Wechselwirkung. In den Matrixelementen W stehen wiederum die Einteilchenwellenfunktionen.
- Der interessante neue Beitrag $\hat{H}_{\text{el-d}}$ beschreibt die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Defektelektronen. Es werden jeweils ein Elektron und ein Defektelektron vernichtet und in neuen Zuständen wieder erzeugt. Dies kann man als Streuung von Elektronen an Defektelektronen interpretieren.

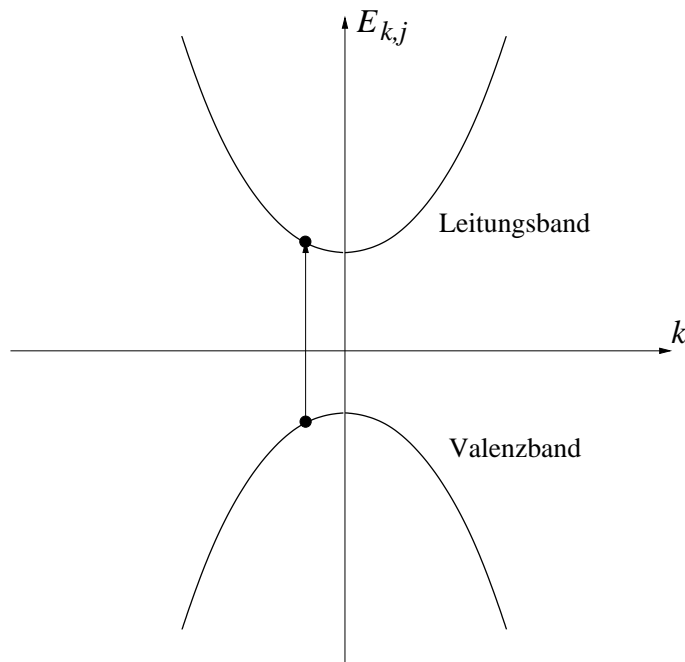
Abschließende Bemerkungen

- Frage: Warum haben wir nicht die gesamte Rechnung für Elektronen durchgezogen?

Antwort: Unser Grundzustand (voll besetztes Valenzband) beschreibt bereits ein Vielteilchensystem, das wir uns mit HARTREE-FOCK oder sonstwie gelöst denken. Es ist nun sinnvoll, für weitere Betrachtungen diesen Grundzustand als Vakuumzustand zu definieren.

Dann können wir nämlich Prozesse in einer Konfiguration, in der ein Elektron angeregt wurde, als Zweiteilchenproblem (ein Elektron in l und ein Loch in v) darstellen.

- So kann man z.B. die Theorie für *Exzitonen* entwickeln.
- Durch z.B. Einstrahlen eines Lasers können wir Elektronen vom Valenzband v in das Leitungsband l anregen.²



- Durch Ströme könnten auch Ladungsträger abfließen oder hinzukommen.
- Nimmt man an, dass nur ein Elektron und ein Loch (z.B. durch einen Laser) kreiert wurden, so kann man einen Exzitonenzustand durch

$$|\Phi^-\rangle = \sum_{k_1 k_2} c_{k_1 k_2} \hat{a}_{k_1}^\dagger \hat{d}_{k_2}^\dagger |\Phi_v^-\rangle \quad (4.139)$$

beschreiben.

²Solche Prozesse haben wir in unserer Rechnung oben der Einfachheit halber nicht betrachtet, da wir die Anzahl Löcher im Valenzband und die Anzahl Elektronen im Leitungsband als konstant angenommen haben. Man kann sich allerdings leicht überlegen, welche zusätzlichen Terme im Hamiltonian auftreten, wenn man derart Anregungen zulässt.

Wendet man darauf den Hamiltonian (4.132) an, so sieht man, dass $\hat{H}_{\text{el-el}}$ und $\hat{H}_{\text{d-d}}$ nicht beitragen. E_V kann man als konstante Energie sowieso weglassen.

Man hat also das Problem eines angeregten Vielelektronensystems formal auf ein Zweiteilchensystem heruntergekocht:

$$\hat{H}_{\text{Exziton}} = \hat{H}_{\text{el}} + \hat{H}_{\text{d}} + \hat{H}_{\text{el-d}}. \quad (4.140)$$

4.8 Bosonen

- Wir haben den allgemeinen Vielteilchenformalismus exemplarisch für Fermionen eingeführt. Wir wollen nun noch kurz die wesentlichen Schritte von oben für Bosonen durchexerzieren.
- Anstelle von (4.1) haben wir für Bosonen

$$\begin{aligned} |\Phi^+\rangle &= |0\rangle \langle 0|\Phi^+\rangle + \sum_k |k\rangle \langle k|\Phi^+\rangle \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k_1} \sum_{k_2 \neq k_1} |k_1 k_2^+\rangle \langle k_1 k_2^+|\Phi^+\rangle \\ &+ \sum_{k_1} |k_1 k_1^+\rangle \langle k_1 k_1^+|\Phi^+\rangle \\ &+ \frac{1}{3!} \sum_{k_1} \sum_{k_2 \neq k_1} \sum_{k_3 \neq k_2 \neq k_1} |k_1 k_2 k_3^+\rangle \langle k_1 k_2 k_3^+|\Phi^+\rangle \\ &+ \sum_{k_1} |k_1 k_1 k_1^+\rangle \langle k_1 k_1 k_1^+|\Phi^+\rangle \\ &+ \sum_{k_1} \sum_{k_2 \neq k_1} |k_1 k_2 k_2^+\rangle \langle k_1 k_2 k_2^+|\Phi^+\rangle \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (4.141)$$

Hier haben wir die Doppelsumme $\sum_{k_1 < k_2} = \sum_{k_1} \sum_{k_2 > k_1}$ umgeschrieben in $\frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2} = \frac{1}{2} \sum_{k_1} \sum_{k_2 \neq k_1}$ bzw. für die Dreifachsumme

$$\sum_{k_1 < k_2 < k_3} = \frac{1}{3!} \sum_{k_1 \neq k_2 \neq k_3} = \frac{1}{3!} \sum_{k_1} \sum_{k_2 \neq k_1} \sum_{\substack{k_3 \neq k_1 \\ k_3 \neq k_2}}$$

und beachtet, dass bei Bosonen in symmetrisierten Zuständen k s durchaus mehrfach besetzt sein dürfen. Daher müssen die bei Fermionen wegfallenden Beiträge, wo $k_1 = k_2$, $k_1 = k_3$, $k_2 = k_3$, $k_1 = k_2 = k_3$ etc. ist, noch hinzugenommen werden. Allerdings können wir ausnutzen, dass für symmetrisierte Zustände z.B.

$$|k_1 k_2 k_2^+\rangle = |k_2 k_1 k_2^+\rangle = |k_2 k_2 k_1^+\rangle \quad (4.142)$$

gilt.

- Der Erzeugungsoperator \hat{b}_k^\dagger für Bosonen sei nun durch

$$\begin{aligned}
 |k\rangle &= \hat{b}_k^\dagger |0\rangle, \\
 \hat{b}_k^\dagger |k_1\rangle &= |kk_1^+\rangle = |k_1 k^+\rangle && \text{falls } k \neq k_1, \\
 \hat{b}_k^\dagger |k_1\rangle &= \sqrt{2} |kk^+\rangle && \text{falls } k = k_1, \\
 &\vdots \\
 \hat{b}_k^\dagger |k_1 \dots k_N^+\rangle &= |kk_1 \dots k_N^+\rangle && \text{falls } \forall i \ k \neq k_i, \\
 \hat{b}_k^\dagger |k_1 \dots k_N^+\rangle &= \sqrt{2} |kk_2 \dots k_N^+\rangle && \text{falls } k = k_1, \\
 \hat{b}_k^\dagger |k_1 \dots k_N^+\rangle &= \sqrt{2} |kk_1 k \dots k_N^+\rangle && \text{falls } k = k_2, \\
 &\vdots \\
 \hat{b}_k^\dagger |k_1 \dots k_N^+\rangle &= \sqrt{2} |kk_1 k_2 \dots k^+\rangle && \text{falls } k = k_N, \\
 \hat{b}_k^\dagger |k_1 \dots k_N^+\rangle &= \sqrt{3} |kkk \dots k_N^+\rangle && \text{falls } k = k_1 = k_2, \\
 \hat{b}_k^\dagger |k_1 \dots k_N^+\rangle &= \sqrt{3} |kkk_2 k \dots k_N^+\rangle && \text{falls } k = k_1 = k_3, \\
 &\vdots \\
 \hat{b}_k^\dagger |k_1 \dots k_N^+\rangle &= \sqrt{N+1} \underbrace{|kk \dots k^+\rangle}_{N+1 \text{ mal}} && \text{falls } \forall i \ k = k_i.
 \end{aligned}$$

- Der Erzeugungsoperator \hat{b}_k^\dagger soll “automatisch” symmetrisierte Zustände erzeugen, analog zum fermionischen Fall, wo antisymmetrisierte Zustände erzeugt werden.

- Nun kommt der Schritt, wo wir aus der (definierten) Wirkung des Erzeugungsoperators die des Vernichtungsoperators bestimmen. Anhand (4.141) identifizieren wir den Einheitsoperator $\hat{1}$ in \mathcal{U}^+ ,

$$\begin{aligned}\hat{1} &= |0\rangle\langle 0| + \sum_{k_1} |k_1\rangle\langle k_1| + \sum_{k_1} |k_1 k_1^+\rangle\langle k_1 k_1^+| + \frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2} |k_1 k_2^+\rangle\langle k_1 k_2^+| \\ &+ \sum_{k_1} |k_1 k_1 k_1^+\rangle\langle k_1 k_1 k_1^+| + \sum_{k_1 \neq k_2} |k_1 k_2 k_2^+\rangle\langle k_1 k_2 k_2^+| \\ &+ \frac{1}{3!} \sum_{k_1 \neq k_2 \neq k_3} |k_1 k_2 k_3^+\rangle\langle k_1 k_2 k_3^+| + \dots\end{aligned}$$

Wir wenden darauf \hat{b}_k^\dagger an,

$$\begin{aligned}\hat{b}_k^\dagger &= |k\rangle\langle 0| + \sqrt{2} |kk^+\rangle\langle k| + \sum_{k_1 \neq k} |kk_1^+\rangle\langle k_1| \\ &+ \sqrt{3} |kkk^+\rangle\langle kk^+| + \sum_{k_1 \neq k} |kk_1 k_1^+\rangle\langle k_1 k_1^+| \\ &+ \underbrace{\frac{\sqrt{2}}{2} \sum_{k_1 \neq k} |kk_1 k^+\rangle\langle k_1 k^+| + \frac{\sqrt{2}}{2} \sum_{k_2 \neq k} |kkk_2^+\rangle\langle kk_2^+|}_{2 \text{ mal dasselbe}} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2 \neq k} |kk_1 k_2^+\rangle\langle k_1 k_2^+| \\ &+ \sqrt{4} |kkkk^+\rangle\langle kkk^+| + \sum_{k_1 \neq k} |kk_1 k_1 k_1^+\rangle\langle k_1 k_1 k_1^+| \\ &+ \sqrt{2} \sum_{k_2 \neq k} |kkk_2 k_2^+\rangle\langle k_1 k_2 k_2^+| + \sqrt{3} \sum_{k_1 \neq k} |kk_1 k k^+\rangle\langle k_1 k k^+| \\ &+ \sum_{k_1 \neq k_2 \neq k} |kk_1 k_2 k_2^+\rangle\langle k_1 k_2 k_2^+| \\ &+ \underbrace{\frac{\sqrt{2}}{3!} \sum_{k_1 \neq k_2 \neq k} |kk_1 k_2 k^+\rangle\langle k_1 k_2 k^+| + \frac{\sqrt{2}}{3!} \sum_{k_1 \neq k_3 \neq k} |kk_1 k k_3^+\rangle\langle k_1 k k_3^+| + \frac{\sqrt{2}}{3!} \sum_{k_2 \neq k_3 \neq k} |kkk_2 k_3^+\rangle\langle kk_2 k_3^+|}_{3 \text{ mal dasselbe}} \\ &+ \frac{1}{3!} \sum_{k_1 \neq k_2 \neq k_3 \neq k} |kk_1 k_2 k_3^+\rangle\langle k_1 k_2 k_3^+| + \dots \\ &= |k\rangle\langle 0| + \sqrt{2} |kk^+\rangle\langle k| + \sum_{k_1 \neq k} |kk_1^+\rangle\langle k_1|\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& +\sqrt{3} |kkk^+\rangle \langle kk^+| + \sum_{k_1 \neq k} |kk_1k_1^+\rangle \langle k_1k_1^+| \\
& +\sqrt{2} \sum_{k_1 \neq k} |kk_1k^+\rangle \langle k_1k^+| + \frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2 \neq k} |kk_1k_2^+\rangle \langle k_1k_2^+| \\
& +\sqrt{4} |kkkk^+\rangle \langle kkk^+| + \sum_{k_1 \neq k} |kk_1k_1k_1^+\rangle \langle k_1k_1k_1^+| \\
& +\sqrt{2} \sum_{k_2 \neq k} |kkk_2k_2^+\rangle \langle k_1k_2k_2^+| + \sqrt{3} \sum_{k_1 \neq k} |kk_1kk^+\rangle \langle k_1kk^+| \\
& + \sum_{k_1 \neq k_2 \neq k} |kk_1k_2k_2^+\rangle \langle k_1k_2k_2^+| + \underbrace{\frac{3\sqrt{2}}{3!}}_{\sqrt{2}/2} \sum_{k_1 \neq k_2 \neq k} |kk_1k_2k^+\rangle \langle k_1k_2k^+| \\
& + \frac{1}{3!} \sum_{k_1 \neq k_2 \neq k_3 \neq k} |kk_1k_2k_3^+\rangle \langle k_1k_2k_3^+| + \dots
\end{aligned}$$

- Adjungieren und Vergleich mit $\hat{b}_k \hat{1}$ liefert, wie bei den Fermionen auch,

$$\hat{b}_k |0\rangle \langle 0| = 0 \quad \Rightarrow \quad \hat{b}_k |0\rangle = 0. \quad (4.143)$$

- Ebenso wie bei den Fermionen gilt

$$\hat{b}_k \sum_{k_1} |k_1\rangle \langle k_1| \stackrel{!}{=} |0\rangle \langle k| \quad \Rightarrow \quad \hat{b}_k |k_1\rangle = \delta_{kk_1} |0\rangle. \quad (4.144)$$

- Die nächsten Terme betreffen die Zweiteilchendyaden:

$$\begin{aligned}
& \hat{b}_k \left(\sum_{k_1} |k_1k_1^+\rangle \langle k_1k_1^+| + \frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2} |k_1k_2^+\rangle \langle k_1k_2^+| \right) \\
& \stackrel{!}{=} \sqrt{2} |k\rangle \langle kk^+| + \sum_{k_1 \neq k} |k_1\rangle \langle kk_1^+|. \quad (4.145)
\end{aligned}$$

\hat{b}_k muss also auf folgende Art und Weise wirken:

$$\hat{b}_k |k_1k_1^+\rangle = \sqrt{2}\delta_{kk_1} |k\rangle, \quad (4.146)$$

$$\hat{b}_k |k_1k_2^+\rangle = \delta_{kk_1} |k_2\rangle + \delta_{kk_2} |k_1\rangle, \quad k_1 \neq k_2. \quad (4.147)$$

In der Tat: Setzt man dies ein, wird (4.145) erfüllt.³

³Summationsindizes bei Bedarf umbenennen.

- Für die Dreiteilchendyaden:

$$\begin{aligned}
\hat{b}_k & \left(\sum_{k_1} |k_1 k_1 k_1^+\rangle \langle k_1 k_1 k_1^+| + \sum_{k_1 \neq k_2} |k_1 k_2 k_2^+\rangle \langle k_1 k_2 k_2^+| \right. \\
& \quad \left. + \frac{1}{3!} \sum_{k_1 \neq k_2 \neq k_3} |k_1 k_2 k_3^+\rangle \langle k_1 k_2 k_3^+| \right) \\
& \stackrel{!}{=} \sqrt{3} |kk^+\rangle \langle kkk^+| + \sum_{k_1 \neq k} |k_1 k_1^+\rangle \langle k k_1 k_1^+| \\
& \quad + \sqrt{2} \sum_{k_1 \neq k} |k_1 k^+\rangle \langle k k_1 k^+| + \frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2 \neq k} |k_1 k_2^+\rangle \langle k k_1 k_2^+|.
\end{aligned}$$

Dies wird erfüllt, wenn⁴

$$\hat{b}_k |k_1 k_1 k_1^+\rangle = \sqrt{3} \delta_{kk_1} |kk^+\rangle, \quad (4.148)$$

$$\hat{b}_k |k_1 k_2 k_2^+\rangle = \delta_{kk_1} |k_2 k_2^+\rangle + \sqrt{2} \delta_{kk_2} |k_1 k^+\rangle, \quad k_1 \neq k_2, \quad (4.149)$$

$$\hat{b}_k |k_1 k_2 k_3^+\rangle = \delta_{kk_1} |k_2 k_3^+\rangle + \delta_{kk_2} |k_1 k_3^+\rangle + \delta_{kk_3} |k_1 k_2^+\rangle, \quad k_1 \neq k_2 \neq k_3. \quad (4.150)$$

4.8.1 Besetzungszahldarstellung

- Wir beobachten, dass bei der Wirkung von Erzeugern und Vernichtern im Fall von Bosonen eine Rolle spielt, *wie oft* der entsprechende Zustand besetzt ist. Hingegen spielt es wegen der Symmetrisierung der Zustände keine Rolle, *wo* im Zustand das entsprechende k_i steht. Daher führen wir die *Besetzungszahldarstellung* ein:

$$\left| \underbrace{k_1 \dots k_1}_{n_{k_1} \text{ mal}} \underbrace{k_2 \dots k_2}_{n_{k_2} \text{ mal}} \dots \underbrace{k_N \dots k_N}_{n_{k_N} \text{ mal}}^+ \right\rangle \longrightarrow |n_{k_1} n_{k_2} \dots n_{k_N}\rangle. \quad (4.151)$$

⁴Wiederum Summationsindizes bei Bedarf umbenennen.

- Damit wird z.B. (4.149) zu

$$\begin{aligned} \hat{b}_k |n_{k_1} = 1, n_{k_2} = 2\rangle &= \delta_{kk_1} \underbrace{\sqrt{n_{k_1}}}_1 |n_{k_1} - 1 = 0, n_{k_2} = 2\rangle \\ &+ \delta_{kk_2} \underbrace{\sqrt{n_{k_2}}}_{\sqrt{2}} |n_{k_1} = 1, n_{k_2} - 1 = 1\rangle. \end{aligned}$$

- Was kann man über die Orthonormalität dieser Zustände aussagen? (\rightarrow Übung)
- Wir fassen die Wirkung von bosonischen Erzeugern und Vernichtern in Besetzungszahldarstellung zusammen:

$$\hat{b}_k^\dagger |\dots n_k \dots\rangle = \sqrt{n_k + 1} |\dots n_k + 1 \dots\rangle, \quad (4.152)$$

$$\hat{b}_k |\dots n_k \dots\rangle = \sqrt{n_k} |\dots n_k - 1 \dots\rangle. \quad (4.153)$$

- Ist $n_k = 0$, folgt also $\hat{b}_k |0\rangle = 0$ und $\hat{b}_k^\dagger |0\rangle = |1\rangle$, wobei die Zahlen im Ket n_k angeben.
- Im Gegensatz zu Fermionen gilt nun nicht $\hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k^\dagger = 0$. Im Allgemeinen gilt auch nicht $\hat{b}_k \hat{b}_k = 0$, denn

$$\hat{b}_k \hat{b}_k |n_k\rangle = \hat{b}_k \sqrt{n_k} |n_k - 1\rangle = \sqrt{n_k} \sqrt{n_k - 1} |n_k - 2\rangle, \quad n_k \geq 2.$$

4.8.2 Vertauschungsrelation und Besetzungszahloperator

- Man mag sich Fragen, warum wir den Erzeugungsoperator gerade so eingeführt haben, dass wir letztendlich den Vorfaktor $\sqrt{n+1}$ in (4.152) erhalten.
- Man kann sich leicht davon überzeugen, dass (4.152), (4.153) dazu führen, dass

$$[\hat{b}_k, \hat{b}_{k'}^\dagger]_- = [\hat{b}_k, \hat{b}_{k'}^\dagger] = \delta_{kk'} \hat{1}. \quad (4.154)$$

- Wie bei den Fermionen für die Antikommutatoren gilt nun bei den Bosonen für Kommutatoren

$$[\hat{b}_k, \hat{b}_{k'}] = [\hat{b}_k^\dagger, \hat{b}_{k'}^\dagger] = 0, \quad (4.155)$$

sodass z.B.

$$\hat{b}_k^\dagger \hat{b}_{k'}^\dagger |0\rangle = |kk'^+\rangle = |k'k^+\rangle = \hat{b}_{k'}^\dagger \hat{b}_k^\dagger |0\rangle. \quad (4.156)$$

- Man kann auch umgekehrt vorgehen: Aus $[\hat{b}_k, \hat{b}_{k'}^\dagger] = \delta_{kk'} \hat{1}$ und

$$\hat{n}_k = \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k, \quad (4.157)$$

$$\hat{n}_k |n_k\rangle = n_k |n_k\rangle \quad (4.158)$$

folgen (4.152), (4.153) (\rightarrow Übung).

4.8.3 Weitere Anmerkungen

- Die in den Abschnitten 4.4, 4.5 und 4.5.3 bzgl. Transformationen, Entwicklung von Operatoren in Erzeugern und Vernichtern sowie Bewegungsgleichungen für Fermionen hergeleiteten Beziehungen bleiben auch für Bosonen gültig, sofern alle Antikommutatoren entsprechend durch Kommutatoren ersetzt werden, \hat{a}_s durch \hat{b}_s und antisymmetrisierte Zustände durch symmetrisierte (bzw. \hat{A}^- durch \hat{A}^+).
- Insbesondere sieht der allgemeine Vielteilchenhamiltonian (für z.B. das Beispiel mit COULOMB-Wechselwirkung) genauso wie in (4.88) aus,

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \int dx \hat{\psi}^\dagger(x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \hat{\psi}(x) \\ & + \frac{1}{2} \int dx \int dx' \hat{\psi}^\dagger(x) \hat{\psi}^\dagger(x') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \hat{\psi}(x') \hat{\psi}(x), \end{aligned} \quad (4.159)$$

aber nun gilt

$$[\hat{\psi}_m(\mathbf{r}), \hat{\psi}_{m'}^\dagger(\mathbf{r}')] = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta_{mm'} \hat{1}, \quad (4.160)$$

$$[\hat{\psi}_m(\mathbf{r}), \hat{\psi}_{m'}(\mathbf{r}')] = [\hat{\psi}_m^\dagger(\mathbf{r}), \hat{\psi}_{m'}^\dagger(\mathbf{r}')] = 0, \quad (4.161)$$

und der Spin s ist ganzzahlig.

- Wie schaut eine HARTREE-FOCK-artige Behandlung für Bosonen aus? Was ist mit Austausch? Gibt es ein Selbstwechselwirkungsproblem? (→ Übung).
- Wir haben in Abschnitt 4.5.3 und den Übungen gesehen, wie man von der zweitquantisierten Form des Hamiltonians zurück zur zeitabhängigen N -Teilchen-SCHRÖDINGER-Gleichung gelangt. Letztere macht keinen Unterschied zwischen Fermionen und Bosonen. Es ist interessant zu sehen, wie in der Herleitung — trotz anderer Kommutatorrelation — die selbe SCHRÖDINGER-Gleichung herauskommt (→ Übung).

Kapitel 5

Relativistische Wellengleichungen

- Relativistische Quantenmechanik muss in einer LORENTZ-kovarianten Form darstellbar sein.
- Ziel: nicht-relativistische Quantenmechanik so erweitern, dass eine mit der speziellen Relativitätstheorie vereinbare Quantentheorie entsteht, aber die “übliche” Interpretation der nicht-relativistischen Quantenmechanik erhalten bleibt (also z.B. $|\psi|^2$ ist Wahrscheinlichkeitsdichte, Eigenwerte sind mögliche Messwerte, Superpositionsprinzip, $i\hbar\partial_t\psi = \hat{H}\psi$ etc.).

- Versuche “übliche” Ersetzung (d.h. die “erste Quantisierung”)

$$E \rightarrow i\hbar\partial_t, \quad \mathbf{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i}\nabla. \quad (5.1)$$

- Die SCHRÖDINGER-Gleichung (z.B. des freien Teilchens)

$$i\hbar\partial_t\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi \quad (5.2)$$

entspringt damit der entsprechenden nicht-relativistischen HAMILTON-Funktion und ist damit keine relativistische Wellengleichung. Das erkennt man sofort an der Ungleichbehandlung von Zeit (nur erste Ableitung kommt vor) und Ort (zweite Ableitung).

- Der Viererimpuls lautet

$$p^\mu = (p^0, p^1, p^2, p^3) = \left(\frac{E}{c}, p_x, p_y, p_z \right), \quad (5.3)$$

wobei E die relativistische Gesamtenergie eines freien Teilchens mit der Ruhemasse m und Impuls $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ ist. Wie üblich bezeichnet c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

- Wir arbeiten im Folgenden mit der Metrik $g = \text{diag}(1, -1, -1, -1)$ und benutzen die übliche Notation mit ko- und kontravarianten Vierervektoren sowie die EINSTEINSche Summenkonvention (d.h. über doppelt auftretende Indizes wird summiert).
- Z.B. ist der kovariante Viererimpuls

$$p_\mu = g_{\mu\nu} p^\nu = \left(\frac{E}{c}, -p_x, -p_y, -p_z \right). \quad (5.4)$$

- Das Skalar

$$p_\mu p^\mu = \frac{E^2}{c^2} - \mathbf{p} \cdot \mathbf{p} = m^2 c^2 \quad (5.5)$$

ist in jedem Inertialsystem gleich, also eine *relativistische Invariante*.

- Es bietet sich also an, über die relativistisch korrekte Gesamtenergie eines freien Teilchens der Ruhemasse m

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \quad (5.6)$$

einen HAMILTON-Operator

$$\hat{H} = \sqrt{\hat{\mathbf{p}}^2 c^2 + m^2 c^4 \hat{1}} \quad (5.7)$$

zu definieren.

- Dies würde auf eine SCHRÖDINGER-artige Gleichung in Ortsdarstellung

$$i\hbar \partial_t \psi = \sqrt{-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + m^2 c^4 \hat{1}} \psi \quad (5.8)$$

führen. Hier steht ∇^2 unter der Wurzel. Entwickelt man die Wurzel, treten alle Potenzen von ∇^2 auf. Man erhält eine nicht-lokale

Theorie.¹ Nicht-lokale Theorien mit unendlich vielen höheren Ableitungen nach Ort oder Zeit oder auch nur endlich vielen höheren als der zweiten sind *per se* nicht unbedingt zu verwerfen,² jedoch deutlich schwieriger zu behandeln.

- Wir suchen eine einfachere Theorie und versuchen stattdessen

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4 \quad (5.9)$$

zu quantisieren. Mit der Ersetzung (5.1) folgt³

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi = (-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + m^2 c^4) \psi. \quad (5.10)$$

- Mithilfe des D'ALEMBERT-Operators

$$\square = \frac{\partial}{\partial x^\mu} \frac{\partial}{\partial x_\mu} = \partial_\mu \partial^\mu = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2, \quad (5.11)$$

wobei

$$x^\mu = (ct, x, y, z), \quad x_\mu = g_{\mu\nu} x^\nu = (ct, -x, -y, -z) \quad (5.12)$$

kann man auch eleganter Schreiben

$$\left[\square + \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^2 \right] \psi = 0 \quad (5.13)$$

(KLEIN-GORDON-Gleichung).

- Durch das Quadrieren haben wir auch die Lösungen negativer Energie

$$E = -\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \quad (5.14)$$

zugelassen.

- Dies stellt kein prinzipielles Problem dar. Wir werden sehen, dass solche Lösungen zu *Antiteilchen* führen, die experimentell beobachtet werden.

¹“Nicht-lokal”, weil ja z.B. $\psi(x+x') = \sum_{k=0}^{\infty} \psi^{(k)}(x) x'^k / k!$ (wobei x' nicht “klein” sein muss, wenn man unendlich viele Ableitungen in der TAYLOR-Entwicklung mitnimmt).

²In der Tat sind diese z.B in der Stringtheorie gang und gäbe.

³Den Einheitsoperator bei $m^2 c^4$ denken wir uns dazu.

- Lässt sich $|\psi|^2$ noch als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretieren?
- Betrachte dazu

$$\psi^* \left[\square + \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^2 \right] \psi = 0 \quad (5.15)$$

und das komplex konjugierte⁴

$$\psi \left[\square + \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^2 \right] \psi^* = 0. \quad (5.16)$$

Subtrahieren beider Gleichungen liefert

$$\psi^* \square \psi - \psi \square \psi^* = \psi^* \partial^\mu \partial_\mu \psi - \psi \partial^\mu \partial_\mu \psi^* = 0, \quad (5.17)$$

wobei

$$\partial^\mu = \frac{\partial}{\partial x_\mu}, \quad \partial_\mu = \frac{\partial}{\partial x^\mu}. \quad (5.18)$$

Umschreiben in

$$\partial^\mu (\psi^* \partial_\mu \psi) - \partial^\mu \psi^* \partial_\mu \psi - [\partial^\mu (\psi \partial_\mu \psi^*) - \partial^\mu \psi \partial_\mu \psi^*] = 0 \quad (5.19)$$

liefert

$$\partial^\mu (\psi^* \partial_\mu \psi - \psi \partial_\mu \psi^*) = 0. \quad (5.20)$$

Die Viererdivergenz des Vierervektors $\psi^* \partial_\mu \psi - \psi \partial_\mu \psi^*$ verschwindet also. Dies ist die relativistisch kovariante Form einer Kontinuitätsgleichung.

