

QUANTENTHEORIE II

Skriptum zur Vorlesung von

Professor Karsten Held

Institut für Festkörperphysik

Technische Universität Wien

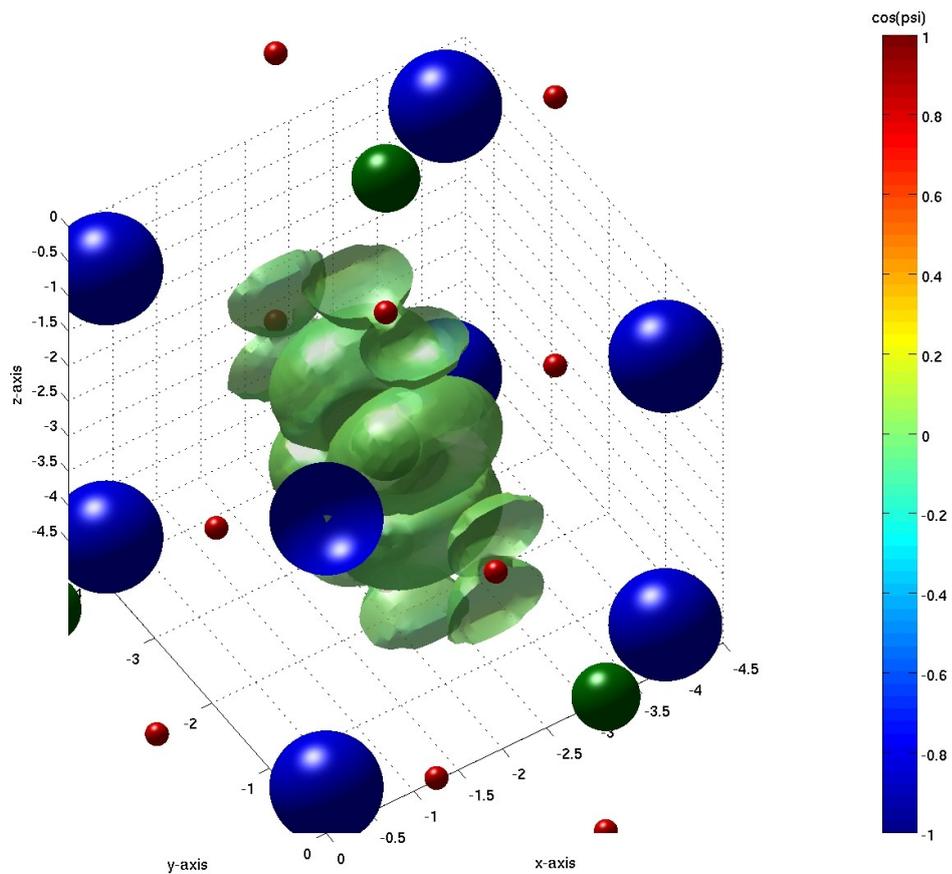


Abbildung: Quantenmechanische Wellenfunktion eines Elektrons in SrVO₃.

Vorwort der Autoren

Wir haben dieses Skriptum im Rahmen einer Projektarbeit erstellt. Der Inhalt umfasst den von Professor Held im Sommersemester 2009 vorgetragenen Stoff aus der Vorlesung Quantentheorie II.

Unser Ziel war es euch die Vorbereitung auf die Prüfung durch eine möglichst ausführliche Beschreibung der einzelnen Herleitungen zu erleichtern. Zusätzlich haben wir auf Anregung von Professor Held die Ziele der einzelnen Kapitel, Endergebnisse, sowie wichtige Bemerkungen farblich hervorgehoben. Außerdem wurden bei manchen Ableitungen Farben verwendet um Zusammenhänge hervorzuheben und euch so beim Nachrechnen Zeit zu ersparen.

In diesem Sinn wünschen wir euch viel Erfolg bei der Prüfung und im weiteren Studium.

Laura Leber, Stefan Danner, Adrian Girschik

Vorwort des Vortragenden

Zunächst einmal möchte ich mich ganz herzlich bei Frau Leber, Herrn Danner und Herrn Girschik für das Verfassen des Skriptums bedanken. Sie haben Ihren Kolleginnen und Kollegen hiermit einen großen Dienst erwiesen, den Stoff der Quantentheorie II Vorlesungen besser zu begreifen und die Vorlesung nachzuarbeiten. Den Vorlesungsbesuch ersetzen kann und will das Skriptum nicht. Auch danken möchte ich Herrn Wissgott, der derzeit seine Diplomarbeit über Thermoelektrika anfertigt und das Titelbild zur Verfügung gestellt hat.

Von den Axiomen bis zur 2. Quantisierung und den Feynmanschen Pfadintegralen werden in der Vorlesung viele spannende (und in der Forschung wichtige) Konzepte und Ideen der Quantentheorie vorgestellt. Um den Stoffumfang nicht ausufern zu lassen, habe ich andererseits versucht, mich auf das wesentliche zu beschränken, und einige wichtigere (aber sich wiederholende) Anwendungsbeispiele werden in den Übungen durchgerechnet.

In diesem Sinne hoffe ich, dass Vorlesung und Skriptum Ihnen helfen, die Quantentheorie in Ihrer ganzen Breite zu verstehen und die Prüfung erfolgreich abzuschließen.