- Schreibt man (5.20) mit $x^\mu = (ct, \mathbf{r})$ und $x_\mu = g_{\mu\nu} x^\nu = (ct, -\mathbf{r})$ wieder in t und \mathbf{r} um, so erhält man

$$\frac{\partial}{\partial ct} (\psi^* \partial_{ct} \psi - \psi \partial_{ct} \psi^*) - \nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) = 0.$$

Multipliziert man noch mit $i\hbar/(2m)$ durch, folgt

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{i\hbar}{2mc^2} (\psi^* \partial_t \psi - \psi \partial_t \psi^*) \right\} + \nabla \cdot \underbrace{\left\{ \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \right\}}_{\mathbf{j}} = 0. \quad (5.21)$$

⁴Wir nehmen an, dass ψ eine skalare Größe $\psi(x)$ ist (d.h. keine Komponenten hat).

- Man erkennt in der Tat in der zweiten geschweiften Klammer die Wahrscheinlichkeitsstromdichte \mathbf{j} .
- Vergleich mit der Kontinuitätsgleichung in “Dreierschreibweise”

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (5.22)$$

suggeriert nun, dass

$$\rho = \frac{i\hbar}{2mc^2}(\psi^* \partial_t \psi - \psi \partial_t \psi^*) \quad (5.23)$$

als Wahrscheinlichkeitsdichte zu interpretieren sei.

- Das Problem ist, dass ρ gemäß (5.23) i. Allg. nicht positiv definit ist. Daher hat man die KLEIN-GORDON-Gleichung zunächst verworfen.
- Die KLEIN-GORDON-Gleichung ist (in zweiter Quantisierung) dennoch nicht unnütz, wie wir in Kapitel 6 über Feldtheorie sehen werden.

5.1 DIRAC-Gleichung

- Wir suchen eine Gleichung, die linear in ∂_t ist, da dann wieder wie gewohnt $|\psi|^2$ als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretierbar sein wird.

Damit die gesuchte Gleichung sich relativistisch vernünftig von einem Inertialsystem in ein anderes transformieren lässt, sollen die Ortsableitungen auch nur in erster Ordnung vorkommen.

- Ansatz (DIRAC)

$$\hat{H} = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \beta mc^2. \quad (5.24)$$

Hierbei ist $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ und $\boldsymbol{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ ist als übliches Skalarprodukt zu verstehen. Allerdings wissen wir noch nicht, was $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ und β für Objekte sind.⁵ Wir können aber die folgenden Aussagen treffen:

⁵Achtung! Mit β wird im relativistischen Zusammenhang oft $|\mathbf{v}|/c$ (mit \mathbf{v} als Geschwindigkeit) bezeichnet — hier nicht!

- α und β sind dimensionslos.
- α und β müssen hermitesch sein, damit auch \hat{H} hermitesch ist.
- α und β dürfen nicht von t oder \mathbf{r} abhängen, da wir sonst eine nichtlineare Wellengleichung erhalten, die unverträglich ist mit der “Homogenität der Raumzeit” (warum?).
- \hat{H}^2 soll den relativistischen Ausdruck für das Quadrat der Gesamtenergie (5.9) eines freien Teilchens geben,⁶

$$\hat{H}^2 \stackrel{!}{=} \hat{\mathbf{p}}^2 c^2 + m^2 c^4. \quad (5.25)$$

- Mit dem Ansatz (5.24) haben wir

$$\hat{H}^2 = c^2 \sum_{i,k=1}^3 \alpha_i \hat{p}_i \alpha_k \hat{p}_k + mc^3 \sum_{i=1}^3 \alpha_i \hat{p}_i \beta + mc^3 \sum_{k=1}^3 \beta \alpha_k \hat{p}_k + \beta^2 m^2 c^4. \quad (5.26)$$

- Die erste Summe können wir wegen $\hat{p}_i \hat{p}_k = \hat{p}_k \hat{p}_i$ symmetrischer schreiben:

$$c^2 \sum_{i,k=1}^3 \alpha_i \hat{p}_i \alpha_k \hat{p}_k = c^2 \sum_{i,k=1}^3 \frac{\alpha_i \alpha_k + \alpha_k \alpha_i}{2} \hat{p}_i \hat{p}_k. \quad (5.27)$$

- Es kann also nur (5.25) erfüllt werden, wenn

$$\alpha_i \alpha_k + \alpha_k \alpha_i = 2\delta_{ik}, \quad (5.28)$$

$$\alpha_i \beta + \beta \alpha_i = 0, \quad (5.29)$$

$$\beta^2 = 1. \quad (5.30)$$

- Diese Bedingungen sind mit Zahlen $\in \mathbb{C}$ nicht erfüllbar. Daraus folgt, dass α_i und β Matrizen sein müssen. Dann wird ψ in $i\hbar \partial_t \psi = \hat{H} \psi$ also etwas, worauf eine Matrix wirkt.

⁶Wir betrachten zunächst nur freie Teilchen, also kommt noch kein Potential V vor.

- Die Gleichungen (5.28) und (5.29) bedeuten, dass die Matrizen α_i , $i = 1, 2, 3$, und β untereinander antikommutieren.
- Wegen (5.28) und (5.30) haben wir

$$\beta^2 = \alpha_i^2 = 1. \quad (5.31)$$

Hier ist die 1 auf der rechten Seite als Einheitsmatrix zu verstehen.

Die Eigenwerte dieser Matrizen α_i und β sind also ± 1 .

- Die Spur der Matrizen α_i verschwindet,

$$\text{Sp } \alpha_i = 0, \quad (5.32)$$

denn

$$\text{Sp } \alpha_i = \text{Sp } \underbrace{(\beta^2)}_1 \alpha_i = \text{Sp } \underbrace{(\beta \alpha_i \beta)}_{-\alpha_i \beta} = -\text{Sp } (\alpha_i \beta^2) = -\text{Sp } \alpha_i, \quad (5.33)$$

wobei (5.29) ausgenutzt wurde.

Ebenso kann man

$$\text{Sp } \beta = 0 \quad (5.34)$$

zeigen (\rightarrow Übung).

- Da die Spur die Summe der Eigenwerte ist, die aber nur ± 1 sein können, muss der Rang R der Matrizen α_i und β geradzahlig sein.
- $R = 2$ scheidet aus, da man nur Basen aus jeweils 3 antikommutierende Matrizen (+ Einheitsmatrix) bilden kann (man denke an die PAULI-Spinmatrizen).
- Der kleinstmögliche Rang ist also $R = 4$. Eine explizite Darstellung mittels PAULI-Matrizen

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.35)$$

lautet wie folgt:

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (5.36)$$

α_i und β haben hier also Blockstruktur, d.h. es stehen die 2×2 -Matrizen σ_i und die 2×2 -Einheitsmatrix in ihnen. Es gibt jedoch noch beliebig viele andere Darstellungen von α_i und β , die ebenfalls (5.28)–(5.30) erfüllen.

- Wir wenden uns nun der Wahrscheinlichkeitsdichte zu. Betrachte dazu

$$i\hbar\partial_t\psi = \hat{H}\psi \quad (5.37)$$

mit \hat{H} gemäß (5.24).

- Da \hat{H} nun eine 4×4 -Matrix ist, setzen wir für ψ einen 4-komponentigen Vektor an, ein sog. *Bispinor*,⁷

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}. \quad (5.38)$$

- Gehen wir von links auf (5.37) mit

$$\psi^\dagger = (\psi_1^*, \psi_2^*, \psi_3^*, \psi_4^*), \quad (5.39)$$

so erhalten wir mit $\hat{p}_k = (\hbar/i)\partial_k$

$$i\hbar\psi^\dagger \frac{\partial}{\partial t}\psi = \frac{\hbar c}{i} \sum_{k=1}^3 \psi^\dagger \alpha_k \frac{\partial}{\partial x^k}\psi + mc^2\psi^\dagger\beta\psi. \quad (5.40)$$

Andererseits

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi^\dagger = \psi^\dagger \hat{H}, \quad (5.41)$$

⁷Auch wenn ein Bispinor vier Komponenten hat, ist er *kein* relativistischer Vierervektor, da er sich anders unter LORENTZ-Transformationen verhält (s. Abschnitt 5.1.4).

und mit ψ von rechts

$$-i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} \psi^\dagger \right) \psi = -\frac{\hbar c}{i} \sum_{k=1}^3 \left(\frac{\partial}{\partial x^k} \psi^\dagger \right) \alpha_k \psi + mc^2 \psi^\dagger \beta \psi. \quad (5.42)$$

Hier haben wir ausgenutzt, dass α_i und β selbstadjungiert sein sollen.

Subtrahieren von (5.42) von (5.40) liefert

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (\psi^\dagger \psi) = \frac{\hbar c}{i} \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x^k} (\psi^\dagger \alpha_k \psi) \quad (5.43)$$

und somit

$$\frac{\partial}{\partial t} (\psi^\dagger \psi) + \sum_k \frac{\partial}{\partial x^k} \underbrace{(c\psi^\dagger \alpha_k \psi)}_{j_k} = 0. \quad (5.44)$$

Dies hat die Form einer Kontinuitätsgleichung,

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0, \quad (5.45)$$

und diesmal ist wie gewünscht $\rho \geq 0$, wenn wir annehmen, dass

$$\rho = \psi^\dagger \psi = (\psi_1^*, \psi_2^*, \psi_3^*, \psi_4^*) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \sum_{n=1}^4 |\psi_n|^2, \quad (5.46)$$

d.h., wir setzen voraus, dass Bispinoren “gewöhnliche” Skalarprodukte bilden (und nicht etwa wie relativistische Vierervektoren).

- Ob ρ wirklich die 0-Komponente eines Viererstromdichtevektors ist, also

$$j^\mu = (c\rho, \mathbf{j}) \quad (5.47)$$

gilt, werden wir später noch betrachten.

- Wir wissen auch noch nicht, wie sich Bispinoren unter LORENTZ-Transformationen verhalten. Dies werden wir in Abschnitt 5.1.4 untersuchen.

5.1.1 Kovariante Schreibweise

- Multiplikation von (5.37), $i\hbar\partial_t\psi = \hat{H}\psi$, von links mit β/c liefert

$$\left(i\hbar\beta\frac{\partial}{\partial(ct)} - \frac{\hbar}{i}\beta\sum_k\alpha_k\frac{\partial}{\partial x^k} - \underbrace{\beta^2}_1 mc \right) \psi = 0. \quad (5.48)$$

- Definition der *Gamma-Matrizen* γ^μ , $\mu = 0, 1, 2, 3$:

$$\gamma^0 = \beta, \quad \gamma^i = \beta\alpha_i, \quad i = 1, 2, 3. \quad (5.49)$$

- Mit $x^\mu = (ct, x^1, x^2, x^3) = (ct, x, y, z) = (ct, \mathbf{r})$ folgt also

$$i\hbar\sum_{\mu=0}^3\gamma^\mu\partial_\mu\psi - mc\psi = 0. \quad (5.50)$$

- Mit der EINSTEINSchen Summenkonvention können wir dies auch schreiben als

$$(i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu - mc)\psi = 0 \quad (5.51)$$

(DIRAC-Gleichung).

- Die Antivertauschungsrelationen (5.28)–(5.30) lassen sich durch die Gamma-Matrizen elegant zusammenfassen (\rightarrow Übung):

$$\gamma^\mu\gamma^\nu + \gamma^\nu\gamma^\mu = 2g^{\mu\nu}1, \quad (5.52)$$

wobei die 1 auf der rechten Seite die 4×4 -Einheitsmatrix bezeichne und $g = \text{diag}(1, -1, -1, -1)$ der metrische Tensor sei.

- Die Antivertauschungsrelation (5.52),

$$[\gamma^\mu, \gamma^\nu]_+ = 2g^{\mu\nu}1, \quad (5.53)$$

definiert eine sog. CLIFFORD-Algebra.

- Man beachte, dass

$$(\gamma^0)^2 = \beta^2 = 1, \quad (\gamma^i)^2 = (\beta\alpha_i)^2 = -1, \quad i = 1, 2, 3. \quad (5.54)$$

- Definition: “FEYNMAN-dagger” oder “FEYNMAN slash notation” eines Vierervektors A

$$\not{A} := \gamma^\mu A_\mu. \quad (5.55)$$

Ein Vierervektor A wird also durch die Gamma-Matrizen “verjüngt”. Sieht aus wie ein Viererskalarprodukt, liefert aber als Resultat eine 4×4 -Matrix!

- Insbesondere schreiben wir

$$\not{\nabla} := \gamma^\mu \partial_\mu, \quad (5.56)$$

sodass die freie DIRAC-Gleichung

$$(i\hbar\not{\nabla} - mc)\psi = 0 \quad (5.57)$$

geschrieben werden kann.

- Schließlich folgt mit

$$i\hbar\not{\nabla} = i\hbar\gamma^\mu \frac{\partial}{\partial x^\mu} =: \gamma^\mu \hat{p}_\mu =: \not{\hat{p}} \quad (5.58)$$

noch eleganter

$$(\not{\hat{p}} - mc)\psi = 0. \quad (5.59)$$

Hierbei ist \hat{p}^μ der (“erstquantisierte”) Viererimpulsoperator. Seine drei räumlichen Komponenten liefern das bekannte $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$, seine 0-Komponente das bekannte $i\hbar\partial_{ct}$, denn

$$\hat{p}^\mu = \begin{pmatrix} E/c \\ \hat{\mathbf{p}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i\hbar\partial_{ct} \\ -i\hbar\nabla \end{pmatrix} = g^{\mu\nu} \hat{p}_\nu = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i\hbar\partial_{ct} \\ i\hbar\nabla \end{pmatrix}. \quad (5.60)$$

- Äußere Felder lassen sich durch ein Vierervektorpotential

$$A^\mu = (\phi, \mathbf{A}) \quad (5.61)$$

mit der aus der klassischen Mechanik bereits bekannten “minimalen Substitution” ankoppeln:

$$\left(\not{\hat{p}} - \frac{e}{c} \not{A} - mc \right) \psi = 0. \quad (5.62)$$

5.1.2 Nichtrelativistischer Grenzfall: PAULI-Gleichung

- Betrachte zunächst den Fall des ruhenden Teilchens $\mathbf{p} = \mathbf{0}$. Dann vereinfacht sich (5.37) zu

$$i\hbar\partial_t\psi = \beta mc^2\psi \quad (5.63)$$

und man kann die Lösungen (für β gemäß (5.36)) sofort hinschreiben:

$$\psi_1 = e^{-imc^2t/\hbar} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \psi_2 = e^{-imc^2t/\hbar} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (5.64)$$

$$\psi_3 = e^{imc^2t/\hbar} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \psi_4 = e^{imc^2t/\hbar} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (5.65)$$

- Die an ein externes Feld (welches durch das Vierervektorpotential A^μ beschrieben wird) angekoppelte DIRAC-Gleichung (5.62) führt, aufgedröselt nach $\boldsymbol{\alpha}$ und β sowie mit $\hat{p}^0 = i\hbar\partial_{ct}$, zu

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial(ct)} - \frac{e}{c}\phi \right) \psi = \left[\boldsymbol{\alpha} \cdot \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) + \beta mc \right] \psi$$

und somit

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \left[c\boldsymbol{\alpha} \cdot \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) + \beta mc^2 + e\phi \right] \psi. \quad (5.66)$$

- Schreiben wir

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}', \quad (5.67)$$

wobei \hat{H}_0 der ungestörte DIRAC-Hamiltonian des freien Teilchens sei, so lesen wir

$$\hat{H}' = -e\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A} + e\phi \quad (5.68)$$

ab. Der Vergleich mit dem klassischen Ergebnis $H'_{\text{kl}} = -(e/c)\mathbf{v} \cdot \mathbf{A} + e\phi$ lässt erkennen, dass $c\boldsymbol{\alpha}$ die Rolle eines ‘‘Geschwindigkeitsoperators’’ spielt.

- Wir bezeichnen nun den *kinetischen Impuls* mit

$$\hat{\boldsymbol{\pi}} = \hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \quad (5.69)$$

und benutzen die explizite Darstellung (5.36) sowie zweikomponentige Spinoren $\tilde{\varphi}$, $\tilde{\chi}$,

$$\psi = \begin{pmatrix} \tilde{\varphi} \\ \tilde{\chi} \end{pmatrix}. \quad (5.70)$$

- Die DIRAC-Gleichung wird dann zu zwei gekoppelten zweikomponentigen Gleichungen,

$$i\hbar\partial_t\tilde{\varphi} = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}\tilde{\chi} + e\phi\tilde{\varphi} + mc^2\tilde{\varphi} \quad (5.71)$$

$$i\hbar\partial_t\tilde{\chi} = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}\tilde{\varphi} + e\phi\tilde{\chi} - mc^2\tilde{\chi}, \quad (5.72)$$

wobei $\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}} = \sum_{i=1}^3 \sigma_i \hat{\pi}_i$ mit den 2×2 -PAULI-Matrizen σ_i ist.

- Mit der Substitution

$$\begin{pmatrix} \tilde{\varphi} \\ \tilde{\chi} \end{pmatrix} = e^{-imc^2t/\hbar} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (5.73)$$

in (5.71), (5.72) eingesetzt finden wir

$$\begin{aligned} i\hbar \left[-\frac{imc^2}{\hbar} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} + \partial_t \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} \right] e^{-imc^2t/\hbar} \\ = \left[c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}} \begin{pmatrix} \chi \\ \varphi \end{pmatrix} + e\phi \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} + mc^2 \begin{pmatrix} \varphi \\ -\chi \end{pmatrix} \right] e^{-imc^2t/\hbar}, \end{aligned}$$

also

$$i\hbar\partial_t \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}} \begin{pmatrix} \chi \\ \varphi \end{pmatrix} + e\phi \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} - 2mc^2 \begin{pmatrix} 0 \\ \chi \end{pmatrix}. \quad (5.74)$$

- Wir haben also in der oberen Komponente den Ruhemasseterm mc^2 “wegtransformiert”. Diese rein zeitabhängige Transformation entspricht einer Verschiebung der Energieskala um einen konstanten Betrag mc^2 (in dem entsprechenden Inertialsystem, das wir gerade betrachten). In der unteren Komponente tritt dafür die doppelte Ruhemasse auf.

- Bisher ist noch keine Näherung gemacht. Um nun den nichtrelativistischen Grenzfall zu untersuchen, nehmen wir an, dass in einem geeignet gewählten Inertialsystem

$$|i\hbar\partial_t\chi| \ll |2mc^2\chi|, \quad |e\phi\chi| \ll |2mc^2\chi| \quad (5.75)$$

gilt.⁸

Dann folgt aus der zweiten Komponente von Gl. (5.74)

$$\chi = \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}}{2mc} \varphi. \quad (5.76)$$

Da wir oben $c\boldsymbol{\alpha}$ als Geschwindigkeitsoperator identifiziert hatten, liefert $\boldsymbol{\sigma}$, auf φ wirkend, etwas der Größenordnung v/c . Also sind die Komponenten des Spinors χ

$$\frac{1}{2} \frac{v |\hat{\boldsymbol{\pi}}|}{c mc} \ll 1$$

mal kleiner als die Komponenten des Spinors φ .

- Die zwei Komponenten von χ heißen daher “die kleinen Komponenten” des Bispinors ψ .
- Einsetzen von (5.76) in die erste Komponente von Gl. (5.74) liefert eine Gleichung für den Spinor φ alleine:

$$i\hbar\partial_t\varphi = \left[\frac{1}{2m} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}) + e\phi \right] \varphi. \quad (5.77)$$

- Wir konnten also die gekoppelten Bewegungsgleichungen für zwei Spinoren (5.74) im nichtrelativistischen Grenzfall entkoppeln.
- Für beliebige Dreiervektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} gilt (\rightarrow Übung)

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \mathbb{1} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}). \quad (5.78)$$

Hier ist die 2×2 -Einheitsmatrix explizit mit 1 kenntlich gemacht.

⁸Wir können allerdings *nicht* gleichzeitig fordern, dass auch noch $|c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}\varphi| \ll |2mc^2\chi|$.

- In unserem Fall haben wir also

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}) = \hat{\boldsymbol{\pi}} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}} 1 + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\hat{\boldsymbol{\pi}} \times \hat{\boldsymbol{\pi}}).$$

Man könnte versucht sein, $\hat{\boldsymbol{\pi}} \times \hat{\boldsymbol{\pi}} = \mathbf{0}$ zu argumentieren, aber dies ist falsch, da in $\hat{\boldsymbol{\pi}}$ der auf ortsabhängige Funktionen wirkende Operator $\hat{\mathbf{p}}$ steht *und* das ortsabhängige Vektorpotential \mathbf{A} . Um zu sehen, was in diesem Fall passiert, lassen wir $\hat{\boldsymbol{\pi}} \times \hat{\boldsymbol{\pi}}$ auf einen beliebigen Spinor φ wirken und benutzen den total antisymmetrischen LEVI-CIVITA Tensor ϵ_{ijk} :

$$\begin{aligned} (\hat{\boldsymbol{\pi}} \times \hat{\boldsymbol{\pi}})_i \varphi &= \epsilon_{ijk} \pi_j \pi_k \varphi && \text{(Summenkonvention)} \\ &= \epsilon_{ijk} (p_j - eA_j/c)(p_k - eA_k/c) \varphi \\ &= \epsilon_{ijk} \left[p_j p_k - \frac{e}{c} p_j A_k - \frac{e}{c} A_j p_k + \frac{e^2}{c^2} A_j A_k \right] \varphi \\ &= \epsilon_{ijk} \left[\left(\frac{\hbar}{i} \right)^2 \partial_j \partial_k \varphi - \frac{e\hbar}{ci} \partial_j (A_k \varphi) - \frac{e\hbar}{ci} A_j \partial_k \varphi + \frac{e^2}{c^2} A_j A_k \varphi \right] \\ &= -\frac{e\hbar}{ci} \epsilon_{ijk} [\partial_j (A_k \varphi) + A_j \partial_k \varphi] \\ &= -\frac{e\hbar}{ci} \left[\epsilon_{ijk} (\partial_j A_k) \varphi + \underbrace{\epsilon_{ijk} A_k \partial_j \varphi + \epsilon_{ijk} A_j \partial_k \varphi}_{\epsilon_{ijk} A_k \partial_j \varphi + \epsilon_{ikj} A_k \partial_j \varphi = A_k \partial_j \varphi (\epsilon_{ijk} + \epsilon_{ikj}) = 0} \right] \\ &= -\frac{e\hbar}{ci} \epsilon_{ijk} (\partial_j A_k) \varphi = -\frac{e\hbar}{ci} (\nabla \times \mathbf{A})_i \varphi. \end{aligned}$$

Da dies für jeden beliebigen Spinor φ gilt, können wir schreiben

$$\hat{\boldsymbol{\pi}} \times \hat{\boldsymbol{\pi}} = -\frac{e\hbar}{ci} (\nabla \times \mathbf{A}) = -\frac{e\hbar}{ci} \mathbf{B}, \quad (5.79)$$

mit dem magnetischen Feld $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$.

- Somit erhalten wir die PAULI-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi = \left[\frac{(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c} \mathbf{A})^2}{2m} - \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} + e\phi \right] \varphi, \quad (5.80)$$

welche für $\mathbf{A} = \mathbf{B} = \mathbf{0}$ und $e\phi = V$ wie die SCHRÖDINGER-Gleichung aussieht. Allerdings ist φ ein Spinor, also ein zweikomponentiger Vektor (“Spin hoch oder Spin runter”). Die Spinfreiheitsgrade kommen hier also durch eine relativistische Behandlung (wenn auch ausgewertet für den nichtrelativistischen Grenzfall) “automatisch” ins Spiel und müssen nicht, wie z.B. bei der Behandlung eines Elektrons mittels SCHRÖDINGER-Gleichung, “per Hand eingebaut” werden.

Gyromagnetischer Faktor

- Ein herausragender Erfolg der DIRAC-Gleichung ist die Erklärung des *gyromagnetischen Faktors* des Elektrons $g = 2$. Dass die DIRAC-Gleichung Spin-1/2-Teilchen beschreibt, also z.B. Elektronen, werden wir später noch explizit zeigen.
- Wir betrachten ein schwaches, homogenes Magnetfeld

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}, \quad \mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}, \quad \phi = 0 \quad (5.81)$$

und vernachlässigen den quadratischen Term $\sim A^2$.

- Wir lassen nun $(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A})^2$ auf eine beliebige Wellenfunktion wirken (ohne diese explizit hinzuschreiben),

$$\begin{aligned} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 &\simeq \hat{p}^2 - \frac{e}{c}\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A} - \frac{e}{c}\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} \\ &= \hat{p}^2 - \frac{1}{2}\frac{e}{c}\hat{\mathbf{p}} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{r}) - \frac{1}{2}\frac{e}{c}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot \hat{\mathbf{p}} \\ &= \hat{p}^2 - \frac{1}{2}\frac{e}{c}\hat{p}_i \epsilon_{ijk} B_j x_k - \frac{1}{2}\frac{e}{c}\epsilon_{ijk} B_j x_k \hat{p}_i \\ &= \hat{p}^2 - \frac{1}{2}\frac{e\hbar}{c\mathrm{i}}\partial_i \epsilon_{ijk} B_j x_k - \frac{1}{2}\frac{e}{c}\epsilon_{ijk} B_j x_k \frac{\hbar}{\mathrm{i}}\partial_i \\ &= \hat{p}^2 - \frac{1}{2}\frac{e\hbar}{c\mathrm{i}}\epsilon_{ijk} B_j x_k \partial_i - \underbrace{\frac{1}{2}\frac{e\hbar}{c\mathrm{i}}\epsilon_{ijk} B_j \underbrace{\frac{\partial x_k}{\partial x_i}}_{\delta_{ki}}}_{0 \text{ da } \epsilon_{iji}=0} - \frac{1}{2}\frac{e\hbar}{c\mathrm{i}}\epsilon_{ijk} B_j x_k \partial_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \hat{p}^2 - \frac{e\hbar}{c} \frac{1}{i} \epsilon_{ijk} B_j x_k \partial_i \\
&= \hat{p}^2 - \frac{e\hbar}{c} \frac{1}{i} \epsilon_{kij} x_k \partial_i B_j \\
&= \hat{p}^2 - \frac{e}{c} \underbrace{(\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}})}_{\hat{\mathbf{l}}} \cdot \mathbf{B},
\end{aligned}$$

wobei wir ausgenutzt haben, dass \mathbf{B} konstant ist ($B_j \partial_i = \partial_i B_j$). $\hat{\mathbf{l}} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}$ ist offenbar der Bahndrehimpulsoperator.

- Damit wird die PAULI-Gleichung (5.80) zu

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e}{2mc} \hat{\mathbf{l}} \cdot \mathbf{B} - \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right] \varphi, \quad (5.82)$$

und mit

$$\hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2} \hbar \boldsymbol{\sigma} \quad (5.83)$$

folgt

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi = \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e}{2mc} (\hat{\mathbf{l}} + 2\hat{\mathbf{s}}) \cdot \mathbf{B} \right] \varphi. \quad (5.84)$$

- Der Extrafaktor 2 vor dem Spinbeitrag zum Drehimpuls ist der bereits oben erwähnte gyromagnetische Faktor oder kurz g -Faktor, auch LANDÉ-Faktor genannt.
- Der g -Faktor des Elektronenspins folgt also “automatisch” aus der DIRAC-Gleichung.
- Und nicht nur das. Man beachte, dass der Spin selbst erst durch die DIRAC-Gleichung ins Spiel kommt, nämlich durch die Eigenschaften der Gamma-Matrizen bzw. der Matrizen α_i, β .
- In Sachen g -Faktor des Elektrons war das Experiment immer der Theorie voraus. Schon früh konnte man mittels anomalem ZEEMAN-Effekt messen, dass $g \simeq 2$. Die theoretische Herleitung aus der DIRAC-Gleichung folgte erst danach. Heutige Präzisionsmessungen zeigen, dass⁹

$$g_{\text{exp}} = 2.00231930436153(53),$$

⁹Die eingeklammerten Ziffern kennzeichnen, welche Stellen mit Unsicherheiten behaftet sind.

wohingegen die Theorie (Quantenelektrodynamik, QED) “nur”

$$g_{\text{theo}} = 2.0023193048(8)$$

liefert.