Wien, im Juli 2009

Karsten Held

P.S.: Da dies die 1. Version des Skriptums ist, haben sich sicherlich noch einige Fehler und Typos eingeschlichen (bitte an held@ifp.tuwien.ac.at).

Inhaltsverzeichnis

1	Darstellungstheorie der Quantenmechanik	5
1.1	Dirac-Notation	6
1.1.1	Impulsdarstellung der Schrödingergleichung	10
1.2	Heisenbergsche Matrizenmechanik	12
1.3	Bilder der Zeitentwicklung	14
1.3.1	Das Schrödingerbild	14
1.3.2	Das Heisenbergbild	16
1.3.3	Das Wechselwirkungsbild	20
2	Störungstheorie und Variationsverfahren	23
2.1	Zeitunabhängige Störungstheorie	23
2.2	Entartete Störungstheorie	28
2.3	Anwendungsbeispiele der Störungstheorie	29
2.3.1	Stark-Effekt	29
2.3.2	Relativistische Korrekturen	36
2.4	Ritzsches Variationsprinzip	42
2.5	Zeitabhängige Störungstheorie	44
2.5.1	Fermis goldene Regel	45
2.5.2	“Sudden” Approximation und adiabatische Näherung	50
3	Messprozess, Dichteoperator und Axiome	53
3.1	Messprozess für einen reinen Zustand	53
3.2	Messprozess für einen gemischten Zustand, Dichteoperator	57
3.2.1	Eigenschaften des Dichteoperators	62
3.2.2	Zeitentwicklung des Dichteoperators	64
3.3	Axiome der Quantenmechanik	65
4	Streutheorie	67
4.1	Asymptotik, differentieller Wirkungsquerschnitt	67
4.2	Lippmann-Schwinger-Gleichung	72
4.3	Bornsche Näherung	76

4.4	Partialwellenentwicklung und Streuphase	84
5	Relativistische Quantenmechanik	97
5.1	Lorentz-Transformation, Minkowski-Metrik und Viererschreibweise	97
5.2	Quantisierung der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung . . .	99
5.2.1	Widersprüche	100
5.2.2	Klein-Gordon-Gleichung	101
5.2.3	Dirac-Gleichung	102
5.3	Lösung der Dirac-Gleichung für ein ruhendes Elektron	105
5.4	Dirac-Fermi-See	107
5.5	Lorentz-invariante Form der Dirac-Gleichung	108
5.6	Nicht-relativistischer Grenzfall: Pauli-Gleichung	110
5.7	Physik Nobelpreis 2010: Graphen	114
6	Symmetrien	120
6.1	Diskrete Symmetrien der Dirac-Gleichung	121
6.1.1	Parität \mathcal{P}	122
6.1.2	Zeitumkehr \mathcal{T}	124
6.1.3	Ladungskonjugation \mathcal{C}	125
6.2	Kontinuierliche Symmetrien	126
6.2.1	Zeit- und Raumtranslationen	126
6.2.2	Galilei- bzw. Lorentz-Transformation	126
6.2.3	Rotationen	127
6.2.4	Lorentz-Invarianz	131
6.3	Eichinvarianz	132
6.3.1	Aharonov-Bohm-Effekt	133
7	Vielteilchensysteme - Quantentheorie identischer Teilchen	135
7.1	Bosonen und Fermionen	136
7.2	Hartree- und Hartree-Fock-Approximation	141
7.3	Besetzungszahlformalismus und zweite Quantisierung	148
7.3.1	Besetzungszahlformalismus	148
7.3.2	Zweite Quantisierung	150
7.3.3	Anwendungsbeispiel: H_2 -Molekül	163
8	Feynmansche Pfadintegrale	173
8.1	Motivation	174
8.2	Übergang zur klassischen Mechanik	177
8.3	Tatsächliche Berechnung des Pfadintegrals	179
8.4	Äquivalenz von Pfadintegralmethode und Schrödinger-Glg.	182
8.5	Anwendungsbeispiel: Aharonov-Bohm-Effekt	185

Kapitel 1

Darstellungstheorie der Quantenmechanik

Der quantenmechanische Formalismus beruht im Wesentlichen auf den Arbeiten dreier Physiker. So konnte der Deutsche Werner Heisenberg in Zusammenarbeit mit Born und Jordan 1928 als erster quantenmechanische Phänomene in Form der Heisenberschen Matrizenmechanik beschreiben. Heisenberg wurde 1932 hierfür mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Erwin Schrödinger formulierte 1928 eine nichtrelativistische Wellengleichung zur Beschreibung quantenmechanischer Systeme, nachdem er zuerst an der Interpretation der negativen Energieeigenwerte eines relativistischen Ansatzes gescheitert war. Da die Physiker damals sehr



Abbildung 1.1: Werner Heisenberg (1901-1976), Erwin Schrödinger (1887-1961) und Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984)

vertraut im Umgang mit Differentialgleichungen waren, erwies sich Schrödingers Wellenmechanik als großer Erfolg unter den Wissenschaftlern. Schrödinger erhielt 1933 zusammen mit Dirac, der 1928 eine relativistische Gleichung der Quanten-

mechanik aufstellte, den Nobelpreis.

In diesem Kapitel wollen wir uns mit der Darstellung der Schrödingergleichung in verschiedenen Basissystemen beschäftigen. Weiters wollen wir den Transfer der Zeitabhängigkeit von der Wellenfunktion zum Operator besprechen. Dabei werden wir die verschiedenen Bilder ([Schrödinger-, Heisenberg- und Wechselwirkungsbild](#)), sowie die [Heisenbergsche Bewegungsgleichung](#) kennen lernen.

1.1 Dirac-Notation

Unser Ziel ist eine [basisunabhängige Notation der Schrödingergleichung](#). Ausgangspunkt unserer Überlegungen ist die zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = H(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t). \quad (1.1)$$

Betrachten wir diese Gleichung genauer, so stellen wir uns die Frage, warum in der Schrödingergleichung, im Gegensatz zur analytischen Mechanik, nur \vec{r} und nicht \vec{p} auftritt:

$$H(\vec{r}, \vec{p}) \rightarrow H(\vec{r}), \\ \vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}.$$

Grund dafür ist, dass die Wellenfunktion $\psi(t)$ ein Vektor in einem linearen Vektorraum, dem Hilbertraum \mathcal{H} , ist:

$$\psi(t) \in \mathcal{H};$$

$\psi(\vec{r}, t)$ und $H(\vec{r})$ sind dagegen lediglich die Darstellungen dieses Vektors in der [Ortsraum-Basis](#). Dies lässt sich mit einem Vektor $\vec{v} \in \mathbb{R}^3$ vergleichen, dessen Komponenten sich je nach gewählter Basis unterscheiden.

$$\text{Basis 1: } \vec{v} = \sum_i v_i \vec{e}_i \quad \text{Basis 2: } \vec{v} = \sum_i v'_i \vec{e}'_i$$

Man erhält die Komponenten des Vektors durch die Bildung des Skalarproduktes:

$$v_i = \vec{e}_i^T \vec{v} = (\vec{e}_i, \vec{v}) = \sum_j \underbrace{(\vec{e}_i, \vec{e}_j)}_{\delta_{i,j}} (\vec{e}_j, \vec{v}).$$

$\psi(\vec{r}, t)$ entspricht also den Komponenten v_i für einen fixen Zeitpunkt t . In der [Dirac Notation](#) entspricht $|\psi(t)\rangle$ (sprich "ket" $\psi(t)$) dem Vektor \vec{v} . Das Skalarprodukt wird durch Anwenden von $\langle \vec{r} |$ (sprich "bra" \vec{r}) gebildet:

$$\underbrace{\langle \vec{r} |}_{\equiv \langle \vec{r} | \psi(t) \rangle} |\psi(t)\rangle = \int d^3 r' \underbrace{\langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle}_{\delta(\vec{r} - \vec{r}')} \underbrace{\langle \vec{r}' | \psi(t) \rangle}_{\psi(\vec{r}', t)} = \psi(\vec{r}, t).$$

Die Bezeichnungen bra und ket kommen vom englischen Ausdruck für Klammer (=bracket).

Darstellung des Impulsoperators im Ortsraum

Wir gehen von der Eigenwertgleichung für die Eigenfunktion $|\psi_{\vec{k}}\rangle \equiv |\vec{k}\rangle$ des Impulsoperators \vec{p} in der Dirac Notation aus:

$$\vec{p}|\psi_{\vec{k}}\rangle = \hbar\vec{k}|\psi_{\vec{k}}\rangle. \quad (1.2)$$

Beachte: \vec{p} auf der linken Seite ist ein Operator, genauer gesagt drei Operatoren: p_x , p_y und p_z . $\hbar\vec{k}$ auf der rechten Seite sind dagegen drei Zahlen, die Eigenwerte $\hbar k_x$, $\hbar k_y$ und $\hbar k_z$.

Wir multiplizieren diese Eigenwertgleichung nun von links mit dem bra-Vektor $\langle\vec{r}|$ um die Gleichung in die Ortsdarstellung zu bringen:

$$\langle\vec{r}|\vec{p}|\psi_{\vec{k}}\rangle = \hbar\vec{k} \underbrace{\langle\vec{r}|\psi_{\vec{k}}\rangle}_{\psi_{\vec{k}}(\vec{r},t)}.$$

Im nächsten Schritt schieben wir eine vollständige Eins $\mathbb{1} = \int d^3r' |\vec{r}'\rangle\langle\vec{r}'|$ ein:

$$\langle\vec{r}|\vec{p}|\psi_{\vec{k}}\rangle = \int d^3r' \langle\vec{r}|\vec{p}|\vec{r}'\rangle \underbrace{\langle\vec{r}'|\psi_{\vec{k}}\rangle}_{\psi_{\vec{k}}(\vec{r}',t)}. \quad (1.3)$$

Nun betrachten wir im Integral über \vec{r}' das Matrixelement $\langle\vec{r}|\vec{p}|\vec{r}'\rangle$ genauer und schieben dazu zwei vollständige Einsen in \vec{k} und \vec{k}' ein:

$$\langle\vec{r}|\vec{p}|\vec{r}'\rangle = \int d^3k \int d^3k' \langle\vec{r}|\vec{k}\rangle \langle\vec{k}|\vec{p}|\vec{k}'\rangle \langle\vec{k}'|\vec{r}'\rangle.$$