5.1.3 Spin-Bahn-Kopplung und DARWIN-Term

- Wir gehen zurück zu (5.71), (5.72),

$$\begin{aligned} i\hbar\partial_t\tilde{\varphi} &= c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}\tilde{\chi} + e\phi\tilde{\varphi} + mc^2\tilde{\varphi} \\ i\hbar\partial_t\tilde{\chi} &= c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}\tilde{\varphi} + e\phi\tilde{\chi} - mc^2\tilde{\chi}, \end{aligned}$$

setzen $e\phi(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r})$, $\mathbf{A} \equiv \mathbf{0}$ (also $\hat{\boldsymbol{\pi}} = \hat{\mathbf{p}}$) und machen den Ansatz für stationäre Lösungen

$$\tilde{\varphi}(t) = \varphi e^{-iEt/\hbar}, \quad \tilde{\chi}(t) = \chi e^{-iEt/\hbar}. \quad (5.85)$$

- Damit folgt

$$\begin{aligned} E\varphi &= c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}\chi + V\varphi + mc^2\varphi \\ E\chi &= c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}\varphi + V\chi - mc^2\chi, \end{aligned}$$

bzw.

$$(E - V - mc^2)\varphi = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}\chi \quad (5.86)$$

$$(E - V + mc^2)\chi = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}\varphi. \quad (5.87)$$

- Wir setzen nun

$$\chi = \frac{c}{E - V + mc^2}\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}\varphi \quad (5.88)$$

in (5.86) ein und erhalten

$$(E - V - mc^2)\varphi = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}\frac{c}{E - V + mc^2}\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}\varphi. \quad (5.89)$$

- Wir nehmen nun wieder an [vgl. (5.75)], es gibt ein Inertialsystem, in dem die Energie

$$\epsilon = E - mc^2 \quad (5.90)$$

klein gegenüber der Ruheenergie mc^2 ist,¹⁰

$$\frac{\epsilon}{mc^2} \ll 1. \quad (5.91)$$

- In ϵ ausgedrückt wird (5.89) zu

$$(\epsilon - V)\varphi = c\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} \frac{c}{\epsilon - V + 2mc^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}\varphi$$

oder

$$\begin{aligned} (\epsilon - V)\varphi &= \frac{1}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} \frac{2mc^2}{\epsilon - V + 2mc^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}\varphi \\ &= \frac{1}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} \left(1 + \frac{\epsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}\varphi. \end{aligned}$$

- Entwickelt man in der kleinen Größe $\frac{\epsilon - V}{2mc^2}$, so wird dies zu

$$\begin{aligned} (\epsilon - V)\varphi &= \frac{1}{2m} \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} \left(1 - \frac{\epsilon - V}{2mc^2}\right) \boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}\varphi \\ &= \left[\left(1 - \frac{\epsilon - V}{2mc^2}\right) \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})}{2m} + \frac{\hbar (\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla V)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})}{i 4m^2 c^2} \right] \varphi. \end{aligned}$$

- Mit (5.78) folgt

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) = \hat{\mathbf{p}}^2.$$

Man beachte: hier verschwindet $\hat{\mathbf{p}} \times \hat{\mathbf{p}}$, anders als $\hat{\boldsymbol{\pi}} \times \hat{\boldsymbol{\pi}}$, s. (5.79).

- Außerdem folgt mit (5.78)

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla V)(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) = (\nabla V) \cdot \hat{\mathbf{p}} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot [(\nabla V) \times \hat{\mathbf{p}}].$$

- Spezialisieren wir noch auf ein radialsymmetrisches Potential, $V(\mathbf{r}) = V(r)$, sodass

$$\nabla V = \frac{\mathbf{r} dV}{r dr}, \quad (5.92)$$

¹⁰Man denke bei $V(\mathbf{r}) = V(r)$ z.B. an das COULOMB-Potential eines Atomkerns. Dann würde man das System wählen, in dem der Atomkern ruht (oder der Schwerpunkt von Atomkern und Elektron, was fast dasselbe ist).

so erhalten wir

$$(\epsilon - V)\varphi = \left[\left(1 - \frac{\epsilon - V}{2mc^2}\right) \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \frac{\hbar}{i} \frac{1}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{\hbar}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}) \right] \varphi.$$

- Mit

$$\hbar \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}) = 2 \hat{\mathbf{s}} \cdot \hat{\mathbf{l}} = 2 \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \quad (5.93)$$

folgt

$$\epsilon\varphi = \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{\epsilon - V}{2mc^2} \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V + \frac{\hbar}{i} \frac{1}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \right] \varphi.$$

- Da $T = \epsilon - V$ die relativistische kinetische Energie ist, ersetzen wir $\epsilon - V$ auf der rechten Seite im nicht-relativistischen Grenzfall durch $\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m}$ und erhalten

$$\epsilon\varphi = \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^2 \hat{\mathbf{p}}^2}{8m^3c^2} + V + \frac{\hbar}{i} \frac{1}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \right] \varphi.$$

- Diese SCHRÖDINGER-artige Gleichung für den Spinor φ ist von der Gestalt

$$\epsilon\varphi = \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{T}_{\text{rc}} + V + \hat{H}_{\text{D}} + \hat{H}_{\text{ls}} \right] \varphi. \quad (5.94)$$

- Der Term

$$\hat{T}_{\text{rc}} = -\frac{\hat{\mathbf{p}}^2 \hat{\mathbf{p}}^2}{8m^3c^2} \quad (5.95)$$

ist die relativistische Korrektur zur kinetischen Energie, die man auch durch TAYLOR-entwickeln des relativistischen Ausdrucks

$$T = E - V - mc^2 = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4} - mc^2 \simeq \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m^3c^2} + \dots$$

erhält.

- Der Term

$$\hat{H}_{\text{ls}} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \quad (5.96)$$

beschreibt die *Spin-Bahn-Kopplung*, die wir in Abschnitt 3.7 schon berücksichtigt hatten.

- Der Term

$$\hat{H}_{\text{D}} = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{p}})$$

ist der sog. DARWIN-Term. Er ist nicht hermitesch, was daher kommt, dass wir eine Gleichung für die Komponenten in φ alleine betrachten und die Kopplung an die “kleinen Komponenten” negativer Energie χ durch unsere störungsmäßige Behandlung vernachlässigen. Wir haben es also eigentlich mit einem *offenen System* zu tun, welches wir durch ein geschlossenes System, das nur durch φ beschrieben wird, anzunähern versuchen.

- Nichthermitesche Hamiltonians führen i. Allg. zu nichtreellen Erwartungswerten für Observable und nicht-unitärer Zeitentwicklung, bei der die Gesamtwahrscheinlichkeit nicht erhalten bleibt. DARWIN “beseitigte” dieses Problem, indem er “hermitesch mitteilte”:

$$\hat{H}_{\text{D}}^{\text{h}} = \frac{1}{2}(\hat{H}_{\text{D}} + \hat{H}_{\text{D}}^{\dagger}) = \frac{1}{8m^2c^2} \left[\frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{p}}) - \frac{\hbar}{i} (\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{r}) \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right]. \quad (5.97)$$

- Für ein wasserstoffähnliches Bindungspotential

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad (5.98)$$

findet man (\rightarrow Übung)

$$\hat{H}_{\text{ls}} = \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3} \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \quad (5.99)$$

und

$$\hat{H}_{\text{D}}^{\text{h}} = \frac{\pi\hbar^2 Ze^2}{2m^2c^2} \delta(\mathbf{r}). \quad (5.100)$$

Der DARWIN-Term trägt also nur für s-Zustände bei (warum?), die Spin-Bahn-Kopplung hingegen nur für $\ell > 0$.

- Der DARWIN-Term wird üblicherweise wie folgt interpretiert: Lösungen positiver und negativer Energie führen zu Interferenzen auf einer Zeitskala $2\pi/\omega$ mit $\hbar\omega = 2mc^2$ (*Zitterbewegung*). Dadurch “spürt” das Elektron eine ausgeschmierte COULOMB-Wechselwirkung; daher taucht, wie in einer TAYLOR-Entwicklung, die erste Ableitung $\frac{dV}{dr}$ auf.
- Dass der Spin an den Bahndrehimpuls koppeln sollte, ist klassisch und auf qualitativem Niveau leicht zu verstehen: im Bezugssystem, in dem das Elektron ruht, kreist der geladene Atomkern, was einen Strom und somit ein Magnetfeld hervorruft, das proportional zum Drehimpuls ist. Der intrinsische Drehimpuls des Elektrons (Spin) koppelt an dieses Magnetfeld [vgl. PAULI-Gleichung (5.1.2)].¹¹

5.1.4 LORENTZ-KOVARIANZ DER DIRAC-GLEICHUNG

- Zwei Beobachter A, B beschreiben jeweils in ihrem Inertialsystem mit “ihrer” DIRAC-Gleichung ein Teilchen durch $\psi(x)$ bzw. $\psi'(x')$.
- Es muss eine Vorschrift geben, die es B erlaubt, $\psi'(x')$ bei gegebenem $\psi(x)$ zu berechnen (und umgekehrt).
- Wir wissen, wie sich Vierektoren (oder -tensoren) relativistisch von einem Inertialsystem in ein anderes transformieren lassen (LORENTZ-Transformation), z.B. Ortsvierervektoren

$$x^{\mu'} = \Lambda^{\mu}_{\nu} x^{\nu} \quad (5.101)$$

oder kurz, in Matrixschreibweise,

$$x' = \Lambda x. \quad (5.102)$$

¹¹Den Vorfaktor in \hat{H}_{Is} aus klassisch relativistischen Überlegungen heraus korrekt hinzubekommen, ist schon nicht mehr so einfach (Stichwort: THOMAS-Faktor).

- Bewegt sich z.B. B entlang der x -Achse von A mit der Geschwindigkeit v , so lautet die Transformationsmatrix¹²

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \gamma & -\gamma\beta & 0 & 0 \\ -\gamma\beta & \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad \beta = \frac{v}{c}. \quad (5.103)$$

- Aber wie transformieren sich ψ und γ^μ ?
- Wir fordern, dass für B die DIRAC-Gleichung die gleiche Form haben muss wie für A, nur eben in “gestrichenen Größen”,

$$\left(i\hbar\gamma^{\mu'} \frac{\partial}{\partial x^{\mu'}} - mc \right) \psi'(x') = 0. \quad (5.104)$$

- Für die Gamma-Matrizen gilt es lediglich, die Antikommutatorbedingung (5.52) zu erfüllen. Daher sind die Gamma-Matrizen sowieso nur bis auf eine unitäre Transformation bestimmt. Observable hängen nicht von der Wahl des Satzes Gamma-Matrizen ab. Wir brauchen daher im Folgenden nicht γ^μ und $\gamma^{\mu'}$ unterscheiden, also

$$\left(i\hbar\gamma^\mu \frac{\partial}{\partial x^{\mu'}} - mc \right) \psi'(x') = 0. \quad (5.105)$$

- Wir suchen nun eine Transformation $S(\Lambda)$, die nur von der relativen Orientierung und Bewegung von A und B abhängt,

$$\psi'(x') = \psi'(\Lambda x) =: S(\Lambda)\psi(x). \quad (5.106)$$

- Offenbar ist $S(\Lambda)$ eine 4×4 -Matrix, denn sie wirkt auf einen vierkomponentigen Bispinor und liefert den transformierten vierkomponentigen Bispinor.
- Da wir eine lineare Transformation suchen, darf S nicht von x abhängen, da ansonsten die Homogenität der Raumzeit verletzt würde.

¹²Wir nehmen hier der Einfachheit halber an, A und B seien nicht gegeneinander verdreht.

- Ebenso muss es für A möglich sein, $\psi(x)$ aus $\psi'(x')$ zu bestimmen,

$$\psi(x) = S^{-1}(\Lambda)\psi'(x'). \quad (5.107)$$

- Man kann zeigen (\rightarrow Übung), dass

$$S^{-1}(\Lambda) = S(\Lambda^{-1}) \quad (5.108)$$

gelten muss.

- Falls S existiert, dann kann B aus der DIRAC-Gleichung von A “seine” DIRAC-Gleichung herleiten:

$$0 = (i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu - mc)\psi(x) = (i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu - mc)S^{-1}(\Lambda)\psi'(x'). \quad (5.109)$$

Von links mit $S(\Lambda)$ liefert

$$(i\hbar S(\Lambda)\gamma^\mu S^{-1}(\Lambda)\partial_\mu - mc)\psi'(x'). \quad (5.110)$$

- Das S^{-1} kann man an ∂_μ vorbeiziehen, da S und S^{-1} nicht von x abhängen.
- Mit

$$\frac{\partial}{\partial x^\mu} = \underbrace{\frac{\partial x^{\nu'}}{\partial x^\mu}}_{\Lambda^\nu_\mu} \frac{\partial}{\partial x^{\nu'}} = \Lambda^\nu_\mu \partial'_\nu \quad (5.111)$$

folgt

$$(i\hbar S(\Lambda)\gamma^\mu S^{-1}(\Lambda)\Lambda^\nu_\mu \partial'_\nu - mc)\psi'(x'). \quad (5.112)$$

- Damit die DIRAC-Gleichung forminvariant ist, muss

$$S(\Lambda)\gamma^\mu S^{-1}(\Lambda)\Lambda^\nu_\mu \stackrel{!}{=} \gamma^\nu \quad (5.113)$$

gelten.

- Von links mit S^{-1} und rechts mit S liefert¹³

$$\Lambda^\nu_\mu \gamma^\mu = S^{-1}(\Lambda)\gamma^\nu S(\Lambda). \quad (5.114)$$

¹³Hier kann man die c -Zahlen Λ^ν_μ wahlweise links oder rechts von den 4×4 -Matrizen γ^μ , S , S^{-1} schreiben.

- Diese Gleichung bestimmt die gesuchte Transformation S . Wenn S existiert, ist die Kovarianz der DIRAC-Gleichung gezeigt.
- Eine vierkomponentige Wellenfunktion $\psi(x)$, die sich gemäß (5.106)

$$\psi'(x') = S(\Lambda)\psi(x)$$

transformiert, heißt (vierkomponentiger) LORENTZ-*Spinor*.

Konstruktion der Spinortransformation S

- Betrachte die eigentliche, infinitesimale LORENTZ-Transformation

$$\Lambda^\nu{}_\mu = g^\nu{}_\mu + \Delta\omega^\nu{}_\mu. \quad (5.115)$$

- Damit $x^{\mu'}x_{\mu'} = x^\nu x_\nu$ muss mit $x^{\mu'} = \Lambda^\mu{}_{\nu'}x^\nu$

$$x^{\mu'}x_{\mu'} = \Lambda^\mu{}_{\nu'}x^\nu\Lambda_{\mu'}{}^\eta x_\eta = \underbrace{\Lambda^\mu{}_{\nu'}\Lambda_{\mu'}{}^\eta}_{\stackrel{!}{=} \delta_\nu^\eta} x^\nu x_\eta \stackrel{!}{=} x^\nu x_\nu \quad (5.116)$$

gelten. Also

$$\begin{aligned} \Lambda^\mu{}_{\nu'}\Lambda_{\mu'}{}^\eta &= (g^\mu{}_{\nu'} + \Delta\omega^\mu{}_{\nu'})(g_{\mu'}{}^\eta + \Delta\omega_{\mu'}{}^\eta) \\ &= \underbrace{g^\mu{}_{\nu'}g_{\mu'}{}^\eta}_{g_\nu^\eta = \delta_\nu^\eta} + g^\mu{}_{\nu'}\Delta\omega_{\mu'}{}^\eta + \Delta\omega^\mu{}_{\nu'}g_{\mu'}{}^\eta + O(\Delta\omega^2) \\ &\simeq \delta_\nu^\eta + \Delta\omega_{\nu'}{}^\eta + \Delta\omega^\eta{}_{\nu'} \\ &= \delta_\nu^\eta + g_{\nu\alpha} \underbrace{(\Delta\omega^{\alpha\eta} + \Delta\omega^{\eta\alpha})}_{\stackrel{!}{=} 0}. \end{aligned}$$

Daher ist $\Delta\omega$ antisymmetrisch,

$$\Delta\omega^{\alpha\eta} = -\Delta\omega^{\eta\alpha}, \quad (5.117)$$

und hat 6 nicht-verschwindende unabhängige Einträge:

$$\Delta\omega = \begin{pmatrix} 0 & -\Delta\omega^{10} & -\Delta\omega^{20} & -\Delta\omega^{30} \\ \Delta\omega^{10} & 0 & -\Delta\omega^{21} & -\Delta\omega^{31} \\ \Delta\omega^{20} & \Delta\omega^{21} & 0 & -\Delta\omega^{32} \\ \Delta\omega^{30} & \Delta\omega^{31} & \Delta\omega^{32} & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.118)$$

- Jeder davon “erzeugt” eine LORENTZ-Transformation, z.B.

$$\Delta\omega^{01} = -\Delta\omega^{10} = \Delta\beta$$

eine Transformation auf ein System, das sich mit Geschwindigkeit $v_x = c\Delta\beta$ in x -Richtung bewegt.

$$\Delta\omega^{21} = -\Delta\omega^{12} = \Delta\varphi$$

erzeugt eine Drehung $\Delta\varphi$ um die z -Achse.

- Wir machen nun einen Ansatz für die Transformation S , d.h. wir entwickeln

$$S = 1 - \frac{i}{4}\sigma_{\mu\nu}\Delta\omega^{\mu\nu}, \quad S^{-1} = 1 + \frac{i}{4}\sigma_{\mu\nu}\Delta\omega^{\mu\nu}. \quad (5.119)$$

Hier ist jeweils 1 als die 4×4 -Einheitsmatrix zu verstehen, und $\sigma_{\mu\nu}$ sind 6 noch zu bestimmende 4×4 -Matrizen.

- Wegen $\Delta\omega^{\mu\nu} = -\Delta\omega^{\nu\mu}$ folgt

$$S = 1 - \frac{i}{4}\sigma_{\mu\nu}\Delta\omega^{\mu\nu} = 1 + \frac{i}{4}\sigma_{\mu\nu}\Delta\omega^{\nu\mu} \stackrel{!}{=} 1 - \frac{i}{4}\sigma_{\nu\mu}\Delta\omega^{\nu\mu}, \quad (5.120)$$

also ist auch σ antisymmetrisch,

$$\sigma_{\mu\nu} = -\sigma_{\nu\mu}. \quad (5.121)$$

- Wir setzen nun in (5.114)

$$\Lambda^\nu{}_\mu \gamma^\mu = S^{-1}(\Lambda)\gamma^\nu S(\Lambda)$$

ein und erhalten

$$\begin{aligned} \Lambda^\nu{}_\mu \gamma^\mu &= (g^\nu{}_\mu + \Delta\omega^\nu{}_\mu)\gamma^\mu = \gamma^\nu + \Delta\omega^\nu{}_\mu \gamma^\mu \\ &= \left(1 + \frac{i}{4}\sigma_{\mu\sigma}\Delta\omega^{\mu\sigma}\right)\gamma^\nu \left(1 - \frac{i}{4}\sigma_{\eta\kappa}\Delta\omega^{\eta\kappa}\right) \\ &= \gamma^\nu + \frac{i}{4}\sigma_{\mu\sigma}\Delta\omega^{\mu\sigma}\gamma^\nu - \gamma^\nu \frac{i}{4}\sigma_{\eta\kappa}\Delta\omega^{\eta\kappa} + O(\Delta\omega^2) \\ &\simeq \gamma^\nu + \frac{i}{4}\Delta\omega^{\mu\sigma}(\sigma_{\mu\sigma}\gamma^\nu - \gamma^\nu\sigma_{\mu\sigma}). \end{aligned}$$

Folglich

$$\Delta\omega^\nu{}_\mu\gamma^\mu = \frac{i}{4}\Delta\omega^{\mu\sigma}(\sigma_{\mu\sigma}\gamma^\nu - \gamma^\nu\sigma_{\mu\sigma}). \quad (5.122)$$

Das können wir auch

$$g^{\nu\alpha}\Delta\omega_{\alpha\mu}\gamma^\mu = g^\nu{}_\alpha\Delta\omega^{\alpha\mu}\gamma_\mu = \frac{i}{4}\Delta\omega^{\mu\sigma}(\sigma_{\mu\sigma}\gamma^\nu - \gamma^\nu\sigma_{\mu\sigma}) \quad (5.123)$$

schreiben.

Andererseits gilt auch

$$g^\nu{}_\alpha\Delta\omega^{\alpha\mu}\gamma_\mu = g^\nu{}_\mu\Delta\omega^{\mu\alpha}\gamma_\alpha = -g^\nu{}_\mu\Delta\omega^{\alpha\mu}\gamma_\alpha = \frac{i}{4}\Delta\omega^{\mu\sigma}(\sigma_{\mu\sigma}\gamma^\nu - \gamma^\nu\sigma_{\mu\sigma}). \quad (5.124)$$

Hier haben wir die Antisymmetrie von $\Delta\omega^{\mu\alpha}$ ausgenutzt.

Addition liefert

$$\Delta\omega^{\alpha\mu}(g^\nu{}_\alpha\gamma_\mu - g^\nu{}_\mu\gamma_\alpha) = \frac{i}{2}\Delta\omega^{\mu\sigma}(\sigma_{\mu\sigma}\gamma^\nu - \gamma^\nu\sigma_{\mu\sigma}). \quad (5.125)$$

Auf der rechten Seite benennen wir die Summationsindizes wie folgt um: $\mu \rightarrow \alpha$, $\sigma \rightarrow \mu$. Damit folgt

$$\Delta\omega^{\alpha\mu}(g^\nu{}_\alpha\gamma_\mu - g^\nu{}_\mu\gamma_\alpha) = \Delta\omega^{\alpha\mu}\frac{i}{2}(\sigma_{\alpha\mu}\gamma^\nu - \gamma^\nu\sigma_{\alpha\mu}). \quad (5.126)$$

Da $\Delta\omega^{\alpha\mu}$ auf beiden Seiten auftritt, muss für die rechts davon stehenden Tensoren dritter Stufe

$$g^\nu{}_\alpha\gamma_\mu - g^\nu{}_\mu\gamma_\alpha = \frac{i}{2}(\sigma_{\alpha\mu}\gamma^\nu - \gamma^\nu\sigma_{\alpha\mu}), \quad (5.127)$$

gelten (Quotiententheorem).

- Dies kann man auch schreiben als

$$2i(g^\nu{}_\alpha\gamma_\mu - g^\nu{}_\mu\gamma_\alpha) = [\gamma^\nu, \sigma_{\alpha\mu}]. \quad (5.128)$$

- Wir müssen nun 6 Matrizen $\sigma_{\alpha\mu}$ finden, die (5.128) erfüllen. Man kann zeigen (\rightarrow Übung), dass dies für

$$\sigma_{\alpha\mu} = \frac{i}{2}[\gamma_\alpha, \gamma_\mu] \quad (5.129)$$

der Fall ist.

- Die infinitesimale Spinortransformation lautet also

$$S = 1 - \frac{i}{4}\sigma_{\mu\nu}\Delta\omega^{\mu\nu} = 1 + \frac{1}{8}[\gamma_\mu, \gamma_\nu]\Delta\omega^{\mu\nu}. \quad (5.130)$$

- Es bleibt noch, die endlichen LORENTZ-Transformationen aus den infinitesimalen zu erzeugen.
- Wir führen zunächst die entlang der n -Richtung orientierte Drehachse I_n ein.
- Dann können wir mit dem infinitesimalen Winkel $\Delta\omega$ (in der 4D-Raumzeit)

$$g_{\mu\eta}\Delta\omega^{\nu\eta} = \Delta\omega^\nu{}_\mu = \Delta\omega(I_n)^\nu{}_\mu \quad (5.131)$$

schreiben.

Beispiel für I_1

- Beispiel: B bewege sich gegenüber A mit infinitesimaler Geschwindigkeit in x -Richtung,

$$\Delta v_x = c\Delta\beta_x = c\Delta\omega. \quad (5.132)$$

Dann ist $I = I_n = I_1 = I_x$,

$$I^\nu{}_\mu = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.133)$$

Man erkennt, dass

$$I^2 = I^\nu{}_\alpha I^\alpha{}_\mu = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad I^3 = I, \quad I^4 = I^2 \quad (5.134)$$

u.S.w.

- Die endliche LORENTZ-Transformation für den “Winkel” ω wird nun durch unendlich viele Hintereinanderausführungen von infinitesimalen Transformation dargestellt:

$$x^{\nu'} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(g + \frac{\omega}{N} I \right)_{\alpha_1}^{\nu} \left(g + \frac{\omega}{N} I \right)_{\alpha_2}^{\alpha_1} \cdots x^{\alpha_N}. \quad (5.135)$$

- Dies ist gerade die Definition der Exponentialfunktion,

$$\begin{aligned} x^{\nu'} &= (e^{\omega I})_{\mu}^{\nu} x^{\mu} \\ &= (\cosh \omega I + \sinh \omega I)_{\mu}^{\nu} x^{\mu} \\ &= (1 - I^2 + I^2 \cosh \omega + I \sinh \omega)_{\mu}^{\nu} x^{\mu}. \end{aligned} \quad (5.136)$$

Im letzten Schritt wurden die Eigenschaften aus (5.134) ausgenutzt.

- Damit gewinnen wir die LORENTZ-Transformation

$$\begin{pmatrix} x^{0'} \\ x^{1'} \\ x^{2'} \\ x^{3'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cosh \omega & -\sinh \omega & 0 & 0 \\ -\sinh \omega & \cosh \omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x^0 \\ x^1 \\ x^2 \\ x^3 \end{pmatrix} \quad (5.137)$$

bzw.

$$\begin{aligned} x^{0'} &= \cosh \omega (x^0 - \tanh \omega x^1), \\ x^{1'} &= \cosh \omega (x^1 - \tanh \omega x^0), \\ x^{2'} &= x^2, \\ x^{3'} &= x^3. \end{aligned}$$

- Vergleich mit

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \gamma & -\gamma\beta & 0 & 0 \\ -\gamma\beta & \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad \beta = \frac{v}{c}$$

zeigt, dass

$$\cosh \omega = \gamma, \quad \tanh \omega = \beta. \quad (5.138)$$

- Diese Überlegungen lassen sich analog natürlich auch für y und z durchführen.
- Die 6 I^ν_μ sind also die “Drehachsen” für verallgemeinerte Drehungen in der 4D-Raumzeit. Es sind die 3 üblichen Raumdrehungen + 3 “Drehungen” der eben diskutierten Art, die eine relative translatorische Bewegung von A und B entlang einer der drei Raumachsen beschreiben.
- Nun können wir S hinschreiben:

$$\psi'(x') = S\psi(x) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{i}{4} \frac{\omega}{N} \sigma_{\mu\nu} (I_n)^{\mu\nu} \right)^N \psi(x) \quad (5.139)$$

bzw.

$$S = \exp \left(-\frac{i}{4} \omega \sigma_{\mu\nu} (I_n)^{\mu\nu} \right). \quad (5.140)$$

- Beispiel: wie oben, Bewegung von B entlang x -Achse von A. In diesem Fall tragen zu

$$I^{\mu\nu} = g^{\nu\alpha} I^\mu_\alpha$$

nur $\mu = 0, \alpha = 1$ oder $\mu = 1, \alpha = 0$ bei. Also

$$I^{0\nu} = g^{\nu 1} I^0_1,$$

aber hier ist nur $\nu = 1$ von Null verschieden, sodass mit $g^{11} = -1$

$$I^{01} = -I^0_1 = 1$$

folgt. Analog $I^{10} = I^1_0 = -1$.

- In (5.140) reduziert sich $\sigma_{\mu\nu} (I_n)^{\mu\nu}$ also zu

$$\sigma_{10} I^{10} + \sigma_{01} I^{01} = -\sigma_{10} + \sigma_{01} = 2\sigma_{01},$$

wobei

$$\sigma_{01} = \frac{i}{2} [\gamma_0, \gamma_1].$$

Daher

$$\psi'(x') = e^{-\frac{i}{2} \omega \sigma_{01}} \psi(x). \quad (5.141)$$

- Für eine Drehung um den Winkel φ um die z -Achse findet man auf die gleiche Weise

$$\psi'(x') = e^{\frac{i}{2}\varphi\sigma^{12}}\psi(x). \quad (5.142)$$

Mit der speziellen Darstellung der Gamma-Matrizen mittels 2×2 -PAULI-Matrizen gilt

$$\sigma^{12} = \begin{pmatrix} \sigma_3 & 0 \\ 0 & \sigma_3 \end{pmatrix}.$$

- Wir erkennen die Analogie zum Transformationsverhalten eines zweikomponentigen PAULI-Spinors

$$\varphi'(x') = \exp\left(\frac{i}{2}\boldsymbol{\omega} \cdot \boldsymbol{\sigma}\right)\varphi(x). \quad (5.143)$$

Hier beschreibt $\boldsymbol{\omega}$ eine 3D-Drehung (Drehachse und Winkel) und $\boldsymbol{\sigma}$ wie üblich den Dreiervektor aus PAULI-Matrizen.

- Man sieht: erst nach eine Drehung um $2 \times 2\pi$ wird φ wieder auf seinen ursprünglichen Wert abgebildet.
- Observable müssen schon bei einer Drehung um 2π wieder den gleichen Wert annehmen. Das geht nur, wenn Observable (mindestens) bilineare Ausdrücke in den Spinoren φ oder ψ sind (warum?).

Viererstromdichte und Kontinuitätsgleichung

- In (5.47) hatten wir schon angedeutet, dass

$$j^\mu = (c\rho, \mathbf{j}) \quad (5.144)$$

mit

$$\rho(x) = \psi^\dagger(x)\psi(x), \quad \mathbf{j} = c\psi^\dagger\boldsymbol{\alpha}\psi \quad (5.145)$$

einen relativistischen Vierervektor bildet, aber den Beweis ver-
tagt.

- Mit den Gamma-Matrizen gilt

$$j^\mu(x) = c\psi^\dagger(x)\gamma^0\gamma^\mu\psi(x), \quad (5.146)$$

denn $\gamma^0\gamma^0 = 1$ und $\gamma^0\gamma^k = \alpha_k$, $k = 1, 2, 3$.

- Die adjungierten Gamma-Matrizen lassen sich durch

$$\gamma^{\mu\dagger} = \gamma^0\gamma^\mu\gamma^0 \quad (5.147)$$

ausdrücken (\rightarrow Übung).

- Dann gilt auch

$$S^{-1} = \gamma^0 S^\dagger \gamma^0. \quad (5.148)$$

Beweis. Ausgehend von (5.114),

$$\Lambda^\nu{}_\mu \gamma^\mu = S^{-1} \gamma^\nu S,$$

folgt

$$\Lambda^\nu{}_\mu S \gamma^\mu = \gamma^\nu S.$$

Adjungieren liefert (LORENTZ-Transformation $\Lambda^\nu{}_\mu = (\Lambda^\nu{}_\mu)^*$ reell)

$$\begin{aligned} \gamma^{\mu\dagger} S^\dagger \Lambda^\nu{}_\mu &= S^\dagger \gamma^{\nu\dagger} \\ \Rightarrow \gamma^0 \gamma^\mu \gamma^0 S^\dagger \Lambda^\nu{}_\mu &= \gamma^0 \underbrace{\Lambda^\nu{}_\mu \gamma^\mu}_{S^{-1} \gamma^\nu S} \gamma^0 S^\dagger = S^\dagger \gamma^0 \gamma^\nu \gamma^0, \end{aligned}$$

also

$$\gamma^0 S^{-1} \gamma^\nu S \gamma^0 S^\dagger = S^\dagger \gamma^0 \gamma^\nu \gamma^0.$$

Heranmultiplizieren von links und rechts mit γ^0 und Ausnutzen von $\gamma^0\gamma^0 = 1$ bringt

$$S^{-1} \gamma^\nu S \gamma^0 S^\dagger \gamma^0 = \gamma^0 S^\dagger \gamma^0 \gamma^\nu.$$

Mit $T = \gamma^0 S^\dagger \gamma^0$ wird dies zu

$$S^{-1} \gamma^\nu S T = T \gamma^\nu$$

bzw.

$$S^{-1} \gamma^\nu S = T \gamma^\nu T^{-1},$$

also $T = S^{-1}$.