Im nächsten Schritt verwenden wir folgende Definitionen aus der Vorlesung Quantentheorie 1:

$$\langle\vec{r}|\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi^3}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad \langle\vec{k}'|\vec{r}'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi^3}} e^{-i\vec{k}'\vec{r}'}$$

Außerdem kennen wir das Matrixelement $\langle\vec{k}|\vec{p}|\vec{k}'\rangle$:

$$\langle\vec{k}|\vec{p}|\vec{k}'\rangle = \hbar\vec{k}' \langle\vec{k}|\vec{k}'\rangle = \hbar\vec{k}' \delta(\vec{k} - \vec{k}').$$

Setzen wir diese Terme in das Integral ein, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} & \int d^3k \int d^3k' \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | \vec{p} | \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | \vec{r}' \rangle \\ &= \int d^3k \int d^3k' \frac{1}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k}\vec{r}} e^{-i\vec{k}'\vec{r}'} \hbar \vec{k}' \delta(\vec{k} - \vec{k}') \\ &= \int d^3k \hbar \vec{k} \frac{e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}')}}{(2\pi)^3}. \end{aligned}$$

Der letzte Ausdruck kann auch durch Anwendung des Gradienten und anschließender Multiplikation mit $\frac{\hbar}{i}$ erhalten werden:

$$\int d^3k \hbar \vec{k} \frac{e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}')}}{(2\pi)^3} = \int d^3k \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \frac{e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}')}}{(2\pi)^3} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \underbrace{\int d^3k \frac{e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}')}}{(2\pi)^3}}_{\delta(\vec{r}-\vec{r}')}$$

Hierbei und im Folgenden bezeichnet $\vec{\nabla}$ den Gradienten bzgl. \vec{r} . Deshalb können wir das betrachtete Matrixelement $\langle \vec{r} | \vec{p} | \vec{r}' \rangle$ schreiben als:

$$\langle \vec{r} | \vec{p} | \vec{r}' \rangle = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \delta(\vec{r} - \vec{r}').$$

Jetzt setzen wir dieses Matrixelement wieder in die ursprüngliche Gleichung (1.3) ein und erhalten durch Auswertung der δ -Funktion:

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \vec{p} | \psi_{\vec{k}} \rangle &= \int d^3r' \langle \vec{r} | \vec{p} | \vec{r}' \rangle \psi_{\vec{k}}(\vec{r}', t) \\ &= \int d^3r' \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \psi_{\vec{k}}(\vec{r}', t) = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}, t). \end{aligned}$$

Wir können die **Eigenwertgleichung für den Impulsoperator in Ortsdarstellung** also angeben als:

$$\boxed{\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \hbar \vec{k} \psi_{\vec{k}}(\vec{r})}. \quad (1.4)$$

Abstrakte, basisunabhängige Darstellung der Schrödingergleichung

Aus unseren Überlegungen bezüglich der Eigenwertgleichung für den Impulsoperator haben wir gesehen, dass man die Gleichung im Ortsraum durch eine entsprechende Projektion (Multiplikation mit $\langle \vec{r} |$ von links) einer basisunabhängigen Gleichung erhält.

Ähnlich stellen wir jetzt eine **abstrakte, basisunabhängige Schrödingergleichung** in der Dirac-Notation auf:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle .} \quad (1.5)$$

Darstellung der Schrödingergleichung im Ortsraum

Wir schreiben nun die **abstrakte, basisunabhängige Schrödingergleichung** (1.5) in den **Ortsraum** um. Dazu gehen wir von der Gleichung (1.5) aus und projizieren sie in den Ortsraum indem wir diese von links mit $\langle \vec{r} |$ multiplizieren. Außerdem schieben wir eine vollständige Eins in r' ein. Da $\langle \vec{r} |$ nicht zeitabhängig ist, können wir schreiben:

$$\langle \vec{r} | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\langle \vec{r} | \psi(t)\rangle}_{\psi(\vec{r}, t)} = \int d^3 r' \langle \vec{r} | H | r'\rangle \langle \vec{r}' | \psi(t)\rangle . \quad (1.6)$$

Im nächsten Schritt setzen wir für den Hamiltonoperator $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$ ein und verwenden, dass der Impulsoperator in Ortsdarstellung durch $\langle \vec{r} | \vec{p} | r'\rangle = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \delta(\vec{r} - \vec{r}')$ gegeben ist:

$$\begin{aligned} (1.6) &= \int d^3 r' \langle \vec{r} | \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) | r'\rangle \psi(\vec{r}', t) \\ &= \int d^3 r' \left[\underbrace{\langle \vec{r} | \frac{\vec{p}^2}{2m} | r'\rangle}_{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \delta(\vec{r} - \vec{r}')} + \underbrace{\langle \vec{r} | V(\vec{r}) | r'\rangle}_{V(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}')} \right] \psi(\vec{r}', t) . \end{aligned} \quad (1.7)$$

Beachte: Während der Potentialoperator $V(\vec{r})$ des Hamiltonoperators $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$ vom Ortsoperator \vec{r} abhängig ist, ist $V(\vec{r})$ nach Anwendung des bra-Vektors $\langle \vec{r} |$ und des ket-Vektors $| r'\rangle$ auf den Potentialoperator $V(\vec{r})$ ein Erwartungswert (also eine Zahl), die vom Vektor \vec{r} im Ortsraum abhängig ist.

$$(1.7) = \int d^3 r' \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}') \right] \delta(\vec{r} - \vec{r}') \psi(\vec{r}', t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t) .$$

Auf diesem Weg haben wir die bekannte Form der **Schrödingergleichung in der Ortsdarstellung** erhalten:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t) .} \quad (1.8)$$

1.1.1 Impulsdarstellung der Schrödingergleichung

Als nächstes wollen wir die [basisunabhängige Schrödingergleichung](#) (1.5) in den [Impulsraum](#) umschreiben. Zur Projektion auf den Impulsraum multiplizieren wir die basisunabhängige Schrödingergleichung mit $\langle \vec{k} |$. Zusätzlich schieben wir auf der rechten Seite der Gleichung eine vollständige Eins in $|\vec{k}'\rangle$ ein. Analog zur Ableitung der Schrödingergleichung im Ortsraum dürfen wir die Zeitableitung und $\langle \vec{k} |$ vertauschen, da $\langle \vec{k} |$ nicht zeitabhängig ist. Es ergibt sich somit:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\langle \vec{k} | \psi(t) \rangle}_{\psi(\vec{k}, t)} &= \int d^3 k' \langle \vec{k} | H | \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | \psi(t) \rangle \\ &= \int d^3 k' \langle \vec{k} | \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) | \vec{k}' \rangle \langle \vec{k}' | \psi(t) \rangle . \end{aligned}$$

Im nächsten Schritt wollen wir nun das Matrixelement $\langle \vec{k} | \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) | \vec{k}' \rangle$ berechnen:

$$\langle \vec{k} | \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) | \vec{k}' \rangle = \langle \vec{k} | \frac{\vec{p}^2}{2m} | \vec{k}' \rangle + \langle \vec{k} | V(\vec{r}) | \vec{k}' \rangle .$$

Wir verwenden die Eigenwertgleichung $\vec{p} | \vec{k}' \rangle = \hbar \vec{k}' | \vec{k}' \rangle$ und erhalten für das Element $\langle \vec{k} | \frac{\vec{p}^2}{2m} | \vec{k}' \rangle$ sofort:

$$\langle \vec{k} | \frac{\vec{p}^2}{2m} | \vec{k}' \rangle = \frac{(\hbar \vec{k}')^2}{2m} \delta(\vec{k} - \vec{k}') .$$

Ein wenig aufwendiger ist die Berechnung des Matrixelements $\langle \vec{k} | V(\vec{r}) | \vec{k}' \rangle$. Dazu schieben wir zwei vollständige Einsen in $|\vec{r}\rangle$ und $\langle \vec{r}'|$ ein:

$$\langle \vec{k} | V(\vec{r}) | \vec{k}' \rangle = \int d^3 r \int d^3 r' \langle \vec{k} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | V(\vec{r}) | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \vec{k}' \rangle . \quad (1.9)$$

Wir verwenden die Identitäten $\langle \vec{k} | \vec{r} \rangle = \frac{e^{-i\vec{k}\vec{r}}}{\sqrt{2\pi^3}}$, $\langle \vec{r}' | \vec{k}' \rangle = \frac{e^{i\vec{r}'\vec{k}'}}{\sqrt{2\pi^3}}$ und $\langle \vec{r}' | V(\vec{r}) | \vec{r}' \rangle = V(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}')$. Damit erhalten wir folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} (1.9) &= \int d^3 r \int d^3 r' \frac{1}{(2\pi)^3} e^{-i\vec{k}\vec{r}} e^{i\vec{r}'\vec{k}'} V(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 r V(\vec{r}) e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}} = \tilde{V}(\vec{k} - \vec{k}') . \end{aligned}$$

Beachte: $\tilde{V}(\vec{k} - \vec{k}')$ stellt die Fouriertransformierte des Potentials in Ortsdarstellung $V(\vec{r})$ dar:

$$\tilde{V}(\vec{k} - \vec{k}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 r V(\vec{r}) e^{-i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{r}} . \quad (1.10)$$

Das Matrixelement $\langle \vec{k} | \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) | \vec{k}' \rangle$ ergibt sich also zu:

$$\langle \vec{k} | \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) | \vec{k}' \rangle = \frac{(\hbar \vec{k}')^2}{2m} \delta(\vec{k} - \vec{k}') + \tilde{V}(\vec{k} - \vec{k}') .$$

Damit können wir die Schrödingergleichung im Impulsraum anschreiben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{k}, t) = \int d^3 k' \left[\frac{(\hbar \vec{k}')^2}{2m} \delta(\vec{k} - \vec{k}') + \tilde{V}(\vec{k} - \vec{k}') \right] \psi(\vec{k}', t) .$$

Dieser Ausdruck, lässt sich durch Anwendung der Delta-Funktion noch vereinfachen und wir erhalten die **Schrödingergleichung im Impulsraum**:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{k}, t) = \frac{(\hbar \vec{k})^2}{2m} \psi(\vec{k}, t) + \int d^3 k' \tilde{V}(\vec{k} - \vec{k}') \psi(\vec{k}', t) .} \quad (1.11)$$

Dies ist eine **Fredholmsche Integralgleichung**. Das heißt die Integralgleichung ist linear in $\psi(\vec{k}, t)$ und besitzt konstante Integrationsgrenzen $[-\infty.. \infty]$.