- Die Viererstromdichte transformiert sich

$$\begin{aligned}
 j^{\mu'}(x') &= c\psi'^{\dagger}(x')\gamma^0\gamma^{\mu'}\psi'(x') & (5.149) \\
 &= c(S\psi(x))^{\dagger}\gamma^0\gamma^{\mu}S\psi(x) \\
 &= c\psi^{\dagger}(x)\underbrace{S^{\dagger}\gamma^0\gamma^{\mu}S}_{\gamma^0 S^{-1}}\psi(x) \\
 &= c\psi^{\dagger}(x)\gamma^0\underbrace{S^{-1}\gamma^{\mu}S}_{\Lambda^{\mu}_{\nu}\gamma^{\nu}}\psi(x) \\
 &= \Lambda^{\mu}_{\nu}\underbrace{c\psi^{\dagger}(x)\gamma^0\gamma^{\nu}\psi(x)}_{j^{\nu}(x)} \\
 &= \Lambda^{\mu}_{\nu}j^{\nu}(x),
 \end{aligned}$$

also in der Tat wie ein kontravarianter LORENTZ-Vierervektor.

- Damit ist die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial j^{\mu}}{\partial x^{\mu}} = \partial_{\mu}j^{\mu} = 0 \quad (5.150)$$

invariant, und die Gesamtwahrscheinlichkeit ist in allen Inertialsystemen erhalten. Dies ermöglicht überhaupt erst eine sinnvolle Wahrscheinlichkeitsdeutung.

- Wir haben uns hier auf die Untersuchung *eigentlicher* LORENTZ-Transformationen beschränkt. Raumspiegelungen (\rightarrow Übung) und Zeitumkehr könnten auch noch betrachtet werden, sind aber in dieser Vorlesung nicht weiter von Belang.

5.1.5 Geradlinig, gleichförmige Bewegung

- In (5.64) und (5.65) hatten wir schon die Lösungen der DIRAC-Gleichung für ein ruhendes Teilchen aufgeschrieben. Diese können in der Form

$$\psi_r(x) = w_r(\mathbf{0}) e^{-i\epsilon_r mc^2 t/\hbar}, \quad r = 1, 2, 3, 4, \quad (5.151)$$

$$\epsilon_r = \begin{cases} +1 & \text{falls } r = 1, 2 \\ -1 & \text{falls } r = 3, 4 \end{cases} \quad w_1(\mathbf{0}) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$w_2(\mathbf{0}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad w_3(\mathbf{0}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad w_4(\mathbf{0}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

zusammengefasst werden.

- $r = 1, 2$ bezeichnen die Lösungen positiver Energie, $r = 3, 4$ die negativer.
- Das Teilchen ruhe in System A. Um nun Lösungen für beliebige konstante Geschwindigkeiten zu bekommen, transformieren wir auf ein System B, welches sich bzgl. A mit $-\mathbf{v}$ bewegt. In diesem System bewegt sich das Teilchen dann mit $+\mathbf{v}$.
- Den Exponenten in $e^{-i\epsilon_r mc^2 t/\hbar}$ schreiben wir in invarianter Form. Mit allgemein

$$p^\mu = (E/c, \mathbf{p}), \quad x^\mu = (ct, \mathbf{r}) \quad (5.152)$$

gilt im Ruhesystem A

$$p^{\mu(0)} = (mc, \mathbf{0}), \quad p^{\mu(0)} x_\mu^{(0)} = mc^2 t.$$

- Da $p_\mu x^\mu = p^\mu x_\mu$ in allen Inertialsystemen den gleichen Wert besitzt, gilt also

$$p^{\mu(0)} x_\mu^{(0)} = p^\mu x_\mu = p_\mu x^\mu. \quad (5.153)$$

- Somit muss die Lösung die Gestalt

$$\psi_r(x) = w_r(\mathbf{p}) e^{-i\epsilon_r p_\mu x^\mu/\hbar} \quad (5.154)$$

haben, also eine ebene Welle, multipliziert mit einem Bispinor.

- Wie man von $w_r(\mathbf{0})$ zu $w_r(\mathbf{p})$ gelangt, wissen wir schon, denn die Bispinoren transformieren sich gemäß (5.140),

$$S = \exp\left(-\frac{i}{4}\omega\sigma_{\mu\nu}(I_n)^{\mu\nu}\right),$$

wobei mit (5.138) (aber hier mit $-v$)

$$\tanh \omega = -\frac{v}{c} = -\beta, \quad \omega = -\operatorname{arctanh} \frac{v}{c}$$

gilt.

- Seien α, β, γ die Winkel von \mathbf{v} zu den Achsen. Dann lautet

$$I_{\nu}^{\mu} = \begin{pmatrix} 0 & -\cos \alpha & -\cos \beta & -\cos \gamma \\ -\cos \alpha & 0 & 0 & 0 \\ -\cos \beta & 0 & 0 & 0 \\ -\cos \gamma & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.155)$$

und somit

$$\sigma_{\mu\nu}(I_n)^{\mu\nu} = 2(\sigma_{01} \cos \alpha + \sigma_{02} \cos \beta + \sigma_{03} \cos \gamma). \quad (5.156)$$

Benutzt man (5.129) und (5.49), so kann man dies auch als

$$\sigma_{\mu\nu}(I_n)^{\mu\nu} = -2i \frac{\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{v}}{|\mathbf{v}|} \quad (5.157)$$

schreiben.

- Somit lautet die Transformation

$$w_r(\mathbf{p}) = S w_r(\mathbf{0}) \quad (5.158)$$

mit (\rightarrow Übung)

$$S = \exp \left(-\frac{\omega \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{v}}{2 |\mathbf{v}|} \right) = \sqrt{\frac{\mathcal{E}}{2mc^2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & \frac{p_z c}{\mathcal{E}} & \frac{p_- c}{\mathcal{E}} \\ 0 & 1 & \frac{p_+ c}{\mathcal{E}} & -\frac{p_z c}{\mathcal{E}} \\ \frac{p_z c}{\mathcal{E}} & \frac{p_- c}{\mathcal{E}} & 1 & 0 \\ \frac{p_+ c}{\mathcal{E}} & -\frac{p_z c}{\mathcal{E}} & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.159)$$

und

$$\mathcal{E} = E + mc^2, \quad p_{\pm} = p_x \pm ip_y. \quad (5.160)$$

- Wegen der einfachen Gestalt der $w_r(\mathbf{0})$ kann man die $w_r(\mathbf{p})$ direkt als r -te Spalte dieser Matrix ablesen.

- p_x, p_y und p_z treten in (5.159) in unterschiedlicher Weise auf, was auf den ersten Blick verwirren mag, denn keine Raumrichtung sollte ausgezeichnet sein. Diese Asymmetrie kommt jedoch lediglich von unserer Wahl der 4×4 -Matrizen in $\boldsymbol{\alpha}$ (5.36). Alle Observable sind unabhängig von der Wahl der Darstellung.
- Das Transformationsverhalten der w_r sorgt “automatisch” für die relativistisch korrekte Normierung. Beispielsweise erhöht sich die Wahrscheinlichkeitsdichte mit v aufgrund der Längenkontraktion (\rightarrow Übung).
- Man kann außerdem leicht zeigen (\rightarrow Übung), dass

$$(w_r(\boldsymbol{\epsilon}_r \mathbf{p}))^\dagger w_{r'}(\boldsymbol{\epsilon}_{r'} \mathbf{p}) = \frac{E}{mc^2} \delta_{rr'}, \quad (5.161)$$

$$\bar{w}_r(\mathbf{p}) w_{r'}(\mathbf{p}) = \delta_{rr'} \epsilon_r, \quad \bar{w}_r = w_r^\dagger \gamma_0 \quad (5.162)$$

(Orthogonalitätsrelation),

$$\sum_{r=1}^4 \epsilon_r w_{r\alpha}(\mathbf{p}) \bar{w}_{r\beta}(\mathbf{p}) = \delta_{\alpha\beta}, \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3, 4 \quad (5.163)$$

(Vollständigkeitsrelation),

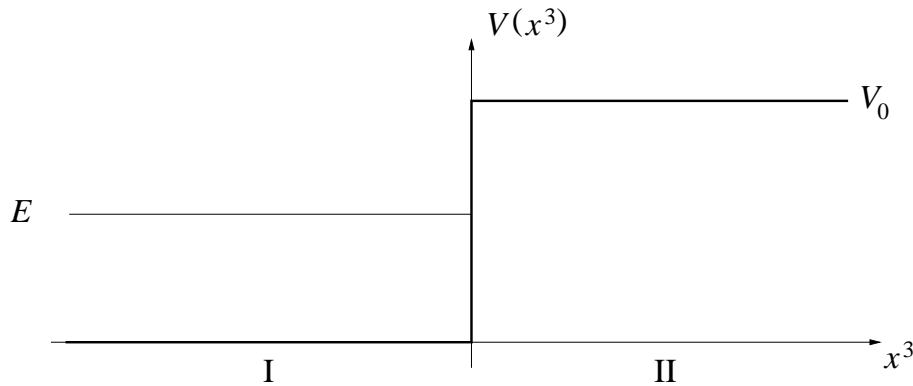
$$(\not{\boldsymbol{p}} - \epsilon_r mc) w_r(\mathbf{p}) = 0, \quad (5.164)$$

$$\bar{w}_r(\mathbf{p}) (\not{\boldsymbol{p}} - \epsilon_r mc) = 0 \quad (5.165)$$

(DIRAC-Gleichung für geradlinig, gleichförmige Bewegung in Impulsdarstellung).

5.1.6 KLEIN-Paradox

- Wir betrachten die Reflexion an einer Potentialbarriere:



- Da $V_0 > E$ würde das Teilchen klassisch bei $x^3 = 0$ umkehren. Die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung sagt in diesem Fall ebenfalls eine vollständige Reflexion voraus, allerdings tunnelt das Teilchen (mit exponentiell abfallender Aufenthaltswahrscheinlichkeit) in die Barriere hinein. Wir werden im folgenden sehen, dass die DIRAC-Gleichung ein völlig anderes Verhalten erlaubt.
- Um Schreibarbeit zu sparen, setzen wir in der folgenden Betrachtung $\hbar = c = 1$.
- Da sich alles in $x^3 = z$ -Richtung abspielt, ist

$$p^\mu = (E, 0, 0, k) = (\omega, 0, 0, k). \quad (5.166)$$

- Da alle im folgenden auftretenden Wellen mit $e^{-i\omega t}$ schwingen, können wir diesen gemeinsamen Vorfaktor weglassen.
- Ebenso ist für die folgenden Betrachtungen der gemeinsame Normierungsfaktor $\sqrt{(E + m)/(2m)}$ unwichtig und wird deshalb weggelassen.
- Dann haben wir

$$\psi_{\text{in}}(x^3) = \psi_{1\text{in}}(x^3) = e^{ikx^3} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ k/(E + m) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5.167)$$

Es laufe also ein Elektron mit positiver Energie und “spin up” nach rechts auf die Barriere zu.

- Für die reflektierte Welle setzen wir an

$$\psi_{\text{refl}}(x^3) = a e^{-ikx^3} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -k/(E+m) \\ 0 \end{pmatrix} + b e^{-ikx^3} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ k/(E+m) \end{pmatrix}. \quad (5.168)$$

Hier lassen wir durch den Term $\sim b$ zu, dass möglicherweise der Spin bei der Reflexion umklappt.

- In Region I haben wir dann

$$\psi_{\text{I}}(x^3) = \psi_{\text{in}}(x^3) + \psi_{\text{refl}}(x^3). \quad (5.169)$$

- In Region II machen wir den Ansatz

$$\psi_{\text{II}}(x^3) = \psi_{\text{trans}}(x^3) = c e^{iqx^3} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{q}{E-V_0+m} \\ 0 \end{pmatrix} + d e^{iqx^3} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \frac{-q}{E-V_0+m} \end{pmatrix}. \quad (5.170)$$

Hierbei muss gelten

$$(E - V_0)^2 = q^2 + m^2 \quad \Rightarrow \quad q = \pm \sqrt{(E - V_0)^2 - m^2}. \quad (5.171)$$

Damit die transmittierte Welle nach rechts läuft, müssen wir das positive Vorzeichen wählen, also

$$q = \sqrt{(E - V_0)^2 - m^2}. \quad (5.172)$$

- Die Anschlussbedingung

$$\psi_{\text{I}}(0) = \psi_{\text{II}}(0) \quad (5.173)$$

liefert

$$1 + a = c, \quad 1 - a = rc, \quad r = \frac{q}{k} \frac{E + m}{E - V_0 + m}, \quad (5.174)$$

sowie

$$b = d, \quad b \frac{k}{E + m} = d \frac{-q}{E - V_0 + m}. \quad (5.175)$$

Falls $b = d = 0$, finden keine Spinumklapp-Prozesse statt. Es gibt aber auch die Lösung

$$-\frac{q}{k} \frac{E + m}{E - V_0 + m} = -r = 1. \quad (5.176)$$

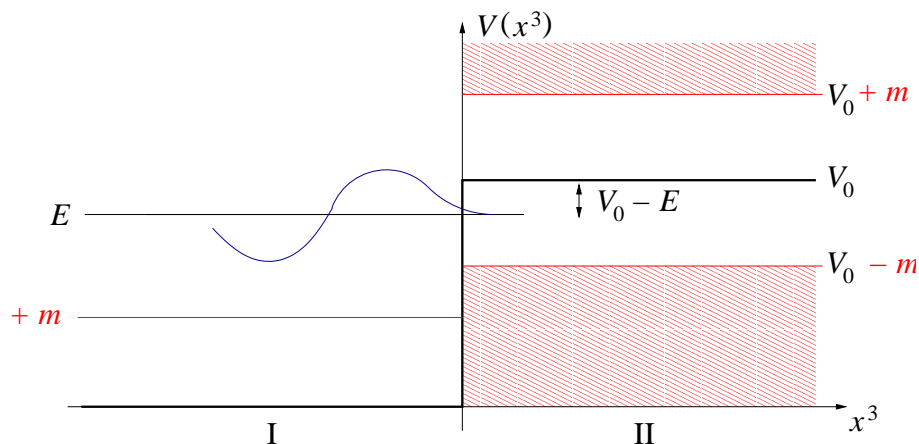
Deren Bedeutung wird im Folgenden noch klar werden.

- Wir unterscheiden nun zwei Fälle:

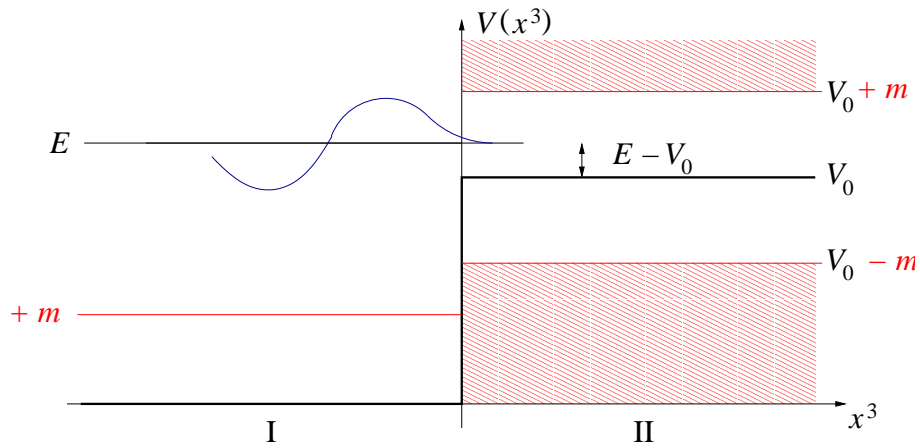
Fall 1 $|E - V_0| < m$.

Aus (5.172) folgt, dass in diesem Fall q imaginär ist, d.h. wie im nichtrelativistischen Fall haben wir einen exponentiellen Zerfall innerhalb der Barriere.

Beispiel für $V_0 - E < m$:

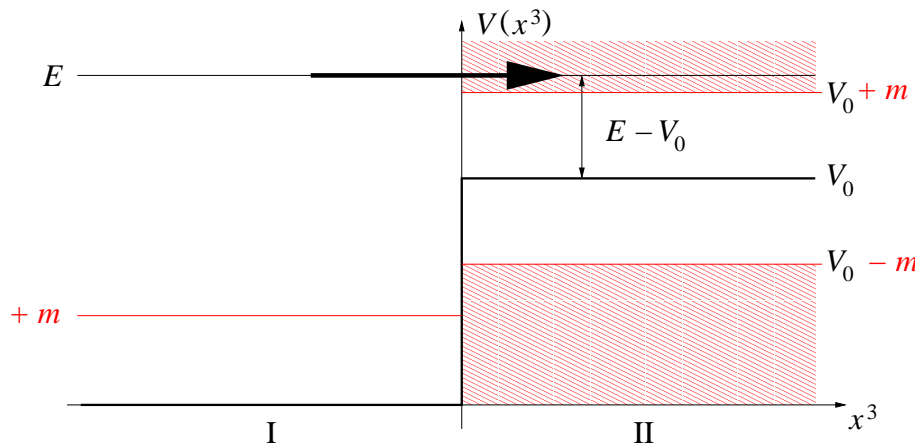


Aber auch für $E > V_0$ gibt es für $E - V_0 < m$ eine exponentiell abfallende Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Region II, da das Teilchen mindestens seine Ruheenergie haben muss:



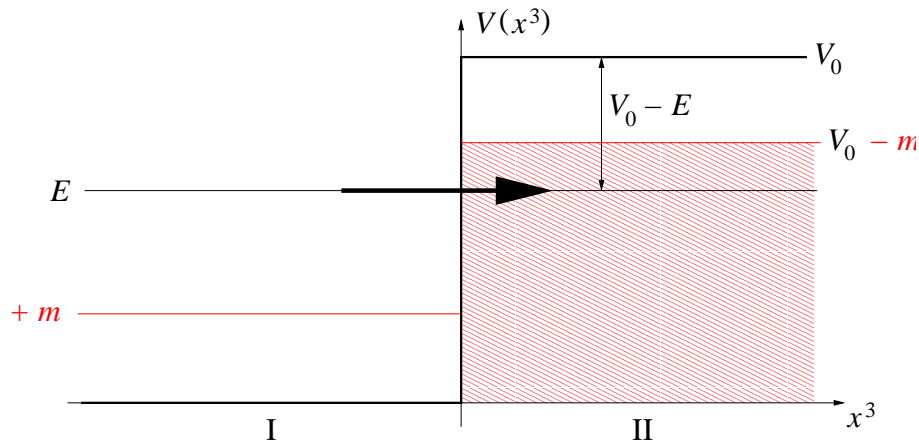
Fall 2 $|E - V_0| > m$.

Aus (5.172) folgt, dass in diesem Fall q reell ist und oszillierende Lösungen im Bereich II existieren. Für $E - V_0 > m$ kann das Teilchen die Barriere überwinden:



Das ist zu erwarten und das relativistische Analogon zum nicht-relativistischen $E - V_0 > 0$.

Das eigentliche KLEIN-Paradox kommt nun für $V_0 - E > m$. Obwohl hier die Barriere höher liegt als E , kann das Teilchen offenbar die Potentialbarriere überwinden, denn auch in diesem Fall ist q reell, sodass oszillierende Lösungen in II existieren:



- Für die Ströme gilt (\rightarrow Übung)

$$\frac{j_{\text{trans}}}{j_{\text{in}}} = \frac{4r}{(1+r)^2}, \quad (5.177)$$

$$\frac{j_{\text{refl}}}{j_{\text{in}}} = \left(\frac{1-r}{1+r}\right)^2 = 1 - \frac{j_{\text{trans}}}{j_{\text{in}}} = 1 - \frac{4r}{(1+r)^2}. \quad (5.178)$$

- Für $V_0 - E > m$, also $E - V_0 < -m$, ist

$$r = \frac{q}{k} \frac{E + m}{E - V_0 + m} < 0,$$

sodass

$$\frac{j_{\text{trans}}}{j_{\text{in}}} < 0$$

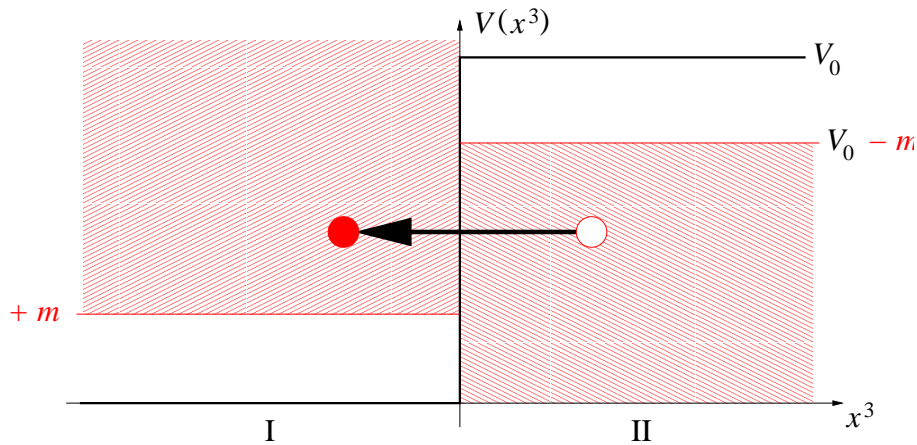
und somit

$$\frac{j_{\text{refl}}}{j_{\text{in}}} > 1.$$

Dies bedeutet, dass *mehr reflektiert wird, als einfällt*, was mit nur einem Teilchen im System nicht möglich sein sollte, sofern die Gesamtwahrscheinlichkeit als Erhaltungsgröße vorausgesetzt wird.

- Das KLEIN-Paradoxon kann in zweiter Quantisierung aufgelöst werden, weil dort die Teilchenzahl offen bleibt. Die Interpretation ist dann wie folgt:

Sobald $V_0 > 2m$, können Elektronen, die die negativen Energiezustände in Region II besetzen in positive Energiezustände in Region I übergehen. Das Loch in Region II kann dann als Positron interpretiert werden. Es hat also Paarerzeugung an einer Potentialstufe stattgefunden. Das erklärt auch, warum $j_{\text{refl}} > j_{\text{in}}$, denn selbst ohne einfallendes Elektron ($j_{\text{in}} = 0$) würden durch Paarerzeugung Elektronen “reflektiert”.



- An der Potentialstufe können auch Elektronen-Positronenpaare mit entgegengesetztem Spin (bzgl. des einfallenden Elektrons) erzeugt werden. Daher auch die Lösung (5.176).
- Man sieht an diesem Beispiel sehr schön die Notwendigkeit der zweiten Quantisierung (bzw. die Notwendigkeit, die Teilchenzahl nicht festzulegen). In nicht-zweitquantisierter Form ist die DIRAC-Gleichung eine *Einteilchengleichung* (die man auf N -Teilchen mit festem N erweitern könnte). Dann füllt man alle negativen Energiezustände auf und definiert so das “Vakuum”. Also ist das Vakuum schon ein Vielteilchensystem mit unendlich vielen Teilchen. Solange diese unendlich vielen Teilchen keine Rolle spielen, wie im nicht-relativistischen Grenzfall in Abschnitt 5.1.2, gibt es keine Probleme. Sind die Energien jedoch so groß, dass Elektronen aus dem Vakuum angeregt werden können (d.h. es werden Elektron-Positron-Paare erzeugt), entstehen in einer Theorie mit festgehaltener Teilchenzahl Widersprüche wie das KLEIN-Paradoxon.

- In der Realität gibt es zwar keine unstetigen Potentialstufen, jedoch finden solche Prozesse an Potentialen mit großen Gradienten statt, z.B. im Feld eines hochgeladenen Ions. In einem solchen Potential kann man sich Paarerzeugung in einem Bild analog zum Tunneleffekt veranschaulichen (wie?). Auch mit Hochleistungslasern versucht man, auf diese Weise das “Vakuum anzubohren”.

Kapitel 6

Einführung in die Feldtheorie

In diesem Kapitel folgen wir größtenteils dem Buch von F. Mandl & G. Shaw, *Quantenfeldtheorie* (Aula) bzw. *Quantum Field Theory* (Wiley).

- PLANCK 1900: Emission und Absorption von Strahlung erfolgt *diskontinuierlich* \rightarrow Photonen (EINSTEIN, 1905), experimentell bestätigt (Photoelektrischer Effekt, COMPTON-Streuung, ...).
- DIRAC 1927: “Zweite Quantisierung”
 - beim elektromagnetischen Feld \rightarrow Photonen; Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren erfüllen Kommutatorrelationen; beim elektromagnetischen Feld ist die zweite Quantisierung eigentlich die erste, da \mathbf{E} und \mathbf{B} davor noch keine Operatoren waren.
 - beim SCHRÖDINGER-Feld \rightarrow (je nachdem) Fermionen oder Bosonen (s. Kapitel 4), ψ , ψ^\dagger erfüllen (Anti-) Kommutatorrelationen.
 - beim DIRAC-Feld \rightarrow Elektronen, Positronen (s. Kapitel 5 und dieses Kapitel).
- Z.B. wird die elektromagnetische Wechselwirkung zwischen Elektronen und Positronen (nach zweiter Quantisierung) durch die Quanten des elektromagnetischen Feldes (Photonen) vermittelt.

- Teilchenzahlen offen \rightarrow Elektron darf sich mit Positron vernichten und ein Photon entsteht oder ein Photon erzeugt ein Elektron-Positron-Paar (vgl. Kapitel 4).

6.1 LAGRANGE Feldtheorie

- Klassische Mechanik: LAGRANGE-Funktion \rightarrow Bewegungsgleichungen
- Feldtheorie: Felder sind kontinuierlich, daher LAGRANGE-Dichte \rightarrow Feldgleichungen
- Betrachte Satz Felder

$$\phi_r(x), \quad r = 1, 2, \dots, N.$$

- Die LAGRANGE-Dichte \mathcal{L} hänge von $\phi_r(x)$ und

$$\phi_{r,\alpha}(x) := \frac{\partial \phi_r}{\partial x^\alpha} = \partial_\alpha \phi_r \quad (6.1)$$

ab. Wir haben also analog zur klassischen Mechanik, wo $L = L(q, \dot{q})$, nun eine LAGRANGE-Dichte

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\phi_r, \phi_{r,\alpha}).$$

- Die LAGRANGE-Bewegungsgleichungen in der klassischen Mechanik werden aus der Variation der Wirkung hergeleitet. Wir betrachten also das Wirkungsintegral

$$S(\Omega) = \int_{\Omega} d^4x \mathcal{L}(\phi_r, \phi_{r,\alpha}). \quad (6.2)$$

Hierbei soll Ω ein Raumgebiet der 4D Raumzeit bezeichnen und $d^4x = dx^0 dx^1 dx^2 dx^3$.

- Variation der Felder

$$\phi_r(x) \rightarrow \phi_r(x) + \delta\phi_r(x) \quad (6.3)$$

so, dass

$$\delta\phi_r(x) = 0 \quad \text{auf} \quad \Gamma(\Omega) \quad (6.4)$$

($\Gamma(\Omega)$ sei der Rand des Raumbiets Ω).

- Falls ϕ_r komplex ist, beinhaltet ϕ_r schon *zwei* reelle Felder. Anstatt $\text{Re}\phi_r$ und $\text{Im}\phi_r$ als zwei unabhängige reelle Felder zu betrachten, ist es geschickter mit ϕ und ϕ^* als zwei unabhängigen komplexen Feldern zu arbeiten.
- Nun soll also gelten

$$\delta S \stackrel{!}{=} 0. \quad (6.5)$$

In der im folgenden verwendeten Schreibweise benutzen wir wieder die EINSTEINSche Summenkonvention (über doppelt auftretende Indizes wird summiert), auch bzgl. der Komponenten r ,

$$\begin{aligned} \delta S(\Omega) &= \int_{\Omega} d^4x \left\{ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_r} \delta\phi_r + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_{r,\alpha}} \delta\phi_{r,\alpha} \right\} \\ &= \int_{\Omega} d^4x \left\{ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_r} \delta\phi_r + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_{r,\alpha}} \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \delta\phi_r \right\} \\ &= \int_{\Omega} d^4x \left\{ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_r} \delta\phi_r - \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_{r,\alpha}} \right) \delta\phi_r \right\} \\ &\quad + \int_{\Omega} d^4x \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_{r,\alpha}} \delta\phi_r \right). \end{aligned} \quad (6.6)$$

- Der GAUSSsche Satz in 4D liefert für den letzten Term

$$\int_{\Omega} d^4x \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_{r,\alpha}} \delta\phi_r \right) = \int_{\Gamma(\Omega)} dn_\alpha \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_{r,\alpha}} \underbrace{\delta\phi_r}_{0 \text{ auf } \Gamma(\Omega)} = 0. \quad (6.7)$$

Hier ist dn^α der Normalenvektor auf der Hyperfläche, die durch den Rand $\Gamma(\Omega)$ definiert wird.