Die Schrödingergleichung im Impulsraum (1.11) kann auch auf folgende Form gebracht werden:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{k}, t) = \frac{(\hbar \vec{k})^2}{2m} \psi(\vec{k}, t) + V\left(-\frac{1}{i} \vec{\nabla}_{\vec{k}}\right) \psi(\vec{k}, t) . \quad (1.12)$$

Dies wird in den Übungen aus Quantentheorie 2 bewiesen.

Die Schrödingergleichung ist in der Impulsdarstellung im Allgemeinen komplizierter, da $V(\vec{r})$ in der Regel verschiedene Potenzen von \vec{r} enthält.

Die Impulsdarstellung führt in der Festkörperphysik zu einer vereinfachten Darstellung, da man es in diesem Fall mit periodischen Potentialen $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ zu tun hat.

Beispiel: Harmonischer Oszillator in einer Dimension

Der harmonische Oszillator stellt einen Spezialfall dar, der sowohl in der Orts- als auch in der Impulsdarstellung zu einer gleichwertigen Rechnung führt.

Die aus der klassischen Mechanik bekannte Hamiltonfunktion des harmonischen Oszillators lautet:

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 .$$

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung für den harmonischen Oszillator ergibt sich im Impulsraum also zu:

$$E \psi(\vec{k}) = \left[\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right] \psi(\vec{k})$$

$$\stackrel{\text{Imp. Darst.}}{=} \left[\frac{p^2}{2m} - \frac{\hbar^2 m \omega^2}{2} \left(\frac{\partial}{\partial p} \right)^2 \right] \psi(\vec{k}) .$$

Dabei wird x in der Impulsdarstellung eingesetzt $x \rightarrow -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p}$.

Zusammenfassung

$$\langle \vec{k} | \vec{r} \rangle = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} e^{-i\vec{k}\vec{r}} \quad \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

	Ortsdarstellung	Impulsdarstellung
Orthogonalität	$\langle \vec{r} \vec{r}' \rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$	$\langle \vec{k} \vec{k}' \rangle = \delta(\vec{k} - \vec{k}')$
Vollständigkeit	$\int d^3r \vec{r}\rangle \langle \vec{r} = \mathbb{1}$	$\int d^3k \vec{k}\rangle \langle \vec{k} = \mathbb{1}$
Ortsoperator \vec{r}	$\langle \vec{r} \vec{r} \vec{r}' \rangle = \vec{r} \delta(\vec{r} - \vec{r}')$	$\langle \vec{k} \vec{r} \vec{k}' \rangle = i \vec{\nabla}_{\vec{k}} \delta(\vec{k} - \vec{k}')$
Impulsoperator \vec{p}	$\langle \vec{r} \vec{p} \vec{r}' \rangle = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \delta(\vec{r} - \vec{r}')$	$\langle \vec{k} \vec{p} \vec{k}' \rangle = \hbar \vec{k} \delta(\vec{k} - \vec{k}')$
Schrödingerglg.	$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{r} \psi(t) \rangle =$ $\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right] \langle \vec{r} \psi(t) \rangle$	$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{k} \psi(t) \rangle = \int d^3k'$ $\left[\frac{\hbar^2 \vec{k}'^2}{2m} \delta(\vec{k} - \vec{k}') + \tilde{V}(\vec{k} - \vec{k}') \right] \langle \vec{k}' \psi(t) \rangle$
Wellenfunktion	$\psi(\vec{r}, t) = \langle \vec{r} \psi(t) \rangle$	$\psi(\vec{k}, t) = \langle \vec{k} \psi(t) \rangle$

1.2 Heisenbergsche Matrizenmechanik

Wir bilden nun die basisunabhängige Schrödingergleichung (1.5) auf ein diskretes **vollständiges Orthonormalsystem** (VONS) $\{|\phi_n\rangle\}_{n \in \mathbb{N}}$ ab. Weiters wollen wir uns damit beschäftigen, wie die Transformation zwischen verschiedenen VONS abläuft. Ein derartiges vollständiges Orthonormalsystem erhält man durch die Bestimmung der Eigenbasis zu einem Operator A. Es gilt:

$$A|\phi_n\rangle = a_n|\phi_n\rangle . \quad (1.13)$$

Um die Projektion durchzuführen, multiplizieren wir die basisunabhängige Schrödingergleichung (1.5) von links mit einem Vektor $\langle \phi_n |$. Weiters schieben wir auf

der rechten Seite eine vollständige Eins in ϕ_m , $\mathbb{1} = \sum_m |\phi_m\rangle\langle\phi_m|$, ein. Dabei ist zu beachten, dass $|\phi_n\rangle$ und $|\phi_m\rangle$ unterschiedliche Zustände der selben Basis sind.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\langle\phi_n|\psi(t)\rangle}_{\equiv\psi(n,t)=\psi_n(t)} = \sum_m \underbrace{\langle\phi_n|H|\phi_m\rangle}_{H_{nm}} \underbrace{\langle\phi_m|\psi(t)\rangle}_{\equiv\psi(m,t)}. \quad (1.14)$$