Also haben wir

$$\int_{\Omega} d^4x \left\{ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_r} - \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_{r,\alpha}} \right) \right\} \delta\phi_r = 0. \quad (6.8)$$

Da $\delta\phi_r$ bis auf (6.4) beliebig ist, muss der Ausdruck in der geschweiften Klammer verschwinden. Dies führt zu den EULER-LAGRANGE *Bewegungsgleichungen der Felder*

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_r} - \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_{r,\alpha}} \right) = 0, \quad r = 1, \dots, N. \quad (6.9)$$

- Def.: *Konjugiertes Feld*

$$\pi_r(x) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\phi}_r} \quad (6.10)$$

(analog zum kanonischen Impuls $p = \partial L / \partial \dot{q}$).

- Def.: *HAMILTON-Dichte*

$$\mathcal{H}(x) = \pi_r(x) \dot{\phi}_r(x) - \mathcal{L}(\phi_r, \phi_{r,\alpha}) \quad (6.11)$$

(analog zur HAMILTON-Funktion $H = p\dot{q} - L$).

- Beispiel einer LAGRANGE-Dichte mit nur einer Feldkomponenten ($r = 1$):

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}(\phi_{,\alpha}\phi^{,\alpha} - \mu^2\phi^2). \quad (6.12)$$

Hier ist μ eine (später zu identifizierende) Konstante.

Wir finden

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi} = -\mu^2\phi, \quad (6.13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_{,\alpha}} &= \frac{\partial}{\partial \phi_{,\alpha}} \left(\frac{1}{2} \phi_{,\beta} \phi^{,\beta} \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial \phi_{,\alpha}} \left(\frac{1}{2} g^{\beta\eta} \phi_{,\beta} \phi_{,\eta} \right) \\ &= \frac{1}{2} g^{\beta\eta} (\delta_{\beta}^{\alpha} \phi_{,\eta} + \phi_{,\beta} \delta_{\eta}^{\alpha}) \\ &= \frac{1}{2} (g^{\alpha\eta} \phi_{,\eta} + g^{\beta\alpha} \phi_{,\beta}) \\ &= \phi^{,\alpha}. \end{aligned} \quad (6.14)$$

Dann folgt mit der EULER-LAGRANGE-Gleichung (6.9)

$$-\mu^2\phi - \frac{\partial}{\partial x^\alpha}\phi^\alpha = -\mu^2\phi - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x^\alpha}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}}_{\square}\phi = -\mu^2\phi - \square\phi = 0, \quad (6.15)$$

also die KLEIN-GORDON-Gleichung

$$(\square + \mu^2)\phi = 0. \quad (6.16)$$

Demnach ist (6.12) die LAGRANGE-Dichte des KLEIN-GORDON-Felds.

Vergleich mit (5.13) zeigt, dass $\mu^2 = (mc/\hbar)^2$. Die Größe $1/\mu = \hbar/(mc)$ ist die COMPTON-Wellenlänge.

- Das konjugierte Feld ist hier in diesem Beispiel

$$\pi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\phi}} = \frac{\partial}{\partial \dot{\phi}} \left(\frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial ct} \right)^2 - (\nabla \phi)^2 - \mu^2 \phi^2 \right] \right) = \frac{1}{c^2} \dot{\phi}. \quad (6.17)$$

6.2 Feldquantisierung

- Wir wenden nun die sog. *kanonische Quantisierung* (in Analogie zur ersten Quantisierung) auf die Feldgrößen an (d.h. die POISSON-Klammer wird zum Kommutator),

$$[\phi_r(\mathbf{r}, t), \pi_s(\mathbf{r}', t)] = i\hbar \delta_{rs} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad r, s = 1, 2, \dots, N, \quad (6.18)$$

$$[\phi_r(\mathbf{r}, t), \phi_s(\mathbf{r}', t)] = [\pi_r(\mathbf{r}, t), \pi_s(\mathbf{r}', t)] = 0. \quad (6.19)$$

- Wir lassen hier die “Operatorhüte” weg.
- Wegen unseres Vorwissens aus Kapitel 4 ahnen wir, dass wir damit zunächst nur bosonische Felder beschreiben und fermionische entsprechend mit Antikommutatoren zu quantisieren haben. Dazu später mehr.
- Wir haben die Vertauschungsrelationen (6.18), (6.19) für gleiche Zeiten formuliert. Dies ist sicher noch keine relativistisch vernünftige Beschreibung, da Gleichzeitigkeit bezugssystemabhängig ist. Wir werden später darauf zurückkommen.

- Für das KLEIN-GORDON-Feld lauten die Vertauschungsrelationen (6.18), (6.19)

$$[\phi(\mathbf{r}, t), \dot{\phi}(\mathbf{r}', t)] = i\hbar c^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (6.20)$$

$$[\phi(\mathbf{r}, t), \phi(\mathbf{r}', t)] = [\dot{\phi}(\mathbf{r}, t), \dot{\phi}(\mathbf{r}', t)] = 0. \quad (6.21)$$

6.3 Symmetrien und Erhaltungssätze

- Zur Erinnerung einige Fakten aus der Quantenmechanik I: Für einen nicht explizit zeitabhängigen Operator \hat{O} lautet die HEISENBERGSche Bewegungsgleichung

$$i\hbar \frac{d\hat{O}}{dt} = [\hat{O}, \hat{H}], \quad (6.22)$$

d.h. falls $[\hat{O}, \hat{H}] = 0$ ist \hat{O} eine Konstante der Bewegung.

- Betrachte unitäre Transformation

$$|\psi\rangle \longrightarrow |\psi'\rangle = \hat{U} |\psi\rangle, \quad \hat{O} \longrightarrow \hat{O}' = \hat{U} \hat{O} \hat{U}^\dagger. \quad (6.23)$$

- Für kontinuierliche Transformationen können wir

$$\hat{U} = e^{i\alpha \hat{T}}, \quad \hat{T} = \hat{T}^\dagger \quad (6.24)$$

schreiben, und die infinitesimale Transformation

$$\hat{U} \simeq \hat{1} + i\delta\alpha \hat{T} \quad (6.25)$$

führt zu

$$\hat{O}' = (\hat{1} + i\delta\alpha \hat{T}) \hat{O} (\hat{1} - i\delta\alpha \hat{T}) = \hat{O} + i\delta\alpha \hat{T} \hat{O} - \hat{O} i\delta\alpha \hat{T} + O[(\delta\alpha)^2],$$

also

$$\delta\hat{O} = i\delta\alpha [\hat{T}, \hat{O}]. \quad (6.26)$$

- Falls \hat{H} invariant unter der betrachteten Transformation ist, also

$$\delta\hat{H} = 0 \quad (6.27)$$

gilt, dann folgt also aus (6.26)

$$[\hat{T}, \hat{H}] = 0 \quad (6.28)$$

und mit (6.22), dass \hat{T} eine Konstante der Bewegung ist.

- Beispiel 1: $\hat{T} = \hat{p}$, Impulserhaltung, $\alpha = \Delta x/\hbar$, $\hat{U} = \exp(i\Delta x\hat{p}/\hbar)$ ist Translationsoperator (d.h. Verschiebung um Strecke Δx).
- Beispiel 2: $\hat{T} = \hat{\ell}$, Drehimpulserhaltung, $\alpha = \varphi/\hbar$, $\hat{U} = \exp(i\varphi\hat{\ell}/\hbar)$ ist Rotationsoperator (d.h. Drehung um Winkel φ).
- Wie sieht das nun mit LAGRANGE-Dichten aus?

6.3.1 NOETHER-Theorem

- Sei f^α ein Tensor, der von den Feldgrößen und deren Ableitungen abhängen darf. Dieser Tensor erfülle

$$\partial_\alpha f^\alpha = \frac{\partial f^\alpha}{\partial x^\alpha} = 0 \quad (6.29)$$

(Kontinuitätsgleichung).

Eine Größe f^α , die (6.29) erfüllt, bezeichnen wir allgemein als einen *erhaltenen Strom*.

- Sei

$$F^\alpha(t) = \int d^3r f^\alpha(\mathbf{r}, t). \quad (6.30)$$

- Dann folgt aus (6.29)

$$\frac{\partial f^0}{\partial ct} = -\nabla \cdot \mathbf{f}, \quad (6.31)$$

und Integration über den Raum liefert

$$\frac{1}{c} \frac{dF^0}{dt} = - \int \nabla \cdot \mathbf{f} d^3r = 0. \quad (6.32)$$

Im letzten Schritt haben wir angenommen, dass \mathbf{f} schnell genug abfällt (GAUSSScher Satz).

- Also gilt:

$$T = F^0 = \int d^3r f^0(\mathbf{r}, t) \quad (6.33)$$

ist eine Erhaltungsgröße.

- Betrachte die infinitesimale Transformation

$$\phi_r(x) \longrightarrow \phi'_r(x) = \phi_r(x) + \delta\phi_r(x), \quad (6.34)$$

bei welcher die in x zusammengefassten Koordinaten x^0, x^1, x^2, x^3 unangetastet bleiben und die zu einer infinitesimalen Änderung in \mathcal{L} der Form

$$\delta\mathcal{L} = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi_r} \delta\phi_r + \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi_{r,\alpha}} \delta\phi_{r,\alpha} \quad (6.35)$$

führt. Mithilfe der EULER-LAGRANGE-Gleichung (6.9) kann man dies schreiben als

$$\delta\mathcal{L} = \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi_{r,\alpha}} \right) \delta\phi_r + \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi_{r,\alpha}} \delta\phi_{r,\alpha} = \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi_{r,\alpha}} \delta\phi_r \right). \quad (6.36)$$

- Falls nun $\delta\mathcal{L}$ invariant unter der Transformation (6.34) ist, also $\delta\mathcal{L} = 0$, dann haben wir genau die Situation (6.29) vorliegen,

$$\delta\mathcal{L} = 0 = \partial_\alpha f^\alpha, \quad f^\alpha = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi_{r,\alpha}} \delta\phi_r. \quad (6.37)$$

- Die Konstante der Bewegung (Erhaltungsgröße) ist dann laut (6.33)

$$F^0 = \int d^3r \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi_{r,0}} \delta\phi_r = c \int d^3r \pi_r \delta\phi_r. \quad (6.38)$$

- Wir beobachten also auch hier, dass die Invarianz unter einer Symmetrioperation (d.h. einer Transformation) eine Erhaltungsgröße nach sich zieht (NOETHER-*Theorem*).¹

¹Benannt nach der Mathematikerin Emmy NOETHER (1882–1935).

Beispiel: Ladungserhaltung

- Betrachte komplexe Felder und eine Phasentransformation,

$$\phi_r \longrightarrow \phi'_r = e^{i\epsilon} \phi_r \simeq (1 + i\epsilon) \phi_r, \quad (6.39)$$

$$\phi_r^\dagger \longrightarrow \phi'^{\dagger}_r = e^{-i\epsilon} \phi_r^\dagger \simeq (1 - i\epsilon) \phi_r^\dagger. \quad (6.40)$$

- Also ist

$$\delta\phi_r = i\epsilon\phi_r, \quad \delta\phi_r^\dagger = -i\epsilon\phi_r^\dagger \quad (6.41)$$

und laut NOETHER-Theorem (6.38)

$$F^0 = i\epsilon c \int d^3r (\pi_r \phi_r - \pi_r^\dagger \phi_r^\dagger) \quad (6.42)$$

(man beachte, dass in (6.38) die Summenkonvention auch für r gilt).

- Wir definieren den sog. *Ladungsoperator*

$$\hat{Q} = -\frac{q}{\epsilon c \hbar} F^0 = -\frac{iq}{\hbar} \int d^3r (\pi_r \phi_r - \pi_r^\dagger \phi_r^\dagger). \quad (6.43)$$

Der Begriff ‐Ladung‐ wird hier in einem verallgemeinerten Sinne als Prototyp einer Teilcheneigenschaft verwendet.

- \hat{Q} ist also, wie F^0 , eine Konstante der Bewegung,

$$\frac{d\hat{Q}}{dt} = 0, \quad (6.44)$$

falls \mathcal{L} invariant unter der Transformation (6.39), (6.40) ist. Hierbei muss iq/\hbar nicht infinitesimal sein, da bei kontinuierlichen Transformationen jede endliche Transformation aus infinitesimalen aufgebaut werden kann, sodass \mathcal{L} auch unter der endlichen Transformation invariant bleibt.

- Warum hat \hat{Q} mit einer ‐Ladung‐ zu tun? Betrachte hierzu den Kommutator

$$[\hat{Q}, \phi_r(x)] = -\frac{iq}{\hbar} \int d^3r' \underbrace{[\pi_s(x'), \phi_r(x)]}_{-i\hbar\delta_{rs}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \phi_s(x') \quad (6.45)$$

$(\phi_r(x))$ vertauscht mit allem, außer mit $\pi_r(x)$). Somit folgt

$$[\hat{Q}, \phi_r(x)] = -q\phi_r(x). \quad (6.46)$$

- Derartige Kommutatorrelationen sind uns von Besetzungszahloperator \hat{n} und Vernichtungsoperator \hat{b} schon bekannt,

$$[\hat{n}, \hat{b}] = -\hat{b}.$$

Dort galt: Ist $|n\rangle$ Eigenvektor von \hat{n} zum Eigenwert n , so ist auch $\hat{b}|n\rangle$ Eigenvektor von \hat{n} , aber zum Eigenwert $n - 1$. Daraus folgt: \hat{b} “vernichtet” ein Quant (= Teilchen).

- Analog gilt hier demnach: Falls

$$\hat{Q}|Q\rangle = Q|Q\rangle, \quad (6.47)$$

dann ist $\phi_r|Q\rangle$ auch Eigenzustand von \hat{Q} , aber zum Eigenwert $Q - q$ (\rightarrow Übung).

- Also vernichtet ϕ_r ein Teilchen mit Ladung q .
- Ebenso folgt, dass ϕ_r^\dagger ein Teilchen mit Ladung q erzeugt.
- Nochmal der Hinweis: “Ladung” steht hier synonym für eine Teilcheneigenschaft, die zusammen mit dem Teilchen selbst erzeugt und vernichtet wird. Das muss nicht eine elektrische Ladung sein.
- *Globale Phasentransformationen* der Art (6.39), (6.40) (d.h. ϵ ist unabhängig von x) heißen auch *Eichtransformationen erster Art*.
- Man benötigt komplexe Felder, um Ladungen im hier diskutierten Sinne zu beschreiben. Ansonsten könnte man die Phasentransformationen (6.39), (6.40) gar nicht durchführen.

Beispiele: Translationen und Rotationen

- Wir erwarten aufgrund unserer Kenntnisse aus der klassischen Mechanik:
 - Invarianz von \mathcal{L} unter Translationen \rightarrow Impuls- (und Energie-) Erhaltung.
 - Invarianz von \mathcal{L} unter Drehungen \rightarrow Drehimpulserhaltung.
- Die globale Phasentransformation (6.39), (6.40) ist besonders einfach, da sie die Koordinaten überhaupt nicht betrifft, $x'_\alpha = x_\alpha$.
- Dies ist bei Translationen und Rotationen anders. Da diese jedoch kontinuierliche Gruppen bilden, reicht es aus, infinitesimale Transformationen zu betrachten,

$$x_\alpha \longrightarrow x'_\alpha = x_\alpha + \delta x_\alpha = x_\alpha + \underbrace{\epsilon_{\alpha\beta} x^\beta}_{\text{Rotation}} + \underbrace{\delta_\alpha}_{\text{Transl.}}. \quad (6.48)$$

- Wie auch schon bei der Diskussion der Bispinorttransformation S in Abschnitt 5.1.4, führt eine Transformation der Koordinaten zu einer Transformation der Feldgröße,

$$\phi_r(x) \longrightarrow \phi'_r(x') = \phi_r(x) + \frac{1}{2} \epsilon_{\alpha\beta} S_{rs}^{\alpha\beta} \phi_s(x). \quad (6.49)$$

In Abschnitt 5.1.4 hing $\epsilon_{\alpha\beta}$ mit $\Delta\omega_{\alpha\beta}$ und $S_{rs}^{\alpha\beta}$ mit den Matrizen $\sigma^{\alpha\beta}$ zusammen.

- Invarianz von \mathcal{L} bedeutet

$$\mathcal{L}(\phi_r(x), \phi_{r,\alpha}(x)) = \mathcal{L}(\phi'_r(x'), \phi'_{r,\alpha}(x')). \quad (6.50)$$

- Wie sieht nun f^α für Translationen und Rotationen aus?
- Variation bei festem Argument [wie in (6.34)]:

$$\delta\phi_r(x) = \phi'_r(x) - \phi_r(x). \quad (6.51)$$

- Totale Variation inkl. mitvariiertem Argument:

$$\begin{aligned}\delta_{\text{T}}\phi_r(x) &= \phi'_r(x') - \phi_r(x) & (6.52) \\ &= \underbrace{\phi'_r(x') - \phi_r(x')}_{\delta\phi_r(x')} + \underbrace{\phi_r(x') - \phi_r(x)}_{\frac{\partial\phi_r}{\partial x_\beta}\delta x_\beta}.\end{aligned}$$

Nun ist bis auf quadratische Korrekturen in kleinen Größen $\delta\phi_r(x') = \delta\phi_r(x)$, denn

$$\begin{aligned}\delta\phi_r(x') &= \phi'_r(x') - \phi_r(x') \\ &= \phi'_r(x) + \frac{\partial\phi'_r(x)}{\partial x_\beta}\delta x_\beta - \left(\phi_r(x) + \frac{\partial\phi_r(x)}{\partial x_\beta}\delta x_\beta\right) \\ &= \phi'_r(x) - \phi_r(x) \\ &\quad + \frac{\partial(\phi_r(x) + \delta\phi_r(x))}{\partial x_\beta}\delta x_\beta - \frac{\partial\phi_r(x)}{\partial x_\beta}\delta x_\beta \\ &= \phi'_r(x) - \phi_r(x) + O(\delta\phi_r \delta x_\beta) \\ &= \delta\phi_r(x) + O(\delta\phi_r \delta x_\beta).\end{aligned}$$

Also

$$\delta_{\text{T}}\phi_r(x) = \delta\phi_r(x) + \frac{\partial\phi_r}{\partial x_\beta}\delta x_\beta. \quad (6.53)$$

- Mit diesem Rüstzeug sehen wir, dass *Invarianz von \mathcal{L}*

$$\begin{aligned}0 &= \mathcal{L}'(\phi'_r(x'), \phi'_{r,\alpha}(x')) - \mathcal{L}(\phi_r(x), \phi_{r,\alpha}(x)) = \delta_{\text{T}}\mathcal{L} \\ &= \mathcal{L}(\phi'_r(x'), \phi'_{r,\alpha}(x')) - \mathcal{L}(\phi_r(x), \phi_{r,\alpha}(x))\end{aligned} \quad (6.54)$$

bedeutet.²

- Also

$$0 = \delta_{\text{T}}\mathcal{L} = \delta\mathcal{L} + \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial x^\alpha}\delta x^\alpha. \quad (6.55)$$

Mit (6.36),

$$\delta\mathcal{L} = \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi_{r,\alpha}}\delta\phi_r \right),$$

² $\mathcal{L}' = \mathcal{L}(\phi'_r(x'), \phi'_{r,\alpha}(x'))$, denn die skalare Größe \mathcal{L} zu transformieren, heißt, sie durch die gestrichelten Felder und Koordinaten auszudrücken.

folgt mit (6.53)

$$\delta\mathcal{L} = \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \left[\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi_{r,\alpha}} \left(\delta_{\text{T}}\phi_r - \frac{\partial\phi_r}{\partial x_\beta} \delta x_\beta \right) \right] \quad (6.56)$$

und somit

$$\delta_{\text{T}}\mathcal{L} = 0 = \frac{\partial}{\partial x^\alpha} \underbrace{\left[\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi_{r,\alpha}} \left(\delta_{\text{T}}\phi_r - \frac{\partial\phi_r}{\partial x_\beta} \delta x_\beta \right) + \mathcal{L} \delta x^\alpha \right]}_{f^\alpha}. \quad (6.57)$$

- Nun können wir wieder den erhaltenen Strom ablesen, $\partial_\alpha f^\alpha = 0$,

$$f^\alpha = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi_{r,\alpha}} \delta_{\text{T}}\phi_r - \mathcal{T}^{\alpha\beta} \delta x_\beta. \quad (6.58)$$

Hierbei haben wir den *Energie-Impuls-Tensor* eingeführt:

$$\mathcal{T}^{\alpha\beta} = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\phi_{r,\alpha}} \frac{\partial\phi_r}{\partial x_\beta} - \mathcal{L}g^{\alpha\beta}. \quad (6.59)$$

- Für **reine Translationen** gilt in (6.48) $\epsilon_{\alpha\beta} = 0$, also

$$x'_\alpha = x_\alpha + \delta_\alpha \quad \Rightarrow \quad \delta x_\alpha = \delta_\alpha, \quad (6.60)$$

und (6.49) vereinfacht sich zu

$$\phi'_r(x') = \phi_r(x) \quad \Rightarrow \quad \delta_{\text{T}}\phi_r = 0. \quad (6.61)$$

Somit wird (6.58) zu

$$f^\alpha = -\mathcal{T}^{\alpha\beta} \delta_\beta, \quad (6.62)$$

also gilt

$$-\frac{\partial}{\partial x^\alpha} \mathcal{T}^{\alpha\beta} \delta_\beta = 0. \quad (6.63)$$

Da die vier infinitesimalen Verrückungen δ_β unabhängig und beliebig sind, muss

$$\frac{\partial\mathcal{T}^{\alpha\beta}}{\partial x^\alpha} = 0 \quad (6.64)$$

gelten. Dies sind vier Kontinuitätsgleichungen für $\beta = 0, 1, 2, 3$.

- Analog zu den Überlegungen, die zu (6.33) geführt haben, sind die vier

$$\begin{aligned} cP^\beta &= \int d^3r \mathcal{T}^{0\beta} = \int d^3r \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_{r,0}} \frac{\partial \phi_r}{\partial x_\beta} - \mathcal{L} g^{0\beta} \right) \quad (6.65) \\ &= \int d^3r \left(c\pi_r \frac{\partial \phi_r}{\partial x_\beta} - \mathcal{L} g^{0\beta} \right) \end{aligned}$$

Erhaltungsgrößen.

- Die 0-Komponente liefert gerade die HAMILTON-Funktion, also Energieerhaltung:

$$cP^0 = \int d^3r (\pi_r \dot{\phi}_r - \mathcal{L}) = \int d^3r \mathcal{H} = H. \quad (6.66)$$

- Für $\beta = 1, 2, 3 = j$ ist $g^{0j} = 0$, also

$$P^j = \int d^3r \pi_r \frac{\partial \phi_r}{\partial x_j}. \quad (6.67)$$

Dies sind die (räumlichen) *Impulskomponenten des Feldes*.

- Falls also \mathcal{L} invariant unter Translationen ist, haben wir mit (6.64) eine Kontinuitätsgleichung für den Energie-Impulstensor, woraus cP^0 (Energie) und P^j (Impulse) als Erhaltungsgrößen folgen.
- Für **reine Rotationen** haben wir

$$\delta x_\alpha = \epsilon_{\alpha\beta} x^\beta, \quad \epsilon_{\alpha\beta} = -\epsilon_{\beta\alpha} \quad (6.68)$$

und

$$\delta_T \phi_r = \frac{1}{2} \epsilon_{\alpha\beta} S_{rs}^{\alpha\beta} \phi_s. \quad (6.69)$$

Damit folgt (\rightarrow Übung)

$$f^\alpha = \frac{1}{2} \epsilon_{\beta\gamma} \mathcal{M}^{\alpha\beta\gamma}, \quad (6.70)$$

wobei

$$\mathcal{M}^{\alpha\beta\gamma} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \phi_{r,\alpha}} S_{rs}^{\beta\gamma} \phi_s + (x^\beta \mathcal{T}^{\alpha\gamma} - x^\gamma \mathcal{T}^{\alpha\beta}). \quad (6.71)$$

- Da die infinitesimalen Drehungen $\epsilon_{\beta\gamma}$ wieder unabhängig und beliebig sind, muss

$$\partial_\alpha \mathcal{M}^{\alpha\beta\gamma} = 0 \quad (6.72)$$

sein.

- Wegen $\mathcal{M}^{\alpha\beta\gamma} = -\mathcal{M}^{\alpha\gamma\beta}$ gibt es sechs erhaltene Größen

$$cM^{\beta\gamma} = \int d^3r \mathcal{M}^{0\beta\gamma} = \int d^3r [(x^\beta \mathcal{T}^{0\gamma} - x^\gamma \mathcal{T}^{0\beta}) + c\pi_r S_{rs}^{\beta\gamma} \phi_s]. \quad (6.73)$$

- Da \mathcal{T}^{0i}/c die Impulsdichte des Feldes darstellt, erkennen wir im Term $(x^\beta \mathcal{T}^{0\gamma} - x^\gamma \mathcal{T}^{0\beta})$ den *Bahndrehimpuls*.
- Der zweite Term $\sim S_{rx}^{\beta\gamma}$ beschreibt einen *intrinsic Drehimpuls des Feldes* (Spin).
- Der Spin tritt hier als Transformationseigenschaft eines Feldes auf. Wir haben bei dieser Betrachtung nicht von irgendeiner Quantisierung Gebrauch gemacht. Spin hat also *per se* nichts mit Quantentheorie zu tun, sondern entspringt der feldtheoretischen Beschreibung!

6.4 Quantisierung des KLEIN-GORDON-Feldes

- Zur Erinnerung (s. (5.13) und (6.16)):

$$(\square + \mu^2)\phi(x) = 0, \quad \mu = \frac{mc}{\hbar}. \quad (6.74)$$

- Wir hatten bereits beobachtet, dass in nicht-zweitquantisierter Form das Problem nicht-positiv-definiter Wahrscheinlichkeitsdichte auftritt. Dieses Problem wird in zweiter Quantisierung behoben.
- Die reelle KLEIN-GORDON-Gleichung ist eine Gleichung für ein einzelnes reelles Feld $\phi = \phi^*$. Daraus folgt sofort, dass es keinen

intrinsischen Drehimpuls (Spin) haben kann, denn

$$\phi'(x') = \phi(x) + \frac{1}{2}\epsilon_{\alpha\beta}S^{\alpha\beta}\phi(x) = \underbrace{\left(1 + \frac{1}{2}\epsilon_{\alpha\beta}S^{\alpha\beta}\right)}_{\text{Zahl}}\phi(x). \quad (6.75)$$

- Um einen nicht-verschwindenden intrinsischen Drehimpuls zu haben, sind also mindestens zwei Feldkomponenten ϕ_r , $r = 1, 2$ nötig, die durch $S_{rs}^{\alpha\beta}$ miteinander gekoppelt werden können.
- Die KLEIN-GORDON-Gleichung beschreibt also Spin-0-Teilchen (z.B. π -Mesonen, K -Mesonen).
- Zur Erinnerung [s. (6.12), (6.17), (6.20)],

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}(\phi_{,\alpha}\phi^{,\alpha} - \mu^2\phi^2), \quad (6.76)$$

$$\pi = \frac{1}{c^2}\dot{\phi}, \quad (6.77)$$

$$[\phi(\mathbf{r}, t), \dot{\phi}(\mathbf{r}', t)] = i\hbar c^2\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (6.78)$$

und die anderen Kommutatoren alle Null.

- Wir entwickeln nun das Feld $\phi(x)$ in einem vollständigen Satz von Lösungen der KLEIN-GORDON-Gleichung,

$$\phi(x) = \phi_+(x) + \phi_-(x), \quad (6.79)$$

$$\phi_+(x) = \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} b(\mathbf{k}) e^{-ikx}, \quad (6.80)$$

$$\phi_-(x) = \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} b^\dagger(\mathbf{k}) e^{ikx}, \quad (6.81)$$

mit

$$\xi_{\mathbf{k}} = \left(\frac{\hbar c^2}{2V\omega_{\mathbf{k}}}\right)^{1/2}, \quad V = L^3, \quad (6.82)$$

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, n_3), \quad n_{1,2,3} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (6.83)$$

(periodische Randbedingungen, “Box-Quantisierung”).

- Man beachte, dass mit $k^\mu = (\omega/c, \mathbf{k})$ und $x^\mu = (ct, \mathbf{r})$

$$kx := k^\mu x_\mu = k_\mu x^\mu = \omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}. \quad (6.84)$$

- Setzt man $e^{\pm ikx}$ in die KLEIN-GORDON-Gleichung ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{\partial}{\partial x^\mu} + \mu^2 \right) e^{\pm ikx} &= [(\pm ik^\mu)(\pm ik_\mu) + \mu^2] e^{\pm ikx} \quad (6.85) \\ &= [-k_\mu k^\mu + \mu^2] e^{\pm ikx} = 0, \end{aligned}$$

also

$$k^2 := k_\mu k^\mu = \frac{\omega^2}{c^2} - \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = \mu^2. \quad (6.86)$$

Die *Dispersionsrelation* des KLEIN-GORDON-Feldes lautet also

$$\omega_{\mathbf{k}} = \pm c \sqrt{\mu^2 + \mathbf{k}^2}. \quad (6.87)$$

Für die in $\xi_{\mathbf{k}}$ auftretenden $\omega_{\mathbf{k}}$ wählen wir das positive Vorzeichen.

- Vergleich mit Photonen, für die $\omega_{\mathbf{k}} = c|\mathbf{k}|$ gilt, zeigt, dass für $\mu = mc/\hbar \rightarrow 0$ die KLEIN-GORDON-Gleichung die gleiche Dispersionsrelation liefert.
- Wie lauten nun die Vertauschungsrelationen für b und b^\dagger , wenn (6.78) etc. gegeben sind?
- Man kann leicht zeigen, dass für das reelle KLEIN-GORDON-Feld

$$b(\mathbf{k}) = \zeta_{\mathbf{k}} \int d^3r e^{ikx} (i\dot{\phi} + \omega_{\mathbf{k}}\phi), \quad (6.88)$$

$$b^\dagger(\mathbf{k}) = \zeta_{\mathbf{k}} \int d^3r e^{-ikx} (-i\dot{\phi} + \omega_{\mathbf{k}}\phi) \quad (6.89)$$

gilt, wobei

$$\zeta_{\mathbf{k}} = \frac{1}{(2\hbar c^2 V \omega_{\mathbf{k}})^{1/2}}. \quad (6.90)$$

Man beachte die Analogie zur Quantisierung des harmonischen Oszillators, wo (bis auf Vorfaktoren) $\hat{b} = \hat{x} + i\hat{p}$ ist.

- Der Kommutator zwischen $b(\mathbf{k})$ und $b^\dagger(\mathbf{k}')$ kann nun leicht berechnet werden, in dem man die bekannten Kommutatoren zwischen ϕ und $\dot{\phi}$ heranzieht:

$$\begin{aligned}
[b(\mathbf{k}), b^\dagger(\mathbf{k}')] &= \zeta_{\mathbf{k}} \zeta_{\mathbf{k}'} \int d^3r \int d^3r' e^{i(kx - k'x')} \\
&\quad \times [i\dot{\phi}(x) + \omega_{\mathbf{k}}\phi(x), -i\dot{\phi}(x') + \omega_{\mathbf{k}'}\phi(x')] \\
&= \zeta_{\mathbf{k}} \zeta_{\mathbf{k}'} \int d^3r \int d^3r' e^{i(kx - k'x')} \\
&\quad \times \left\{ i\omega_{\mathbf{k}'} \underbrace{[\dot{\phi}(x), \phi(x')]}_{-i\hbar c^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} - i\omega_{\mathbf{k}} \underbrace{[\phi(x), \dot{\phi}(x')]}_{i\hbar c^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \right\} \\
&= \zeta_{\mathbf{k}} \zeta_{\mathbf{k}'} \int d^3r e^{i(k-k')x} \hbar c^2 (\omega_{\mathbf{k}'} + \omega_{\mathbf{k}}) \\
&= \zeta_{\mathbf{k}} \zeta_{\mathbf{k}'} e^{i(\omega_{\mathbf{k}} - \omega_{\mathbf{k}'})t} \underbrace{\int d^3r e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}}}_{V \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}} \hbar c^2 (\omega_{\mathbf{k}'} + \omega_{\mathbf{k}}) \\
&= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'},
\end{aligned}$$

also

$$[b(\mathbf{k}), b^\dagger(\mathbf{k}')] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (6.91)$$

- Beim simplen harmonischen Oszillator gibt es nur eine Mode, und bekanntlich gilt $[\hat{b}, \hat{b}^\dagger] = \hat{1}$. Wir haben es beim quantisierten Feld mit mehreren Moden \mathbf{k} zu tun. Nur Größen, welche die gleiche Mode betreffen, vertauschen u.U. nicht.
- Nicht überraschend gilt außerdem

$$[b(\mathbf{k}), b(\mathbf{k}')] = [b^\dagger(\mathbf{k}), b^\dagger(\mathbf{k}')] = 0. \quad (6.92)$$

- In Kapitel 4.8.2 sind wir für Bosonen auf exakt die gleichen Vertauschungsrelationen gestoßen. Die KLEIN-GORDON-Gleichung beschreibt in der Tat Bosonen.
- Wie in Kapitel 4 können wir nun auch Besetzungszahloperatoren einführen

$$n(\mathbf{k}) = b^\dagger(\mathbf{k})b(\mathbf{k}). \quad (6.93)$$

- Drückt man die in den Übungen behandelte HAMILTON-Funktion des KLEIN-GORDON-Feldes

$$H = \int d^3r \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{c^2} (\dot{\phi})^2 + (\nabla\phi)^2 + \mu^2 \phi^2 \right\} \quad (6.94)$$

und die Impulse

$$P^j = \int d^3r \pi \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{P} = - \int d^3r \frac{1}{c^2} \dot{\phi} \nabla \phi \quad (6.95)$$

mittels (6.80) und (6.81) in b und b^\dagger aus, so findet man

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(b^\dagger(\mathbf{k}) b(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right), \quad (6.96)$$

$$\mathbf{P} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \mathbf{k} \left(b^\dagger(\mathbf{k}) b(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right). \quad (6.97)$$

- Solche Ausdrücke kennen wir schon aus Kapitel 4, als wir Operatoren in Erzeugern und Vernichtern entwickelt haben.
- Anhand dieser Ausdrücke sieht man explizit, dass Energie und Impuls des freien KLEIN-GORDON-Feldes erhalten bleiben (warum?).
- Das Vakuum wird wieder als jener Zustand definiert, für den

$$\forall \mathbf{k} \quad b(\mathbf{k}) |0\rangle = 0 \quad (6.98)$$

gilt.

Damit gilt dann auch wegen (6.80)

$$\forall x \quad \phi_+(x) |0\rangle = 0. \quad (6.99)$$

6.4.1 Normalordnung

- In Abschnitt 4.7.1 ist uns schon die *Normalordnung* begegnet, in der alle Vernichtungsoperatoren rechts von Erzeugungsoperatoren stehen.

- Die Vakuumenergie

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \quad (6.100)$$

ist unendlich. Da nur Energiedifferenzen von Belang sind, führen wir die Normalordnung ein und schreiben z.B.

$$: b(\mathbf{k}_1) b(\mathbf{k}_2) b^\dagger(\mathbf{k}_3) : = b^\dagger(\mathbf{k}_3) b(\mathbf{k}_1) b(\mathbf{k}_2). \quad (6.101)$$

Es stehen also alle Vernichtungsoperatoren rechts von Erzeugungsoperatoren. Die Reihenfolge der Erzeuger und Vernichter untereinander ist bei Bosonen egal.

- Da in ϕ_- nur Erzeuger und in ϕ_+ nur Vernichter stehen, gilt z.B.

$$\begin{aligned} : \phi(x) \phi(y) : &:= : (\phi_+(x) + \phi_-(x)) (\phi_+(y) + \phi_-(y)) : \quad (6.102) \\ &= : \phi_+(x) \phi_+(y) : + : \phi_+(x) \phi_-(y) : + \phi_-(x) \phi_+(y) + \phi_-(x) \phi_-(y) \\ &= \phi_+(x) \phi_+(y) + \phi_-(y) \phi_+(x) + \phi_-(x) \phi_+(y) + \phi_-(x) \phi_-(y). \end{aligned}$$

Im mittleren Schritt haben wir die $::$ -Zeichen weggelassen, wo sowieso schon die Vernichter rechts von den Erzeugern stehen.

- \mathcal{L} und alle Observable werden derart definiert, dass Normalordnung herrscht. Man kann sich auch vorstellen, dass erst quantisiert wird, wenn alle Ausdrücke derart geschrieben sind, dass nach der Quantisierung Normalordnung vorliegt. Man setzt also innerhalb der beiden Normalordnungszeichen $:$ alle Kommutatoren zwischen Erzeugern und Vernichtern Null.
- Normalgeordnete Ausdrücke für Observable haben verschwindende Vakuumerwartungswerte. Z.B. gilt

$$: P^\alpha : = (H/c, \mathbf{P}) = \sum_{\mathbf{k}} \hbar k^\alpha b^\dagger(\mathbf{k}) b(\mathbf{k}), \quad (6.103)$$

denn ausgehend von (6.96), (6.97) gilt

$$: \sum_{\mathbf{k}} \hbar k^\alpha \left(b^\dagger(\mathbf{k}) b(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \right) : = : \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \hbar k^\alpha (b^\dagger(\mathbf{k}) b(\mathbf{k}) + b(\mathbf{k}) b^\dagger(\mathbf{k})) :$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \hbar k^\alpha (b^\dagger(\mathbf{k})b(\mathbf{k}) + : b(\mathbf{k})b^\dagger(\mathbf{k}) :) \\
&= \sum_{\mathbf{k}} \hbar k^\alpha b^\dagger(\mathbf{k})b(\mathbf{k}).
\end{aligned}$$

Der Vakuumerwartungswert ist dann wegen (6.98)

$$\langle 0 | : P^\alpha : | 0 \rangle = \langle 0 | \sum_{\mathbf{k}} \hbar k^\alpha b^\dagger(\mathbf{k}) \underbrace{b(\mathbf{k})}_0 | 0 \rangle = 0. \quad (6.104)$$

6.4.2 Komplexes KLEIN-GORDON-Feld

- Wir benötigen komplexe Felder, um Ladungen zu beschreiben (s. Abschnitt 6.3.1).
- Betrachte das komplexe KLEIN-GORDON-Feld mit (normalgeordneter) LAGRANGE-Dichte

$$\mathcal{L} = : \phi_{,\alpha}^\dagger \phi^\alpha - \mu^2 \phi^\dagger \phi :. \quad (6.105)$$

- Hier sind $\phi^\dagger(x)$ und $\phi(x)$ als unabhängige Felder zu betrachten (vgl. Bemerkung zu komplexen Feldern in Abschnitt 6.1).
- Aus der EULER-LAGRANGE-Gleichung (6.9) folgen die Feldgleichungen (\rightarrow Übung)

$$(\square + \mu^2)\phi(x) = 0, \quad (\square + \mu^2)\phi^\dagger(x) = 0. \quad (6.106)$$

- Die konjugierten Felder lauten

$$\pi(x) = \frac{1}{c^2} \dot{\phi}^\dagger(x), \quad \pi^\dagger(x) = \frac{1}{c^2} \dot{\phi}(x). \quad (6.107)$$

- Die nicht-verschwindenden Kommutatoren sind

$$[\phi(\mathbf{r}, t), \dot{\phi}^\dagger(\mathbf{r}', t)] = i\hbar c^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (6.108)$$

$$[\dot{\phi}^\dagger(\mathbf{r}, t), \phi(\mathbf{r}', t)] = -i\hbar c^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (6.109)$$

Alle anderen (ϕ mit ϕ , ϕ mit ϕ^\dagger , $\dot{\phi}$ mit $\dot{\phi}$, $\dot{\phi}$ mit $\dot{\phi}^\dagger$, ϕ mit $\dot{\phi}$) sind Null.

- Die FOURIER-Entwicklung der Felder lautet nun

$$\begin{aligned}\phi(x) &= \phi_+(x) + \phi_-(x) & (6.110) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} [b(\mathbf{k}) e^{-ikx} + d^\dagger(\mathbf{k}) e^{ikx}]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\phi^\dagger(x) &= \phi_-^\dagger(x) + \phi_+^\dagger(x) & (6.111) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} [b^\dagger(\mathbf{k}) e^{ikx} + d(\mathbf{k}) e^{-ikx}].\end{aligned}$$

Da ϕ und ϕ^\dagger als unabhängig zu betrachten sind, benötigen wir auch zwei “Sorten” FOURIER-Entwicklungskoeffizienten (b und d).

- Damit erhält man die Vertauschungsrelationen

$$[b(\mathbf{k}), b^\dagger(\mathbf{k}')] = [d(\mathbf{k}), d^\dagger(\mathbf{k}')] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \quad (6.112)$$

(alle anderen Null).

- Interpretation: b , b^\dagger , d , d^\dagger sind Vernichter und Erzeuger von “ b - bzw. d -Teilchen”. Die entsprechenden Besetzungszahloperatoren lauten

$$n_b(\mathbf{k}) = b^\dagger(\mathbf{k})b(\mathbf{k}), \quad n_d(\mathbf{k}) = d^\dagger(\mathbf{k})d(\mathbf{k}). \quad (6.113)$$

- Den Hamiltonian kann man damit schreiben als

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} [n_b(\mathbf{k}) + n_d(\mathbf{k})]. \quad (6.114)$$

- Für den Ladungsoperator (6.43) findet man

$$\begin{aligned}Q &= -\frac{iq}{\hbar} \int d^3r : \pi_r \phi_r - \pi_r^\dagger \phi_r^\dagger : \\ &= -\frac{iq}{\hbar c^2} \int d^3r : \dot{\phi}^\dagger(x) \phi(x) - \dot{\phi}(x) \phi^\dagger(x) : & (6.115)\end{aligned}$$

$$= q \sum_{\mathbf{k}} [n_b(\mathbf{k}) - n_d(\mathbf{k})]. \quad (6.116)$$

- Bildet man den Erwartungswert des Ladungsoperators, so “zählt” dieser die Anzahl der b -Teilchen (in einem beliebigen Zustand \mathbf{k}), subtrahiert davon die Anzahl der d -Teilchen (in einem beliebigen Zustand \mathbf{k}) und multipliziert mit der “Elementarladung” q . Offenbar haben b - und d -Teilchen entgegengesetzte, aber betragsmäßig gleiche Ladungen $\pm q$. Man erhält also für einen beliebigen Zustand $|\Psi\rangle$ durch Berechnen von $\langle Q \rangle = \langle \Psi | Q | \Psi \rangle$ den Erwartungswert der Gesamtladung im System.
- Die LAGRANGE-Dichte ist invariant unter der Phasentransformation $\phi' = e^{i\epsilon}\phi$, $\phi^{\dagger'} = e^{-i\epsilon}\phi^{\dagger}$. Die Gesamtladung ist also erhalten.
- Die d -Teilchen werden *Antiteilchen* der b -Teilchen genannt (bzw. umgekehrt).
- Hätten wir in (6.110), (6.111) nur b und b^{\dagger} verwandt, so gäbe es nur eine Teilchensorte, also keine Antiteilchen. Dann bestünde das Problem aus Kapitel 5 weiterhin: es gibt unendlich viele Zustände negativer Energie, die mit Teilchen aufgefüllt werden müssen. Mit Antiteilchen ist hingegen das Vakuum leer, $b|0\rangle = d|0\rangle = 0$, die Operatoren b^{\dagger} , d^{\dagger} erzeugen Teilchen bzw. Antiteilchen, und Antiteilchen müssen nicht als Löcher im “Teilchensee” negativer Energie interpretiert werden.
- Das komplexe KLEIN-GORDON-Feld (mit jeweils einer Komponente ϕ und ϕ^{\dagger}) beschreibt geladene Spin-0-Mesonen (z.B. π^{\pm}).
- Das entsprechende reelle KLEIN-GORDON-Feld (mit einer Komponente ϕ) beschreibt neutrale Spin-0-Mesonen (z.B. π^0).

6.4.3 Kovariante Vertauschungsrelationen

- Da wir bisher die Vertauschungsrelationen für gleiche Zeiten, aber unterschiedliche Orte formuliert haben, ist deren relativistische Kovarianz nicht offensichtlich.
- Betrachte für das reelle KLEIN-GORDON-Feld

$$[\phi(x), \phi(y)]$$

an beliebigen Raumzeitpunkten x^μ, y^μ .

- Da ϕ_+ nur Vernichter und ϕ_- nur Erzeuger enthält, folgt

$$[\phi(x), \phi(y)] = [\phi_+(x), \phi_-(y)] + [\phi_-(x), \phi_+(y)]. \quad (6.117)$$

- Mit den Entwicklungen (6.80), (6.81) folgt

$$\begin{aligned} [\phi_+(x), \phi_-(y)] &= \frac{\hbar c^2}{2V} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} (\omega_{\mathbf{k}}\omega_{\mathbf{k}'})^{-1/2} \underbrace{[b(\mathbf{k}), b^\dagger(\mathbf{k}')]_{\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}}} e^{-i(kx-k'y)} \\ &= \frac{\hbar c^2}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}}^{-1} e^{-ik(x-y)}. \end{aligned}$$

Im letzten Schritt wurde ausgenutzt, dass $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ wegen der Dispersionsrelation auch $k_0 = \omega_{\mathbf{k}}/c = \omega_{\mathbf{k}'}/c = k'_0$ zur Folge hat.

- Mit dem Kontinuumsübergang

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \longrightarrow \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \quad (6.118)$$

folgt

$$[\phi_+(x), \phi_-(y)] = \frac{\hbar c^2}{2(2\pi)^3} \int \frac{d^3k}{\omega_{\mathbf{k}}} e^{-ik(x-y)}. \quad (6.119)$$

- Mit der Definition

$$\Delta_+(x) = -\frac{ic}{2(2\pi)^3} \int \frac{d^3k}{\omega_{\mathbf{k}}} e^{-ikx}, \quad k_0 = k^0 = \omega_{\mathbf{k}}/c \quad (6.120)$$

gilt

$$[\phi_+(x), \phi_-(y)] = i\hbar c \Delta_+(x-y). \quad (6.121)$$

- Analog definieren wir uns die Funktion $\Delta_-(x)$, so dass

$$[\phi_-(x), \phi_+(y)] = i\hbar c \Delta_-(x-y) = -i\hbar c \Delta_+(y-x). \quad (6.122)$$

- Damit folgt

$$[\phi(x), \phi(y)] = i\hbar c \Delta(x - y) \quad (6.123)$$

mit

$$\begin{aligned} \Delta(x) &= \Delta_+(x) + \Delta_-(x) \\ &= -\frac{c}{2(2\pi)^3} \int \frac{d^3k}{\omega_{\mathbf{k}}} (i e^{-ikx} - i e^{ikx}) \\ &= -\frac{c}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3k}{\omega_{\mathbf{k}}} \sin kx. \end{aligned} \quad (6.124)$$

- Man kann sich leicht davon überzeugen, dass Δ , Δ_{\pm} aufgrund der Dispersionsrelation (6.86) die KLEIN-GORDON-Gleichung erfüllen, z.B.

$$(\square_x + \mu^2)\Delta(x - y) = 0. \quad (6.125)$$

- Um die Kovarianz von (6.123) explizit zu sehen, schreiben wir $\Delta(x)$ in der Form

$$\Delta(x) = -\frac{i}{(2\pi)^3} \int d^4k \delta(k^2 - \mu^2) \epsilon(k_0) e^{-ikx}. \quad (6.126)$$

Hierbei ist $d^4k = dk_0 d^3k$, und die Integration über k_0 geht von $-\infty$ bis ∞ . Außerdem wurde

$$\epsilon(k_0) = \frac{k_0}{|k_0|} = \begin{cases} +1 & \text{falls } k_0 > 0 \\ -1 & \text{falls } k_0 < 0 \end{cases} \quad (6.127)$$

eingeführt.

Dass (6.126) und (6.124) tatsächlich äquivalent sind, kann man wie folgt sehen:

$$\begin{aligned} \delta(k^2 - \mu^2) &= \delta(k_0^2 - \mathbf{k}^2 - \mu^2) = \delta\left(\underbrace{k_0^2 - \frac{\omega_{\mathbf{k}}^2}{c^2}}_{g(k_0)}\right) \\ &= \sum_{k_{0i}} \delta(k_0 - k_{0i}) \frac{1}{|g'(k_{0i})|} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2k_0} \Big|_{k_0=\omega_{\mathbf{k}}/c} \left\{ \delta \left(k_0 + \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{c} \right) + \delta \left(k_0 - \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{c} \right) \right\} \\
&= \frac{c}{2\omega_{\mathbf{k}}} \left\{ \delta \left(k_0 + \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{c} \right) + \delta \left(k_0 - \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{c} \right) \right\}
\end{aligned}$$

(k_{0i} seien die Nullstellen von $g(k_0)$). Setzt man dies in (6.126) ein, folgt in der Tat (6.124) ($\epsilon(k_0)$ sorgt für das richtige Vorzeichen).

- Die Invarianz von (6.126) ist offensichtlich, denn es treten nur unter eigentlichen LORENTZ-Transformationen invariante Größen auf.
- $\epsilon(k_0)$ ist invariant, da eigentliche LORENTZ-Transformationen Vergangenheit und Zukunft nicht vertauschen.
- Wir testen nun, ob die neue Vertauschungsrelation (6.123) die “alten” Vertauschungsrelationen (für gleiche Zeiten) reproduzieren. Z.B. muss gelten

$$[\phi(\mathbf{r}, t), \phi(\mathbf{r}', t)] = 0.$$

Andererseits ist

$$[\phi(\mathbf{r}, t), \phi(\mathbf{r}', t)] = i\hbar c \Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \underbrace{0}_{t-t'}).$$

In der Tat ist mit (6.124)

$$\begin{aligned}
\Delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}', 0) &= -\frac{c}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3k}{\omega_{\mathbf{k}}} \sin[0 - \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \\
&= \frac{c}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk \frac{k^2}{\omega_{\mathbf{k}}} \int_{-1}^1 du \sin(k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|u) \\
&= 0.
\end{aligned}$$

Hierbei haben wir ausgenutzt, dass $\omega_{\mathbf{k}}$ nur von $k = |\mathbf{k}|$ abhängt.

- Man beachte, dass für gleichen Zeiten

$$(x - y)_\mu (x - y)^\mu = -(\mathbf{x} - \mathbf{y})^2 < 0, \quad (6.128)$$

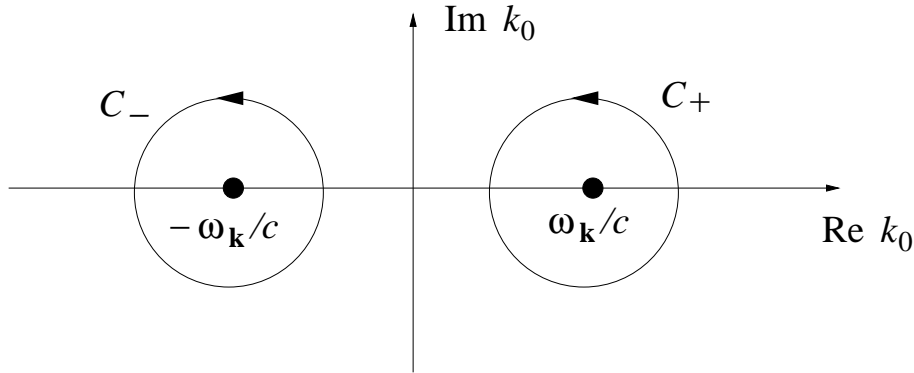
also ein *raumartiger Abstand* vorliegt.

Messungen der Felder an raumartig getrennten Punkten dürfen nicht voneinander abhängen, sei der Abstand noch so klein (*Mikrokausalität*).

- Man kann zeigen (\rightarrow Übung), dass aus (6.123) auch (6.78) folgt.
- Man kann $\Delta_{\pm}(x)$ auch als Linienintegral

$$\Delta_{\pm}(x) = -\frac{1}{(2\pi)^4} \int_{C_{\pm}} \frac{d^4k e^{-ikx}}{k^2 - \mu^2} \quad (6.129)$$

in der komplexen k_0 -Ebene mit den in der Abbildung dargestellten Integrationswegen darstellen.



Beweis. Da

$$\Delta_{\pm}(x) = -\frac{1}{(2\pi)^4} \int_{C_{\pm}} \frac{dk_0 d^3k e^{-ik_0x^0} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{k_0^2 \underbrace{-\mathbf{k}^2 - \mu^2}_{-\omega_{\mathbf{k}}^2/c^2}}, \quad (6.130)$$

betrachten wir

$$\begin{aligned} \int_{C_{\pm}} \frac{dk_0 e^{-ik_0x^0}}{k_0^2 - \omega_{\mathbf{k}}^2/c^2} &= \int_{C_{\pm}} \frac{dk_0 e^{-ik_0x^0}}{\underbrace{(k_0 + \omega_{\mathbf{k}}/c)}_{\text{zu } C_-} \underbrace{(k_0 - \omega_{\mathbf{k}}/c)}_{\text{zu } C_+}} \\ &= 2\pi i \text{Res}_{\pm} \\ &= \pm 2\pi i e^{\mp i\omega_{\mathbf{k}}x^0/c} \frac{1}{2\omega_{\mathbf{k}}/c}. \end{aligned}$$

Damit wird (6.130) zu

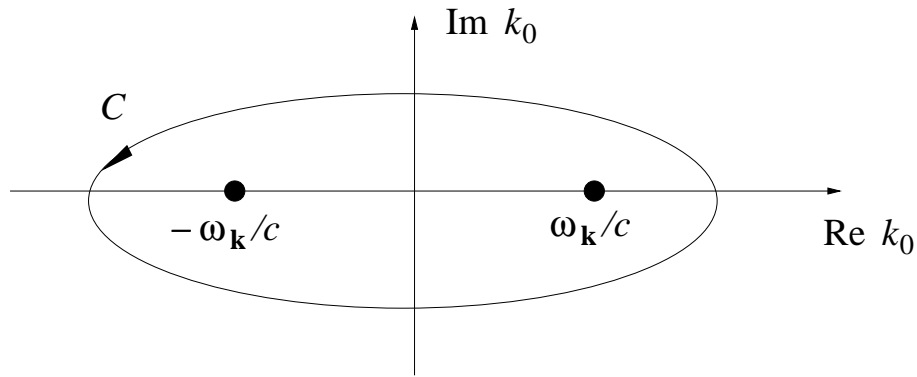
$$\Delta_{\pm}(x) = \mp \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{ic}{2} \int \frac{d^3k}{\omega_{\mathbf{k}}} e^{\mp ikx},$$

wie behauptet.

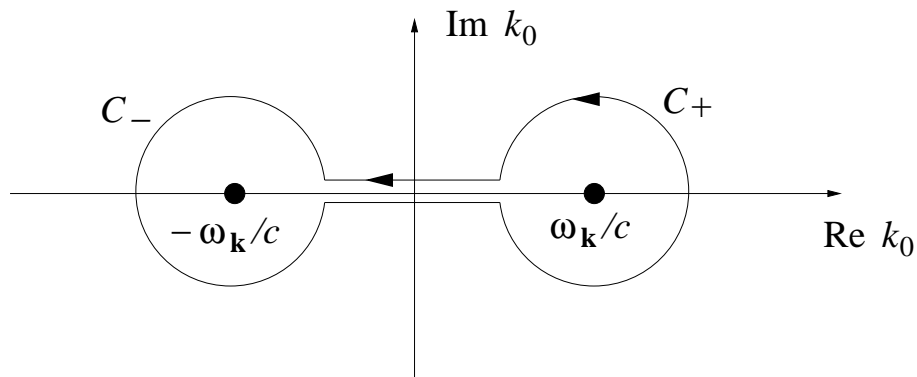
- Man erhält $\Delta = \Delta_+ + \Delta_-$, indem man für

$$\Delta(x) = -\frac{1}{(2\pi)^4} \int_C \frac{d^4k}{k^2 - \mu^2} e^{-ikx} \quad (6.131)$$

den Integrationsweg C gemäß



wählt, denn dieser Weg lässt sich deformieren zu



6.4.4 Mesonen-Propagator

- Wir haben laut (6.121)

$$i\hbar c \Delta_+(x - x') = [\phi_+(x), \phi_-(x')] \quad (6.132)$$

und bilden dafür den Vakuumerwartungswert

$$i\hbar c\Delta_+(x-x') = \langle 0 | [\phi_+(x), \phi_-(x')] | 0 \rangle = \langle 0 | \phi_+(x)\phi_-(x') | 0 \rangle .$$

Der letzte Schritt gilt wegen $\phi_+(x) | 0 \rangle = 0$, da nur Vernichter in ϕ_+ stehen.

Da ϕ_- , wenn es nach links auf $\langle 0 |$ wirkt, auch Null liefert, gilt auch

$$i\hbar c\Delta_+(x-x') = \langle 0 | \phi(x)\phi(x') | 0 \rangle = -i\hbar c\Delta_-(x'-x). \quad (6.133)$$

- Wir definieren nun das *zeitgeordnete Produkt* (T-Produkt)

$$T\{\phi(x)\phi(x')\} = \begin{cases} \phi(x)\phi(x') & \text{falls } t > t' \\ \phi(x')\phi(x) & \text{falls } t' > t \end{cases} . \quad (6.134)$$

Die Zeit läuft also in diesen Ausdrücken aus Produkten von Feldgrößen von rechts nach links. Man beachte, dass eigentliche LORENTZ-Transformationen die Reihenfolge von Zeiten nicht ändern.

Mit der Stufenfunktion lässt sich $T\{\phi(x)\phi(x')\}$ offenbar schreiben als

$$T\{\phi(x)\phi(x')\} = \Theta(t-t') \phi(x)\phi(x') + \Theta(t'-t) \phi(x')\phi(x). \quad (6.135)$$

- Definition des FEYNMAN-Propagators (FEYNMANsche Δ -Funktion):

$$i\hbar c\Delta_F(x-x') = \langle 0 | T\{\phi(x)\phi(x')\} | 0 \rangle . \quad (6.136)$$

- Mit (6.135) folgt

$$\begin{aligned} i\hbar c\Delta_F(x-x') &= \Theta(t-t') \langle 0 | \phi(x)\phi(x') | 0 \rangle + \Theta(t'-t) \langle 0 | \phi(x')\phi(x) | 0 \rangle \\ &= \Theta(t-t') \underbrace{\langle 0 | \phi_+(x)\phi_-(x') | 0 \rangle}_{i\hbar c\Delta_+(x-x')} \\ &\quad + \Theta(t'-t) \underbrace{\langle 0 | \phi_+(x')\phi_-(x) | 0 \rangle}_{i\hbar c\Delta_+(x'-x) = -i\hbar c\Delta_-(x-x')} \\ &= i\hbar c[\Theta(t-t')\Delta_+(x-x') - \Theta(t'-t)\Delta_-(x-x')] \quad (6.137) \end{aligned}$$

oder auch (mit $t - t' \rightarrow t$, $x - x' \rightarrow x$)

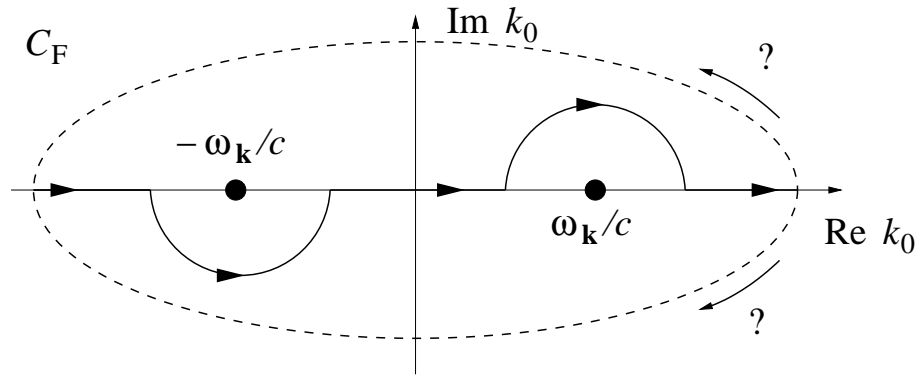
$$\Delta_{\text{F}}(x) = \pm \Delta_{\pm}(x) \quad (6.138)$$

mit dem oberen Vorzeichen falls $t > 0$ und dem unteren falls $t < 0$.