Wir erhalten somit die **Heisenbergsche Matrizendarstellung der Schrödingergleichung**:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(n, t) = \sum_m H_{nm} \psi(m, t). \quad (1.15)$$

Nun wollen wir zeigen, dass eine **Basistransformation** U , zwischen zwei vollständigen Orthonormalsystemen **unitär** ist:

$$UU^\dagger = U^\dagger U = \mathbb{1}. \quad (1.16)$$

Sei $\{|\tilde{\phi}_{n'}\rangle\}_{n' \in \mathbb{N}}$ ein anderes vollständiges Orthonormalsystem. Dann gilt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle\tilde{\phi}_{n'}|\psi(t)\rangle = \sum_{m'} \langle\tilde{\phi}_{n'}|H|\tilde{\phi}_{m'}\rangle \langle\tilde{\phi}_{m'}|\psi\rangle = \sum_{m'} \tilde{H}_{n'm'} \langle\tilde{\phi}_{m'}|\psi(t)\rangle.$$

In der Folge wollen wir das Matricelement $\langle\tilde{\phi}_{n'}|H|\tilde{\phi}_{m'}\rangle = \tilde{H}_{n'm'}$ betrachten. Dazu schieben wir zwei vollständige Einsen der alten Basis ein:

$$\tilde{H}_{n'm'} = \sum_n \sum_m \underbrace{\langle\tilde{\phi}_{n'}|\phi_n\rangle}_{U_{n'n}} \underbrace{\langle\phi_n|H|\phi_m\rangle}_{H_{nm}} \underbrace{\langle\phi_m|\tilde{\phi}_{m'}\rangle}_{U_{mm'}}. \quad (1.17)$$

Wir führen $U_{mm'}$ als

$$U_{mm'} \equiv \langle\phi_m|\tilde{\phi}_{m'}\rangle = \int d^3r \underbrace{\langle\phi_m|\vec{r}\rangle}_{\phi_m^*(\vec{r})} \underbrace{\langle\vec{r}|\tilde{\phi}_{m'}\rangle}_{\tilde{\phi}_{m'}(\vec{r})}$$

ein. Weiters gilt:

$$\langle\tilde{\phi}_{n'}|\phi_n\rangle = (\langle\phi_n|\tilde{\phi}_{n'}\rangle)^* \equiv (U_{nn'})^* = (U)^\dagger_{n'n}.$$

Nun können wir zeigen, dass der Operator U der Basistransformation ein **unitärer Operator** ist:

$$(UU^\dagger)_{nm} = \sum_{n'} U_{nn'} U_{n'm}^\dagger = \sum_{n'} \langle\phi_n|\tilde{\phi}_{n'}\rangle \langle\tilde{\phi}_{n'}|\phi_m\rangle = \langle\phi_n|\phi_m\rangle = \delta_{nm}.$$

Beachte: Statt einem diskreten vollständigen Orthonormalsystem ist auch ein kontinuierliches vollständiges Orthonormalsystem möglich:

$$n \leftrightarrow \vec{r} \quad \sum_n \leftrightarrow \int d^3r .$$

Man kann \tilde{H} vereinfacht auch als **Matrixgleichung** angeben:

$$\tilde{H} = U^\dagger H U . \quad (1.18)$$

Hat man es mit einem zeitunabhängigen Problem zu tun, so ergibt sich die Schrödingergleichung zu:

$$\sum_m \delta_{nm} E \Psi_m = \sum_m H_{nm} \Psi_m ,$$

bzw. in der Matrixschreibweise:

$$(H - E \cdot \mathbf{1}) \Psi = 0 .$$

Man erhält also die Eigenwerte der Schrödingergleichung durch das Lösen von:

$$\det(H - E \cdot \mathbf{1}) = 0 .$$

1.3 Bilder der Zeitentwicklung

In diesem Abschnitt werden wir die verschiedenen Bilder der Zeitentwicklung besprechen. Man unterscheidet zwischen dem **Schrödinger-**, dem **Heisenberg-** und dem **Wechselwirkungsbild**. Im Schrödingerbild steckt die Zeitabhängigkeit in den Zuständen und die Operatoren sind zeitunabhängig. Im Heisenbergbild ist es genau umgekehrt. Beim Wechselwirkungsbild sind sowohl die Zustände als auch die Operatoren zeitabhängig.

1.3.1 Das Schrödingerbild

Im Schrödingerbild erhält man den Zustand $|\psi(t)\rangle$ zum Zeitpunkt t indem man den Zustand $|\psi(t=0)\rangle$ zum Zeitpunkt $t=0$ mit Hilfe des Zeitentwicklungsoperators $U(t)$ entwickelt:

$$|\psi(t)\rangle = U(t) |\psi(t=0)\rangle . \quad (1.19)$$

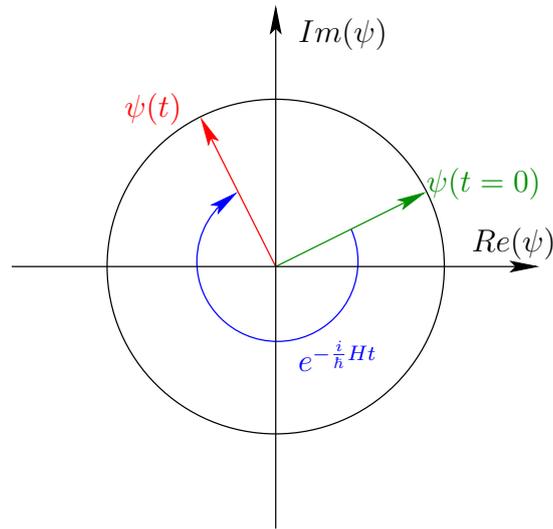


Abbildung 1.2: Teilchenzahlerhaltung bei der Zeitentwicklung.