- Als Kontourintegral lässt sich Δ_{F} in folgender Form schreiben:

$$\Delta_{\text{F}}(x) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int_{C_{\text{F}}} \frac{d^4 k e^{-ikx}}{k^2 - \mu^2}. \quad (6.139)$$

Dabei ist der Integrationspfad folgender:



Man muss sich überlegen, ob der Pfad C_{F} in der oberen Halbebene oder der unteren zu schließen ist.

Für $x^0 = t > 0$ muss wegen des auftretenden Terms $e^{-ik_0 ct} = e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t}$ der Integrationsweg in der unteren Halbebene $\text{Im } k_0 < 0$ geschlossen werden, damit $e^{-i(-i|k_0|)ct} \rightarrow 0$. Diesen Weg C_{F} kann man dann zu einem “Kringel” um $\omega_{\mathbf{k}}/c$ verformen, allerdings hat C_{F} gerade die entgegengesetzte Orientierung wie C_{+} . Dies liegt daran, dass sich (6.129) und (6.139) in einem Vorzeichen (vor dem Integral) unterscheiden.

Analog findet man für $x^0 = t < 0$, dass $\Delta_{\text{F}}(x) = -\Delta_{-}(x)$ und der Integrationsweg in der oberen Halbebene zu schließen ist.

- Alternativ kann man die Pole in der komplexen k_0 -Ebene infinitesimal verrücken,

$$\mp \omega_{\mathbf{k}}/c \longrightarrow \mp \omega_{\mathbf{k}}/c \pm i\eta, \quad (6.140)$$

und die Integration entlang der reellen k_0 -Achse ausführen.

- Für das komplexe KLEIN-GORDON-Feld findet man anstatt (6.136)

$$\langle 0 | \mathbb{T} \{ \phi(x) \phi^\dagger(x') \} | 0 \rangle = i\hbar c \Delta_F(x - x') \quad (6.141)$$

mit dem gleichen Δ_F wie in (6.139).

Interpretation des FEYNMAN-Propagators

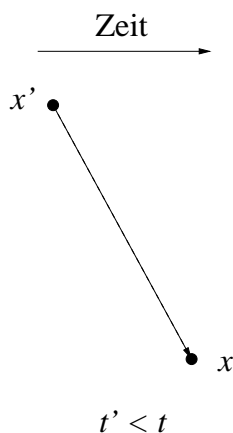
- Beispielsweise ist für $t > t'$

$$\mathbb{T} \{ \phi(x) \phi(x') \} = \phi(x) \phi(x')$$

und

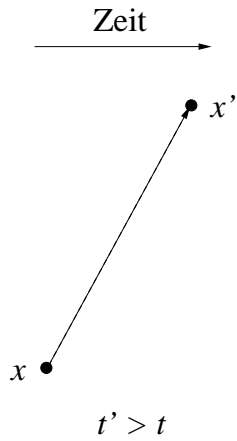
$$\langle 0 | \phi(x) \phi(x') | 0 \rangle = \langle 0 | \phi_+(x) \phi_-(x') | 0 \rangle.$$

Da in ϕ_- Erzeuger stehen, wird also am Raumzeitpunkt x' ein Meson erzeugt. Bei x wird das Meson wieder vernichtet.



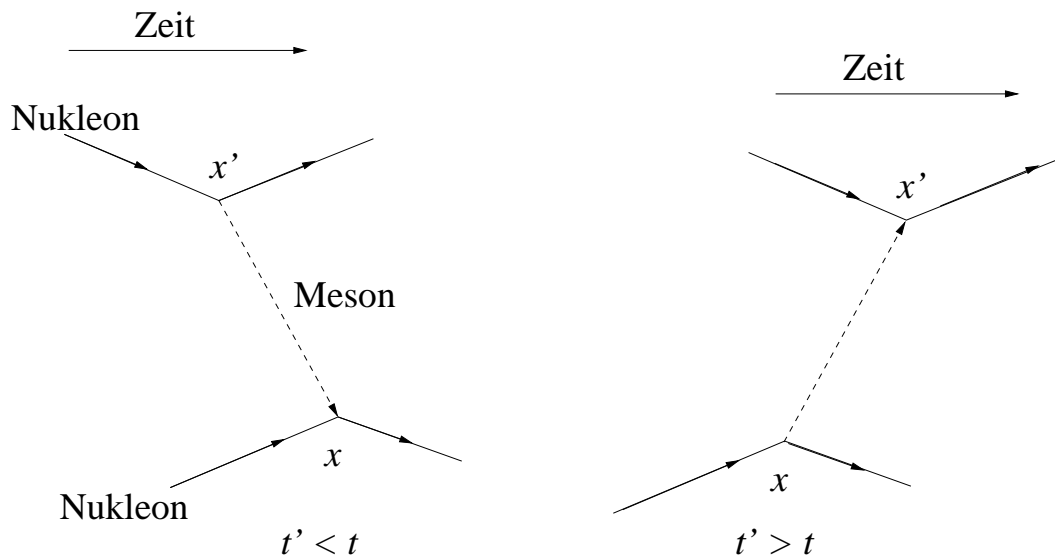
- Für $t' > t$ haben wir

$$\langle 0 | \phi_+(x') \phi_-(x) | 0 \rangle.$$

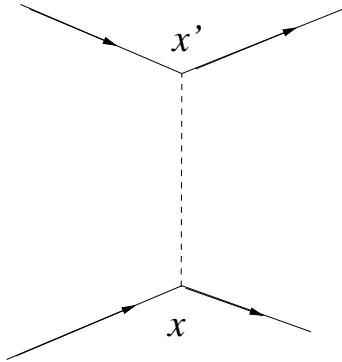


Hier wird ein Meson bei x erzeugt und bei x' vernichtet.

- Mesonen treten als “Austauschteilchen” bei der Wechselwirkung von Nukleonen auf.



- Da in Berechnungen von Observablen sowieso immer Integrationen über x und x' ausgeführt werden, braucht man die Zeitordnung in den graphischen Darstellungen nicht zu beachten.



6.5 Quantisierung des DIRAC-Feldes

- Wir haben gesehen, dass die *kanonische Quantisierung von Feldern*³ zu den bereits aus Kapitel 4 bekannten Vertauschungsrelationen für die Erzeuger und Vernichter von Bosonen führen.
- Eine entsprechende Feldtheorie für Fermionen folgt, wenn man die Vertauschungsrelationen durch Antivertauschungsrelationen ersetzt.
- Wir wissen bereits aus Kapitel 4, dass dies “automatisch” zum PAULI-Verbot führt.
- Die Interpretationsmöglichkeit von b^\dagger und b als Erzeuger und Vernichter folgt alleine aus den Vertauschungsrelationen zwischen b^\dagger und b . Aus ihnen folgt nämlich (mit n als Besetzungszahloperator)

$$[n_r, b_s] = -\delta_{rs}b_s, \quad [n_r, b_s^\dagger] = \delta_{rs}b_s^\dagger, \quad (6.142)$$

woraus man folgert, dass $b|n\rangle$ ebenfalls Eigenvektor von n ist, allerdings zum Eigenwert $n - 1$ [s. Diskussion vor (6.47)].

- Der Vakuumzustand wurde dadurch definiert, dass

$$\forall r \quad b_r |0\rangle = 0. \quad (6.143)$$

³D.h. Feld und konjugiertes Feld werden Kommutatorrelationen unterworfen, in Analogie zur “ersten Quantisierung”, wo POISSON-Klammern zu Kommutatoren werden.

- Man kann sich leicht davon überzeugen, dass mit dem Antikommutator

$$[A, B]_+ = AB + BA \quad (6.144)$$

und

$$[a_r, a_s^\dagger]_+ = \delta_{rs}, \quad [a_r, a_s]_+ = [a_r^\dagger, a_s^\dagger]_+ = 0 \quad (6.145)$$

ebenfalls (6.142),

$$[n_r, a_s] = -\delta_{rs}a_s, \quad [n_r, a_s^\dagger] = \delta_{rs}a_s^\dagger \quad (6.146)$$

gilt, also a und a^\dagger als Vernichter und Erzeuger von Fermionen interpretierbar sind.

- Wie schon aus Kapitel 4 bekannt, folgt nun aus (6.145) sofort

$$(a_r^\dagger)^2 = 0, \quad (a_r)^2 = 0. \quad (6.147)$$

Dies ist eine Manifestation des PAULI-Verbotes, denn es können nicht zwei Fermionen im gleichen Zustand r erzeugt (und daher auch nicht vernichtet) werden.

- Eine weitere Manifestation des PAULI-Verbotes ist, dass die Eigenwerte des Besetzungszahloperators lediglich 0 oder 1 sein können, denn

$$n_r^2 = a_r^\dagger a_r a_r^\dagger a_r = a_r^\dagger (1 - a_r^\dagger a_r) a_r = a_r^\dagger a_r = n_r, \quad (6.148)$$

also

$$0 = n_r^2 - n_r = n_r(n_r - 1). \quad (6.149)$$

- Hier nochmal die freie DIRAC-Gleichung:

$$(i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu - mc)\psi(x) = 0, \quad (6.150)$$

$$[\gamma^\mu, \gamma^\nu]_+ = 2g^{\mu\nu}, \quad \gamma^{\mu\dagger} = \gamma^0\gamma^\mu\gamma^0. \quad (6.151)$$

- Die LAGRANGE-Dichte des freien DIRAC-Feldes lautet (\rightarrow Übung)

$$\mathcal{L} = c\bar{\psi}(x)(i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu - mc)\psi(x), \quad (6.152)$$

mit

$$\bar{\psi}(x) = \psi^\dagger(x)\gamma^0. \quad (6.153)$$

- $\bar{\psi}(x)$ (bzw. $\psi^\dagger(x)$) ist wieder als unabhängiges Feld zu behandeln, da $\psi(x)$ komplex ist.
- Wir hatten in Abschnitt 5.1.5 die freien Lösungen $w_r(\mathbf{p})$, $r = 1, 2, 3, 4$ betrachtet. Wir benennen diese jetzt um:

$$w_1(\mathbf{p}) = u_1(\mathbf{p}), \quad w_2(\mathbf{p}) = u_2(\mathbf{p}), \quad w_3(\mathbf{p}) = v_1(\mathbf{p}), \quad w_4(\mathbf{p}) = v_2(\mathbf{p}). \quad (6.154)$$

- Damit wird (5.164),

$$(\not{p} - \epsilon_{r'} mc) w_{r'}(\mathbf{p}) = 0, \quad r' = 1, 2, 3, 4,$$

mit $\epsilon_{r'} = +1$ für $r' = 1, 2$ und $\epsilon_{r'} = -1$ für $r' = 3, 4$, zu

$$(\not{p} - mc)u_r(\mathbf{p}) = 0, \quad (\not{p} + mc)v_r(\mathbf{p}) = 0, \quad r = 1, 2. \quad (6.155)$$

- Mit (5.161) folgt

$$u_r^\dagger(\mathbf{p})u_s(\mathbf{p}) = v_r^\dagger(\mathbf{p})v_s(\mathbf{p}) = \frac{E}{mc^2}\delta_{rs}, \quad (6.156)$$

wobei

$$E = E_{\mathbf{p}} = \sqrt{\mathbf{p}^2 c^2 + m^2 c^4}. \quad (6.157)$$

- Wir gehen wie beim KLEIN-GORDON-Feld vor und FOURIER-entwickeln nach freien Lösungen:

$$\psi(x) = \psi_+(x) + \psi_-(x) \quad (6.158)$$

$$= \sum_{r\mathbf{p}} \left(\frac{mc^2}{VE_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} [c_r(\mathbf{p})u_r(\mathbf{p}) e^{-ipx/\hbar} + d_r^\dagger(\mathbf{p})v_r(\mathbf{p}) e^{ipx/\hbar}],$$

$$\bar{\psi}(x) = \bar{\psi}_-(x) + \bar{\psi}_+(x) \quad (6.159)$$

$$= \sum_{r\mathbf{p}} \left(\frac{mc^2}{VE_{\mathbf{p}}} \right)^{1/2} [c_r^\dagger(\mathbf{p})\bar{u}_r(\mathbf{p}) e^{ipx/\hbar} + d_r(\mathbf{p})\bar{v}_r(\mathbf{p}) e^{-ipx/\hbar}].$$

- Nun folgt die eigentliche zweite Quantisierung, indem wir die Entwicklungskoeffizienten c , c^\dagger , d , d^\dagger Antikommutatorrelationen unterwerfen:

$$[c_r(\mathbf{p}), c_s^\dagger(\mathbf{p}')]_+ = [d_r(\mathbf{p}), d_s^\dagger(\mathbf{p}')]_+ = \delta_{rs} \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} \quad (6.160)$$

(alle anderen verschwinden).⁴

- Wie bei der komplexen KLEIN-GORDON-Gleichung interpretieren wir nun unsere formalen Ergebnisse mithilfe von zwei Teilchensorten (“ c - und d -Teilchen”) mit Besetzungszahloperatoren

$$n_r(\mathbf{p}) = c_r^\dagger(\mathbf{p})c_r(\mathbf{p}), \quad \bar{n}_r(\mathbf{p}) = d_r^\dagger(\mathbf{p})d_r(\mathbf{p}). \quad (6.161)$$

- Das Vakuum ist nun dadurch ausgezeichnet, dass

$$\forall \mathbf{p}, r \quad c_r(\mathbf{p}) |0\rangle = d_r(\mathbf{p}) |0\rangle = 0, \quad (6.162)$$

$$\forall x \quad \psi_+(x) |0\rangle = \bar{\psi}_+(x) |0\rangle = 0. \quad (6.163)$$

- Für Bosonen hatten wir in Abschnitt 6.4.1 die Normalordnung eingeführt, bei der die Kommutatoren zwischen Erzeugern und Vernichtern Null gesetzt werden und alle Vernichter rechts von den Erzeugern stehen. Für Fermionen werden entsprechend die Antikommutatoren Null gesetzt und wiederum werden alle Vernichter rechts von den Erzeugern geschrieben. Im Gegensatz zu Bosonen treten hier also nun Vorzeichenwechsel beim “Vorbeiziehen” von Erzeugern an Vernichtern auf.
- Beispiel:

$$\begin{aligned} : \psi_r \psi_s : &= : (\psi_{r+} + \psi_{r-})(\psi_{s+} + \psi_{s-}) : & (6.164) \\ &= : \psi_{r+} \psi_{s+} + \psi_{r+} \psi_{s-} + \psi_{r-} \psi_{s+} + \psi_{r-} \psi_{s-} : \\ &= \psi_{r+} \psi_{s+} - \psi_{s-} \psi_{r+} + \psi_{r-} \psi_{s+} + \psi_{r-} \psi_{s-} \end{aligned}$$

⁴Wir quantisieren hier direkt über die Antikommutatorrelationen der FOURIER-Koeffizienten. Wir könnten auch, wie bei der KLEIN-GORDON-Gleichung, erst Felder und konjugierte Felder Antikommutatorrelationen unterwerfen.

- Vorsicht ist geboten bei Ausdrücken wie z.B. dem folgenden mit einer 4×4 -Matrix O ,

$$\begin{aligned}
:\bar{\psi}O\psi: &= :\bar{\psi}_r O_{rs} \psi_s: \\
&= :\bar{\psi}_{r+} O_{rs} \psi_{s+} + \bar{\psi}_{r+} O_{rs} \psi_{s-} + \bar{\psi}_{r-} O_{rs} \psi_{s+} + \bar{\psi}_{r-} O_{rs} \psi_{s-}: \\
&= \bar{\psi}_{r+} O_{rs} \psi_{s+} - \psi_{s-} O_{rs} \bar{\psi}_{r+} + \bar{\psi}_{r-} O_{rs} \psi_{s+} + \bar{\psi}_{r-} O_{rs} \psi_{s-} \\
&= \bar{\psi}_+ O \psi_+ - \psi_- O^\dagger \bar{\psi}_+ + \bar{\psi}_- O \psi_+ + \bar{\psi}_- O \psi_-. \quad (6.165)
\end{aligned}$$

- Setzt man in die aus dem NOETHER-Theorem folgenden Konstanten der Bewegung, z.B.

$$H = \int d^3r : \bar{\psi}(x) [-i\hbar c \gamma^j \partial_j + mc^2] \psi(x) :, \quad (6.166)$$

die Entwicklungen (6.158) und (6.159) ein, so findet man (\rightarrow Übung)

$$H = \sum_{r\mathbf{p}} E_{\mathbf{p}} [n_r(\mathbf{p}) + \bar{n}_r(\mathbf{p})], \quad (6.167)$$

$$\mathbf{P} = \sum_{r\mathbf{p}} \mathbf{p} [n_r(\mathbf{p}) + \bar{n}_r(\mathbf{p})], \quad (6.168)$$

$$Q = -e \sum_{r\mathbf{p}} [n_r(\mathbf{p}) - \bar{n}_r(\mathbf{p})], \quad (6.169)$$

was, analog zum KLEIN-GORDON-Feld, wiederum die Interpretation mithilfe von Teilchen (Elektronen, Ladung $-e < 0$) und Antiteilchen (Positronen, Ladung $e > 0$) ermöglicht.

- Mit (6.160) folgt außerdem (\rightarrow Übung)

$$[\psi_r(x), \psi_s(y)]_+ = [\bar{\psi}_r(x), \bar{\psi}_s(y)]_+ = 0 \quad (6.170)$$

und

$$[\psi_{r\pm}(x), \bar{\psi}_{s\mp}(y)]_+ = i \left(i\gamma^\mu \partial_\mu + \frac{mc}{\hbar} \right)_{rs} \Delta_\pm(x-y). \quad (6.171)$$

Hierbei ist Δ_\pm bereits von der KLEIN-GORDON-Gleichung her bekannt [s. (6.129)],

$$\Delta_\pm(x) = -\frac{1}{(2\pi)^4} \int_{C_\pm} \frac{d^4k e^{-ikx}}{k^2 - \mu^2}, \quad \mu = \frac{mc}{\hbar}.$$

- Wir unterdrücken die die 4×4 -Matrix betreffenden Indizes r, s und schreiben kurzerhand

$$[\psi_{\pm}(x), \bar{\psi}_{\mp}(y)]_+ = iS_{\pm}(x - y) \quad (6.172)$$

mit

$$S_{\pm}(x) = \underbrace{\left(i\gamma^{\mu} \partial_{\mu} + \frac{mc}{\hbar} \right)}_{\substack{4 \times 4\text{-Matrix} \\ \text{mit Ableitungen darin}}} \underbrace{\Delta_{\pm}(x)}_{\substack{\text{komplexe} \\ \text{Funktion}}}. \quad (6.173)$$

- Mit (6.131) gehen wir weiter analog wie beim KLEIN-GORDON-Feld vor und führen

$$S(x) = S_+(x) + S_-(x) = \left(i\gamma^{\mu} \partial_{\mu} + \frac{mc}{\hbar} \right) \Delta(x) \quad (6.174)$$

ein.

- In $p = \hbar k$ geschrieben erhalten wir für $\Delta_{\pm}(x)$

$$\Delta_{\pm}(x) = -\frac{\hbar^2}{(2\pi\hbar)^4} \int_{C_{\pm}} \frac{d^4p e^{-ipx/\hbar}}{p^2 - m^2c^2}, \quad (6.175)$$

also folgt

$$S_{\pm}(x) = -\frac{\hbar}{(2\pi\hbar)^4} \int_{C_{\pm}} d^4p e^{-ipx/\hbar} \frac{\not{p} + mc}{p^2 - m^2c^2}. \quad (6.176)$$

- Wie bei der KLEIN-GORDON-Gleichung auch (jetzt eben durch p statt k ausgedrückt), liegen die Pole wegen

$$0 \stackrel{!}{=} p^2 - m^2c^2 = p_0^2 - \mathbf{p}^2 - m^2c^2 = p_0^2 - \frac{E_{\mathbf{p}}^2}{c^2} \quad (6.177)$$

bei

$$p_0 = \pm \frac{E_{\mathbf{p}}}{c}. \quad (6.178)$$

6.5.1 Fermionen-Propagator

- In Analogie zu (6.141) führen wir den *Fermionen-Propagator* ein (Indizes r, s wieder unterdrückt),

$$\langle 0 | \underbrace{\text{T}\{\psi(x)\bar{\psi}(x')\}}_{4 \times 4\text{-Matrix}} | 0 \rangle .$$

- Wie bei der Normalordnung wurden auch beim Umordnen gemäß der Zeitordnung im bosonischen Fall alle Kommutatoren Null gesetzt. Genauso werden bei Fermionen die Antikommutatoren Null gesetzt. Es gibt also ein Vorzeichenwechsel beim Umordnen gemäß der zeitlichen Abfolge,

$$\text{T}\{\psi(x)\bar{\psi}(x')\} = \begin{cases} \psi(x)\bar{\psi}(x') & \text{falls } t > t' \\ -\bar{\psi}(x')\psi(x) & \text{falls } t' > t \end{cases} . \quad (6.179)$$

- Da

$$\begin{aligned} \langle 0 | \psi(x)\bar{\psi}(x') | 0 \rangle &= \langle 0 | \psi_+(x)\bar{\psi}_-(x') | 0 \rangle = \langle 0 | [\psi_+(x), \bar{\psi}_-(x')]_+ | 0 \rangle \\ &= iS_+(x - x') \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \langle 0 | \bar{\psi}(x')\psi(x) | 0 \rangle &= \langle 0 | \bar{\psi}_+(x')\psi_-(x) | 0 \rangle = \langle 0 | [\psi_-(x), \bar{\psi}_+(x')]_+ | 0 \rangle \\ &= iS_-(x - x'), \end{aligned}$$

können wir

$$\langle 0 | \text{T}\{\psi(x)\bar{\psi}(x')\} | 0 \rangle = iS_F(x - x') \quad (6.180)$$

schreiben, wobei

$$S_F(x) = \Theta(t)S_+(x) - \Theta(-t)S_-(x) = \left(i\gamma^\mu \partial_\mu + \frac{mc}{\hbar} \right) \Delta_F(x). \quad (6.181)$$

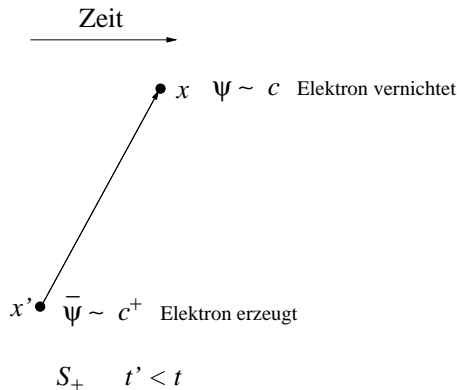
- Ein Integralausdruck für $S_F(x)$ lautet

$$S_F(x) = \frac{\hbar}{(2\pi\hbar)^4} \int_{C_F} d^4p e^{-ipx/\hbar} \frac{\not{p} + mc}{p^2 - m^2c^2}$$

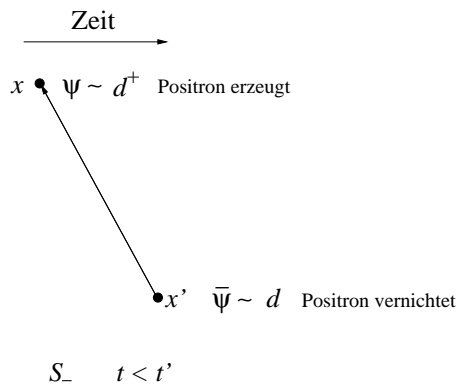
$$\begin{aligned}
&= \frac{\hbar}{(2\pi\hbar)^4} \int_{C_F} d^4p e^{-ipx/\hbar} \frac{\not{p} + mc}{\underbrace{p_0^2 - \mathbf{p}^2 - m^2c^2}_{p_0^2 - (E_{\mathbf{p}}/c)^2}} \\
&= \frac{\hbar}{(2\pi\hbar)^4} \int_{C_F} d^4p e^{-ipx/\hbar} \frac{\not{p} + mc}{\left(p_0 - \frac{E_{\mathbf{p}}}{c}\right) \left(p_0 + \frac{E_{\mathbf{p}}}{c}\right)} \\
&= \frac{\hbar}{(2\pi\hbar)^4} \int d^4p e^{-ipx/\hbar} \frac{\not{p} + mc}{\left[p_0 - \left(\frac{E_{\mathbf{p}}}{c} - i\eta\right)\right] \left[p_0 + \left(\frac{E_{\mathbf{p}}}{c} - i\eta\right)\right]} \\
&= \frac{\hbar}{(2\pi\hbar)^4} \int d^4p e^{-ipx/\hbar} \frac{\not{p} + mc}{p^2 - m^2c^2 + i\epsilon} \tag{6.182}
\end{aligned}$$

mit einem infinitesimalen $\epsilon = 2\eta E_{\mathbf{p}}/c$ [vgl. (6.140)]. Hier wurden die Pole um $\pm i\eta$ in die komplexe p_0 -Ebene verrückt, um die p_0 -Integration entlang der reellen Achse von $-\infty$ bis $+\infty$ ausführen zu können. Am Ende wird der Grenzübergang $\eta \rightarrow 0$ bzw. $\epsilon \rightarrow 0$ gemacht.

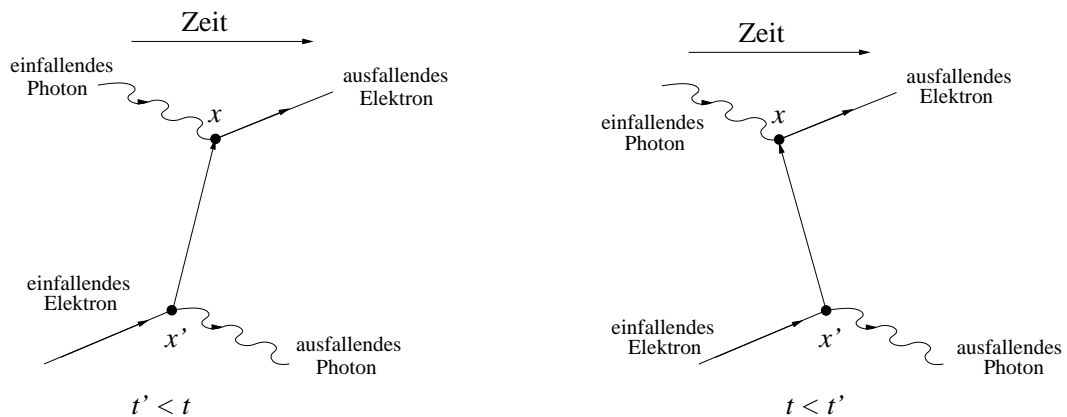
- Alle Ausdrücke sind explizit relativistisch kovariant aufgeschrieben und gelten daher in jedem Inertialsystem.
- Graphische Darstellung für S_+ :



- Graphische Darstellung für S_- :

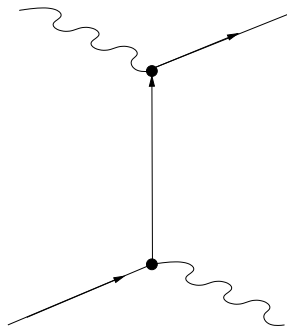


- Der Pfeil an der “Fermionen-Linie” zeigt von $\bar{\psi}$ nach ψ , also für Elektronen in Zeitrichtung, für Positronen (Antiteilchen) entgegen.
- Beispiel: COMPTON-Streuung mit Elektronen:

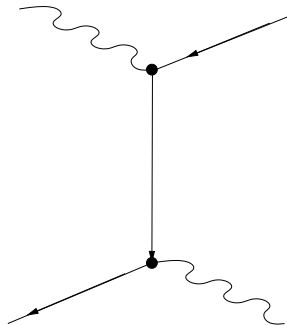


- Liest man das linke Bild in Zeitrichtung, so fallen ein Elektron und ein Photon ein, das Elektron emittiert ein anderes Photon und wechselwirkt dann mit dem einfallenden Photon.
- Man beachte: in beiden Fällen kann man durchgängig den Pfeilen an der Elektronenlinie folgen.
- Im rechten Bild wird bei x ein Elektron-Positron-Paar erzeugt. Das Positron vernichtet sich anschließend bei x' mit dem einfallenden Elektron zum auslaufenden Photon.

- Beide Diagramme sind *topologisch äquivalent*, d.h. sie können durch Verschieben der *Vertices* ineinander überführt werden. x und x' werden bei der Berechnung von Observablen ohnehin ausintegriert.
- Die Pfeile an den Photonen sind unnötig, da es keine Antiphotonen gibt.⁵ Daher reicht ein Diagramm aus, um COMPTON-Streuung an Elektronen zu charakterisieren:



- COMPTON-Streuung mit Positronen wird durch folgendes Diagramm beschrieben, bei dem die Pfeile an der Fermionenlinie umgedreht wurden.



6.5.2 Zusammenhang zwischen Spin und Statistik

- Was passiert, wenn man die DIRAC-Gleichung mit Vertauschungsrelationen anstatt Antivertauschungsrelationen quantisiert?

⁵Bzw. Photonen ihre eigenen Antiteilchen sind.

Man findet anstatt (6.167) für die Energie

$$H = \sum_{r\mathbf{p}} E_{\mathbf{p}} [n_r(\mathbf{p}) - \bar{n}_r(\mathbf{p})]. \quad (6.183)$$

Für Bosonen sind $n_r(\mathbf{p})$ und $\bar{n}_r(\mathbf{p})$ unbeschränkt, also wäre H nach unten unbeschränkt. Gerade das wollen wir ja durch die zweite Quantisierung vermeiden.

⇒ DIRAC-Gleichung muss mit Antikommutatoren quantisiert werden.

- Was hat das mit halbzahligen Spin (also Fermionen) zu tun?
- Mit

$$\sigma_{\mathbf{p}} = \frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{|\mathbf{p}|}, \quad \sigma^{\mu\nu} = \frac{i}{2} [\gamma^\mu, \gamma^\nu], \quad \boldsymbol{\sigma} = (\sigma^{23}, \sigma^{31}, \sigma^{12}) \quad (6.184)$$

definieren wir uns den sog. *Helizitätsoperator*

$$S_{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{2} \int d^3r : \psi^\dagger(x) \sigma_{\mathbf{p}} \psi(x) :, \quad (6.185)$$

d.h. die Projektion des Spins $\boldsymbol{\sigma}$ auf die Bewegungsrichtung $\mathbf{p}/|\mathbf{p}|$.

- Man kann zeigen (wie?), dass die Helizität für das freie DIRAC-Feld eine Erhaltungsgröße ist.
- Man findet (→ Übung)

$$S_{\mathbf{p}} c_r^\dagger(\mathbf{p}) |0\rangle = (-1)^{r+1} \frac{\hbar}{2} c_r^\dagger(\mathbf{p}) |0\rangle, \quad r = 1, 2, \quad (6.186)$$

$$S_{\mathbf{p}} d_r^\dagger(\mathbf{p}) |0\rangle = (-1)^{r+1} \frac{\hbar}{2} d_r^\dagger(\mathbf{p}) |0\rangle, \quad r = 1, 2, \quad (6.187)$$

d.h. die Spinprojektion auf die Bewegungsrichtung eines Elektrons bzw. Positrons ist eine Erhaltungsgröße und *halbzahlig*.

⇒ DIRAC-Gleichung beschreibt Teilchen mit halbzahligen Spin.

- Was passiert, wenn man die KLEIN-GORDON-Gleichung mit Antikommutatoren quantisiert?

- Wir haben in Abschnitt 6.4.3 bereits *Mikrokausalität* erwähnt.

Mikrokausalität bedeutet, dass für alle Observable A, B

$$[A(x), B(y)] = 0 \quad \text{falls} \quad (x - y)^2 < 0. \quad (6.188)$$

Hier steht der Kommutator, denn es geht um die Vertauschbarkeit von Observablen. Der Kommutator muss bei raumartigen Abständen $(x - y)^2 = (x_0 - y_0)(x^0 - y^0) - (\mathbf{x} - \mathbf{y})^2 < 0$ verschwinden, da die Messergebnisse nicht voneinander abhängen können, wenn wir Kausalität fordern. Dies ist kein Widerspruch zur Existenz von verschränkten Quantenzuständen (wieso?).

- Da Observable Bilinearformen der Felder sind, muss für die reelle KLEIN-GORDON-Gleichung *entweder*

$$[\phi(x), \phi(y)] = 0 \quad \text{falls} \quad (x - y)^2 < 0 \quad (6.189)$$

gelten *oder*

$$[\phi(x), \phi(y)]_+ = 0 \quad \text{falls} \quad (x - y)^2 < 0, \quad (6.190)$$

damit (6.188) erfüllt ist, denn z.B.

$$\begin{aligned} [\phi(x)\phi(x), \phi(y)\phi(y)] &= \phi(y)[\phi(x)\phi(x), \phi(y)] + [\phi(x)\phi(x), \phi(y)]\phi(y) \\ &= \phi(y) \{ \phi(x)[\phi(x), \phi(y)]_{\mp} \pm [\phi(x), \phi(y)]_{\mp} \phi(x) \} \\ &\quad + \{ \phi(x)[\phi(x), \phi(y)]_{\mp} \pm [\phi(x), \phi(y)]_{\mp} \phi(x) \} \phi(y), \end{aligned}$$

wobei (4.60) benutzt wurde.

- Es stellt sich heraus, dass (6.189) erfüllt ist, wenn das KLEIN-GORDON-Feld mit Kommutatoren quantisiert wird.
- Weder (6.189) noch (6.190) sind erfüllt, wenn das KLEIN-GORDON-Feld mit Antikommutatoren quantisiert wird.
 \Rightarrow KLEIN-GORDON-Feld muss mit Kommutatoren quantisiert werden.
- Wir wissen bereits, dass die KLEIN-GORDON-Gleichung Spin-0-Teilchen beschreibt.

- Wir fassen zusammen: Die Verknüpfung von Statistik (d.h. Besetzungszahlen $n = 0, 1$ oder $n = 0, 1, 2, 3, \dots$) und Spin (ganzzahlig oder halbzahlig) entsteht durch die Forderung nach Mikrokausalität und der Existenz eines Grundzustandes (d.h. eines Zustands minimaler Energie).
- Wir haben hier nur freie Spin-0 (KLEIN-GORDON) und Spin-1/2 (DIRAC) Teilchen explizit betrachtet, doch das Gesagte gilt auch für wechselwirkende Teilchen und andere Spinwerte.
- *Spin-Statistik-Theorem* (M.E. FIERZ, W. PAULI)

ganzzahliger Spin \leftrightarrow Vert.rel. \leftrightarrow BOSE-Statistik

halbzahliger Spin \leftrightarrow Antivert.rel. \leftrightarrow FERMI-Statistik

- Es wurden noch keine Gegenbeispiele in der Natur gefunden.

6.6 Elektromagnetische Wechselwirkung

- Wir wissen bereits [s. (5.62)], dass die Ankopplung von Materie an das elektromagnetische Feld durch die sog. *minimale Kopplung* erfolgt,

$$i\hbar\partial_t \rightarrow i\hbar\partial_t - q\phi(x), \quad -i\hbar\nabla \rightarrow -i\hbar\nabla - \frac{q}{c}\mathbf{A}(x) \quad (6.191)$$

bzw. in Viererschreibweise mit $A^\mu(x) = (\phi(x), \mathbf{A}(x))$

$$\partial_\mu \rightarrow D_\mu = \partial_\mu + \frac{iq}{\hbar c}A_\mu(x). \quad (6.192)$$

- Die DIRAC-Gleichung wird damit zu

$$(i\hbar\gamma^\mu D_\mu - mc)\psi(x) = 0 \quad (6.193)$$

und die LAGRANGE-Dichte lautet

$$\mathcal{L} = c\bar{\psi}(x)(i\hbar\gamma^\mu D_\mu - mc)\psi(x) \quad (6.194)$$

$$= \mathcal{L}_0 + \mathcal{L}_{\text{WW}} \quad (6.195)$$

mit der LAGRANGE-Dichte des freien DIRAC-Feldes

$$\mathcal{L}_0 = c\bar{\psi}(x)(i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu - mc)\psi(x) \quad (6.196)$$

und der Wechselwirkungs-LAGRANGE-Dichte (für $q = -e$, $e > 0$)

$$\mathcal{L}_{\text{WW}} = e\bar{\psi}(x)\gamma^\mu\psi(x)A_\mu(x). \quad (6.197)$$

- Man beachte: in \mathcal{L}_{WW} wird der für das freie DIRAC-Feld erhaltene Strom

$$s^\mu(x) = -ce\bar{\psi}(x)\gamma^\mu\psi(x) \quad (6.198)$$

an das elektromagnetische Feld $A_\mu(x)$ gekoppelt.

- Es fehlt noch die LAGRANGE-Dichte des freien elektromagnetischen Feldes (s.u.).
- Wir wissen, dass unter der Eichtransformation

$$A_\mu(x) \rightarrow A'_\mu(x) = A_\mu(x) + \partial_\mu f(x) \quad (6.199)$$

[mit einer beliebigen, reellen, skalaren, differenzierbaren Funktion $f(x)$] die Felder

$$\mathbf{E}(x) = -\nabla\phi(x) - \frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{A}(x)}{\partial t}, \quad (6.200)$$

$$\mathbf{B}(x) = \nabla \times \mathbf{A}(x) \quad (6.201)$$

invariant bleiben.

- Damit \mathcal{L} ebenfalls invariant bleibt, muss man die Felder wie folgt transformieren:

$$\psi(x) \rightarrow \psi'(x) = \psi(x) e^{ief(x)/\hbar c}, \quad (6.202)$$

$$\bar{\psi}(x) \rightarrow \bar{\psi}'(x) = \bar{\psi}(x) e^{-ief(x)/\hbar c}. \quad (6.203)$$

- Im Unterschied zu Abschnitt 6.3.1 haben wir es hier nicht mehr mit einer globalen Phasentransformation zu tun, sondern mit einer lokalen. Das NOETHER-Theorem liefert dennoch Ladungserhaltung.
- Die Transformationen (6.199), (6.202), (6.203) gemeinsam heißen *Eichtransformation*.

6.6.1 Kovariante Theorie der Photonen

- Wir schreiben zunächst die MAXWELL-Gleichungen in kovarianter Form.
- Definition des *Feldtensors*:

$$F^{\mu\nu}(x) = \begin{matrix} \nu \rightarrow & & & & \mu \\ & \begin{pmatrix} 0 & E_x & E_y & E_z \\ -E_x & 0 & B_z & -B_y \\ -E_y & -B_z & 0 & B_x \\ -E_z & B_y & -B_x & 0 \end{pmatrix} & & \downarrow \end{matrix} \quad (6.204)$$

- $F^{\mu\nu}$ ist offenbar antisymmetrisch, $F^{\mu\nu} = -F^{\nu\mu}$.
- Mit der Stromdichte

$$s^\mu(x) = (c\rho(x), \mathbf{j}(x)) \quad (6.205)$$

kann man die MAXWELL-Gleichungen schreiben als

$$\partial_\nu F^{\mu\nu}(x) = \frac{1}{c} s^\mu(x), \quad (6.206)$$

$$\partial^\lambda F^{\mu\nu}(x) + \partial^\mu F^{\nu\lambda}(x) + \partial^\nu F^{\lambda\mu}(x) = 0. \quad (6.207)$$

- Z.B. folgt für $\mu = 0$ aus (6.206)⁶

$$\partial_x E_x + \partial_y E_y + \partial_z E_z = \frac{1}{c} c\rho,$$

also das GAUSSsche Gesetz

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho.$$

- Z.B. für $\nu = 2, \mu = 1, \lambda = 3$ aus (6.207)

$$-\partial_z B_z - \partial_x B_x - \partial_y B_y = 0 \quad \Rightarrow \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0.$$

⁶Wir verwenden hier rationalisierte GAUSSsche Einheiten.

- Z.B. folgt für $\mu = 0$, $\nu = 1$, $\lambda = 3$ aus (6.207)

$$(\nabla \times \mathbf{E})_y = -\frac{1}{c}\dot{B}_y,$$

also die y -Komponente des FARADAYSchen Induktionsgesetzes.

- Aus (6.206) und der Antisymmetrie von $F^{\mu\nu}$ folgt außerdem

$$\partial_\mu \partial_\nu F^{\mu\nu}(x) = 0 = \frac{1}{c} \partial_\mu s^\mu(x),$$

also

$$\partial_\mu s^\mu(x) = 0. \quad (6.208)$$

Der Strom, an den das elektromagnetische Feld koppelt, ist demnach erhalten.

- Der Zusammenhang zwischen Feldtensor und Vektorpotential $A^\mu = (\phi, \mathbf{A})$ lautet

$$F^{\mu\nu}(x) = \partial^\nu A^\mu(x) - \partial^\mu A^\nu(x). \quad (6.209)$$

- Z.B.

$$F^{03}(x) = E_z = -\partial_z A^0 - \partial_{ct} A^3 = -\partial_z \phi - \frac{1}{c} \partial_t A_z.$$

- Mit (6.209) folgt aus den MAXWELL-Gleichungen (6.206)

$$\square A^\mu - \partial^\mu (\partial_\nu A^\nu) = \frac{1}{c} s^\mu. \quad (6.210)$$

- Diese Feldgleichung ist in der Tat invariant unter der Eichtransformation (6.199),

$$A^\mu(x) \rightarrow A'^\mu(x) = A^\mu(x) + \partial^\mu f(x).$$

- Die LAGRANGE-Dichte

$$\mathcal{L} = -\frac{1}{4} F_{\mu\nu}(x) F^{\mu\nu}(x) - \frac{1}{c} s_\mu(x) A^\mu(x) \quad (6.211)$$

führt zur Feldgleichung (6.210).

Hierbei gehen über

$$F_{\mu\nu} = A_{\mu,\nu} - A_{\nu,\mu} \quad (6.212)$$

die Ableitungen der vier reellen Felder A^μ ein.

- Mit der LAGRANGE-Dichte (6.211) gibt es nun hinsichtlich Quantisierbarkeit ein Problem, denn für

$$\pi^\mu = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{A}_\mu} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A_{\mu,0}} \quad (6.213)$$

findet man

$$\pi^\mu = -\frac{1}{c} F^{\mu 0} \quad \Rightarrow \quad \pi^0(x) = 0. \quad (6.214)$$

Damit ist die kanonische Vertauschungsrelation

$$[A^0(\mathbf{r}, t), \pi^0(\mathbf{r}', t)] = i\hbar\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (6.215)$$

nicht erfüllbar.

- Versuchen wir eine andere LAGRANGE-Dichte:

$$\mathcal{L} = -\frac{1}{2}(\partial_\nu A_\mu)(\partial^\nu A^\mu) - \frac{1}{c}s_\mu A^\mu. \quad (6.216)$$

- Als Feldgleichung resultiert

$$\square A^\mu(x) = \frac{1}{c}s^\mu. \quad (6.217)$$

- Diese Feldgleichung ist verträglich mit (6.210), wenn die LORENTZ-Bedingung

$$\partial_\mu A^\mu = 0 \quad (6.218)$$

erfüllt ist.

- Das konjugierte Feld lautet dann

$$\pi^\mu = -\frac{1}{c^2} \dot{A}^\mu \quad (6.219)$$

und ist nicht identisch Null, sodass die kanonischen Vertauschungsrelationen erfüllt werden können.

- Wir betreiben also Feldtheorie für das elektromagnetische Feld mittels der LAGRANGE-Dichte (6.216) und der zusätzlichen LORENTZ-Bedingung (6.218).
- Wir verwenden die Eichfreiheit, um die LORENTZ-Bedingung zu erfüllen. Haben wir ein A^μ , das (6.210) erfüllt, so folgt mit (6.199)

$$\partial_\mu A'^\mu(x) = \partial_\mu A^\mu(x) + \square f(x).$$

Also muss man $f(x)$ so wählen, dass

$$\square f(x) = -\partial_\mu A^\mu(x). \quad (6.220)$$

Damit ist $A'^\mu(x)$ noch immer nicht eindeutig bestimmt, denn es gibt beliebig viele $f'(x) = f(x) + g(x)$ mit

$$\square g(x) = 0. \quad (6.221)$$

Es besteht also immernoch eine gewisse Eichfreiheit.

6.6.2 Quantisierung des freien elektromagnetischen Feldes

- Für $s^\mu = 0$ (freies elektromagnetisches Feld) vereinfacht sich die Feldgleichung (6.217) zu

$$\square A^\mu = 0, \quad (6.222)$$

also jede Komponente von A^μ erfüllt eine KLEIN-GORDON-Gleichung für masselose Teilchen.

- Analog zu KLEIN-GORDON- und DIRAC-Feld entwickeln wir wieder in freien Lösungen,

$$\begin{aligned}
 A^\mu(x) &= A_+^\mu(x) + A_-^\mu(x), \\
 A_+^\mu(x) &= \sum_{r\mathbf{k}} \left(\frac{\hbar c^2}{2V\omega_{\mathbf{k}}} \right)^{1/2} \epsilon_r^\mu(\mathbf{k}) b_r(\mathbf{k}) e^{-ikx}, \\
 A_-^\mu(x) &= \sum_{r\mathbf{k}} \left(\frac{\hbar c^2}{2V\omega_{\mathbf{k}}} \right)^{1/2} \epsilon_r^\mu(\mathbf{k}) b_r^\dagger(\mathbf{k}) e^{ikx}.
 \end{aligned} \tag{6.223}$$

- Die Dispersionsrelation lautet

$$k^0 = k_0 = \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{c} = |\mathbf{k}|. \tag{6.224}$$

- Die Polarisationsvektoren

$$\epsilon_r^\mu(\mathbf{k}), \quad r = 0, 1, 2, 3 \tag{6.225}$$

wählen wir reell. Sie erfüllen die folgenden Orthogonalitäts- und Vollständigkeitsrelationen (\rightarrow Übung)

$$\epsilon_{r\mu}(\mathbf{k}) \epsilon_s^\mu(\mathbf{k}) = -\zeta_r \delta_{rs}, \tag{6.226}$$

$$\zeta_0 = -1, \quad \zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = 1,$$

$$\sum_r \zeta_r \epsilon_r^\mu(\mathbf{k}) \epsilon_r^\nu(\mathbf{k}) = -g^{\mu\nu}. \tag{6.227}$$

- Wir haben es hier mit zwei zusätzlichen Polarisationsfreiheitsgraden zu tun, da wir das gesamte Feld A^μ für jedes k beschreiben. Darin ist beispielsweise auch die COULOMB-Wechselwirkung zwischen Ladungen enthalten, nicht nur elektromagnetische Wellen im Vakuum.
- Außerdem ist die LORENTZ-Bedingung (6.218) noch nicht eingebaut.
- Ein gebräuchlicher Satz Polarisationsvektoren lautet

$$\epsilon_0^\mu(\mathbf{k}) = n^\mu = (1, 0, 0, 0), \quad \epsilon_r^\mu(\mathbf{k}) = (0, \boldsymbol{\epsilon}_r(\mathbf{k})), \quad r = 1, 2, 3, \tag{6.228}$$

$$\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_r(\mathbf{k}) = 0, \quad r = 1, 2, \quad (6.229)$$

$$\boldsymbol{\epsilon}_3(\mathbf{k}) = \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|}, \quad (6.230)$$

$$\boldsymbol{\epsilon}_r(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) = \delta_{rs}, \quad r, s = 1, 2, 3. \quad (6.231)$$

$\boldsymbol{\epsilon}_3$ lässt sich auch kovariant schreiben als

$$\epsilon_3^\mu(\mathbf{k}) = \frac{k^\mu - (kn)n^\mu}{\sqrt{(kn)^2 - k^2}}. \quad (6.232)$$

- Mit (6.219) und den kanonischen Vertauschungsrelationen (6.18), (6.19)⁷ findet man

$$[A^\mu(\mathbf{r}, t), A^\nu(\mathbf{r}', t)] = [\dot{A}^\mu(\mathbf{r}, t), \dot{A}^\nu(\mathbf{r}', t)] = 0, \quad (6.233)$$

$$[A^\mu(\mathbf{r}, t), \dot{A}^\nu(\mathbf{r}', t)] = -i\hbar c^2 g^{\mu\nu} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (6.234)$$

- Bis auf den Faktor $-g^{\mu\nu}$ sieht das aus wie beim KLEIN-GORDON-Feld. Wir können daher die Ergebnisse für das KLEIN-GORDON-Feld verwenden:

$$[A^\mu(x), A^\nu(x')] = i\hbar c D^{\mu\nu}(x - x'), \quad (6.235)$$

$$D^{\mu\nu}(x) = \lim_{m \rightarrow 0} [-g^{\mu\nu} \Delta(x)]. \quad (6.236)$$

- Der FEYNMAN-Propagator ist

$$\langle 0 | T \{ A^\mu(x) A^\nu(x') \} | 0 \rangle = i\hbar c D_F^{\mu\nu}(x - x') \quad (6.237)$$

mit

$$D_F^{\mu\nu}(x) = \lim_{m \rightarrow 0} [-g^{\mu\nu} \Delta_F(x)] = -\frac{g^{\mu\nu}}{(2\pi)^4} \int d^4k \frac{e^{ikx}}{k^2 + i\epsilon}. \quad (6.238)$$

- Setzt man die Entwicklung (6.223) ein, so folgt

$$[b_r(\mathbf{k}), b_s^\dagger(\mathbf{k}')] = \zeta_r \delta_{rs} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad [b_r(\mathbf{k}), b_s(\mathbf{k}')] = [b_r^\dagger(\mathbf{k}), b_s^\dagger(\mathbf{k}')] = 0. \quad (6.239)$$

⁷Nochmal: man beachte, dass hier die vier reellen Komponenten von A^μ als unabhängige Felder zu betrachten sind.

- Für $r = 1, 2$ (sog. *transversale Photonen*) und $r = 3$ (*longitudinale Photonen*) ist dies das Übliche, allerdings haben wir für $r = 0$ (sog. *skalare Photonen*) wegen $\zeta_0 = -1$ einen Vorzeichenwechsel.
- Dies hat folgende “unangenehme” Konsequenz: sei

$$|1_{\mathbf{k}r}\rangle := b_r^\dagger(\mathbf{k})|0\rangle,$$

dann ist

$$\langle 1_{\mathbf{k}r} | 1_{\mathbf{k}r} \rangle = \langle 0 | b_r(\mathbf{k}) b_r^\dagger(\mathbf{k}) | 0 \rangle = \langle 0 | (\zeta_r + b_r^\dagger(\mathbf{k}) b_r(\mathbf{k})) | 0 \rangle = \zeta_r \langle 0 | 0 \rangle = \zeta_r.$$

Für $r = 0$ bekommen wir hier also $\langle 1_{\mathbf{k}0} | 1_{\mathbf{k}0} \rangle = -1$, die Zustände sind also nicht mehr auf 1 normiert, wenn der Vakuumzustand auf 1 normiert ist.

- Wir haben allerdings noch immer nicht die LORENTZ-Bedingung (6.218) ausgenutzt, d.h., noch ist unsere Theorie allgemeiner als die MAXWELL-Gleichungen.
- Wenden wir $\frac{\partial}{\partial x^\mu}$ auf (6.235) an, so erhalten wir

$$[\partial_\mu A^\mu(x), A^\nu(x')] = i\hbar c \partial_\mu D^{\mu\nu}(x - x'). \quad (6.240)$$

Die rechte Seite ist nicht identisch Null, also gilt *nicht* generell

$$\forall x \quad \partial_\mu A^\mu(x) = 0.$$

D.h., wir können die LORENTZ-Bedingung in Operatorform gar nicht identisch erfüllen.

- S. N. GUPTA und K. BLEULER forderten daher die schwächere Bedingung

$$\partial_\mu A_+^\mu |\psi\rangle = 0. \quad (6.241)$$

Durch Adjungieren gilt dann auch

$$\langle \psi | \partial_\mu A_-^\mu = 0. \quad (6.242)$$

Damit verschwinden alle Erwartungswerte

$$\langle \psi | \partial_\mu A^\mu | \psi \rangle = 0, \quad (6.243)$$

und die LORENTZ-Bedingung ist im klassischen Grenzfall erfüllt, und damit auch die MAXWELL-Gleichungen.

- Setzt man die Entwicklung (6.223) in (6.241) ein, so folgt mit dem oben eingeführten Satz Polarisationsvektoren

$$\forall \mathbf{k} \quad [b_3(\mathbf{k}) - b_0(\mathbf{k})] |\psi\rangle = 0. \quad (6.244)$$

Also sind nur bestimmte Linearkombinationen von skalaren und longitudinalen Photonen erlaubt.

- Dies beseitigt automatisch ein anderes Problem, denn für die Energie des freien elektromagnetischen Feldes,

$$H = \int d^3r \ : \pi^\mu(x) \dot{A}_\mu(x) - \mathcal{L}(x) :, \quad (6.245)$$

erhält man nach Einsetzen der Entwicklung (6.223)

$$H = \sum_{r\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \zeta_r b_r^\dagger(\mathbf{k}) b_r(\mathbf{k}). \quad (6.246)$$

Hier kann man Sorge haben, dass wegen $\zeta_0 = -1$ die Energie nach unten unbeschränkt sein könnte.

- Nun gilt aber wegen Gl. (6.244)

$$\forall \mathbf{k} \quad b_3(\mathbf{k}) |\psi\rangle = b_0(\mathbf{k}) |\psi\rangle, \quad \langle \psi | b_3^\dagger(\mathbf{k}) = \langle \psi | b_0^\dagger(\mathbf{k}),$$

und somit

$$\langle \psi | [b_3^\dagger(\mathbf{k}) b_3(\mathbf{k}) - b_0^\dagger(\mathbf{k}) b_0(\mathbf{k})] | \psi \rangle = 0.$$

- Also tragen im Energieerwartungswert

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | \sum_{\mathbf{k}} \sum_{r=1}^2 \hbar\omega_{\mathbf{k}} b_r^\dagger(\mathbf{k}) b_r(\mathbf{k}) | \psi \rangle \quad (6.247)$$

nur die transversalen Photonen bei.

- Gleiches tritt bei allen anderen Observablen auf.

- Longitudinale und skalare Photonen sind in der Tat noch nicht beobachtet worden.
- Nur die zwei transversalen Freiheitsgrade tragen in Observablen bei, wie in einer nicht-kovarianten Behandlung des elektromagnetischen Feldes in COULOMB-Eichung.
- Allerdings ist die Existenz von longitudinalen und skalaren Photonen in unserer Theorie nicht untersagt, sie treten nur nicht als freie Teilchen auf.
- Einer der zunächst vier Freiheitsgrade wird durch die aus der GUPTA-BLEULER-Forderung folgende Bedingung (6.244) eliminiert.
- Der andere, neben den zwei transversalen verbleibende Freiheitsgrad entspricht der Eichfreiheit (6.221). Mit ihr kann man die "Mischung" von longitudinalen und skalaren Photonen in (6.244) ändern. Dies hat keinen Einfluss auf Observable.

6.6.3 Photonen-Propagator

- Bei KLEIN-GORDON: Propagator verantwortlich für Austausch eines *virtuellen* Mesons bei der Wechselwirkung von Nukleonen.
- Bei Photonen ähnlich, aber jetzt haben wir es mit vier Feldern $A^\mu(x)$ und Polarisationen zu tun.
- An (6.238) lesen wir

$$D_{\text{F}}^{\mu\nu}(x) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int d^4k D_{\text{F}}^{\mu\nu}(k) e^{-ikx} \quad (6.248)$$

mit

$$D_{\text{F}}^{\mu\nu}(k) = \frac{-g^{\mu\nu}}{k^2 + i\epsilon} = \frac{1}{k^2 + i\epsilon} \sum_r \zeta_r \epsilon_r^\mu(\mathbf{k}) \epsilon_r^\nu(\mathbf{k}) \quad (6.249)$$

ab. Im letzten Schritt wurde (6.227) verwendet.

- Wechselt man in das Bezugssystem, in dem (6.228)–(6.232) gelten, können wir den Propagator interpretieren. Wir schreiben

$$D_{\text{F}}^{\mu\nu}(k) = \frac{1}{k^2 + i\epsilon} \left(\overbrace{\sum_{r=1}^2 \epsilon_r^\mu(\mathbf{k}) \epsilon_r^\nu(\mathbf{k})}^{\text{transv.}} + \underbrace{\frac{[k^\mu - (kn)n^\mu][k^\nu - (kn)n^\nu]}{(kn)^2 - k^2}}_{\text{long.}} + \underbrace{(-1)n^\mu n^\nu}_{\text{skalar}} \right), \quad (6.250)$$

um die Beiträge der transversalen, der longitudinalen und der skalaren Photonen identifizieren zu können.

- “Leichtes Umordnen” bei den longitudinalen und skalaren Beiträgen liefert

$$D_{\text{F}}^{\mu\nu}(k) = \overbrace{\frac{1}{k^2 + i\epsilon} \sum_{r=1}^2 \epsilon_r^\mu(\mathbf{k}) \epsilon_r^\nu(\mathbf{k})}^{D_{\text{F,T}}^{\mu\nu}} + \overbrace{\frac{1}{k^2 + i\epsilon} \left(\frac{k^\mu k^\nu - (kn)(k^\mu n^\nu + k^\nu n^\mu)}{(kn)^2 - k^2} \right)}^{D_{\text{F,V}}^{\mu\nu}} + \underbrace{\frac{n^\mu n^\nu}{(kn)^2 - k^2}}_{D_{\text{F,C}}^{\mu\nu}}. \quad (6.251)$$

- Den Beitrag durch die transversalen Photonen $D_{\text{F,T}}^{\mu\nu}$ verstehen wir bereits.
- Schreiben wir $D_{\text{F,C}}^{\mu\nu}$ im Ortsraum, so finden wir

$$D_{\text{F,C}}^{\mu\nu}(x) = \frac{g^{\mu 0} g^{\nu 0}}{(2\pi)^4} \int \frac{d^3 k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{|\mathbf{k}|^2} \int dk^0 e^{-ik^0 x_0} = g^{\mu 0} g^{\nu 0} \frac{1}{4\pi|\mathbf{r}|} \delta(x_0). \quad (6.252)$$

- Dies entspricht wegen $\delta(x_0) = \delta(t)/c$ einer *instantanen COULOMB-Wechselwirkung*. Der Austausch von skalaren und longitudinalen Photonen ist also für die instantane COULOMB-Wechselwirkung zwischen Ladungen verantwortlich.
- Man kann zeigen, dass der verbleibende Term $D_{\text{F,V}}^{\mu\nu}$ wegen der Stromerhaltung $\partial_\mu s^\mu = 0$ für keine Observable Beiträge liefert. Dies ist nicht überraschend, da bei einer gegebenen Ladungsverteilung durch die instantane COULOMB-Wechselwirkung sowie die transversalen Photonen das elektromagnetische Feld schon vollständig bestimmt sein sollte.