Den Zeitentwicklungsoperator $U(t)$ erhält man indem man Gleichung (1.19) in die basisunabhängige Schrödingergleichung (1.5) einsetzt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t) |\psi(t=0)\rangle = H U(t) |\psi(t=0)\rangle .$$

Diese Gleichung muss für alle $|\psi(t=0)\rangle$ gelten. Daher gilt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t) = H U(t) .$$

Aus dieser Differentialgleichung ergibt sich der **Zeitentwicklungsoperator $U(t)$** zu:

$$\boxed{U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} .} \quad (1.20)$$

Der Zeitentwicklungsoperator $U(t)$ muss unitär sein, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $1 = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t)$ für alle Zeiten erhalten bleibt (siehe Abb. 1.2).

Beweis:

$$U^\dagger U = e^{\frac{i}{\hbar} H^\dagger t} e^{-\frac{i}{\hbar} H t} = \mathbb{1} ,$$

wegen $H = H^\dagger$, da der Hamiltonoperator hermitesch ist.

Beachte: Die Exponentialfunktion eines Operators können wir als Taylorreihe definieren:

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} = \sum_n \frac{1}{n!} \left(-\frac{i}{\hbar} H t\right)^n .$$

1.3.2 Das Heisenbergbild

Im Heisenbergbild sind die Zustände $|\psi_H\rangle$ zeitunabhängig und stimmen mit $|\psi(t=0)\rangle$ im Schrödingerbild überein:

$$|\psi_H(t)\rangle \equiv U^{-1}(t)|\psi(t)\rangle = U^\dagger U|\psi(t=0)\rangle = |\psi(0)\rangle \equiv |\psi_H\rangle. \quad (1.21)$$

Wir erhalten die zeitabhängigen Operatoren $A_H(t)$ des Heisenbergbildes über die Forderung, dass die Erwartungswerte in beiden Bildern gleich sein müssen (physikalische Messergebnisse hängen nicht von der Wahl der Darstellung ab):

$$\langle\psi(t)|A|\psi(t)\rangle = \langle\psi_H|A_H(t)|\psi_H\rangle. \quad (1.22)$$

Wir schieben jetzt auf der linken Seite von Gleichung (1.22) zwei vollständige Einsen $\mathbb{1} = UU^\dagger$ ein:

$$\underbrace{\langle\psi(t)|}_{\langle\psi_H|} U \underbrace{U^\dagger A U}_{A_H(t)} \underbrace{U|\psi(t)\rangle}_{|\psi_H\rangle} = \langle\psi_H|A_H(t)|\psi_H\rangle.$$

Damit ergibt sich für den **Operator im Heisenbergbild**:

$$A_H(t) = U^\dagger(t) A U(t) = e^{\frac{i}{\hbar}Ht} A e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}. \quad (1.23)$$

Die Heisenbergsche Bewegungsgleichung

Zur Ableitung der Heisenbergschen Bewegungsgleichung bilden wir die totale Zeitableitung von $A_H(t)$, wobei wir Gleichung (1.23) für $A_H(t)$ einsetzen und beachten, dass $[H, U] = 0$ gilt:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} A_H(t) &= \frac{d}{dt} [U^\dagger(t) A U(t)] = \frac{d}{dt} [e^{\frac{i}{\hbar}Ht} A e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}] \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial t} e^{\frac{i}{\hbar}Ht}\right) A e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} + e^{\frac{i}{\hbar}Ht} \underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial t} A\right)}_{\equiv \frac{\partial}{\partial t} A_H(t)} e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} + e^{\frac{i}{\hbar}Ht} A \left(\frac{\partial}{\partial t} e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}\right) \\ &= \frac{i}{\hbar} H \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar}Ht} A e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}}_{A_H(t)} + \frac{\partial}{\partial t} A_H(t) - \frac{i}{\hbar} \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar}Ht} A e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}}_{A_H(t)} H \\ &= \frac{1}{i\hbar} \underbrace{[A_H(t)H - HA_H(t)]}_{[A_H(t), H]} + \frac{\partial}{\partial t} A_H(t) \\ &= \frac{1}{i\hbar} [A_H(t), H] + \frac{\partial}{\partial t} A_H(t). \end{aligned}$$

Wir multiplizieren nun diese Gleichung mit $i\hbar$ und erhalten die **allgemeine Form der Heisenbergschen Bewegungsgleichung**:

$$\boxed{i\hbar \frac{d}{dt} A_H(t) = [A_H(t), H] + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} A_H(t)} . \quad (1.24)$$

Der letzte Term tritt nur dann auf, wenn der Operator A im Schrödingerbild zeitabhängig ist. Da wir uns aber meist mit Problemen mit einem zeitunabhängigen Operator beschäftigen, vereinfacht sich die Heisenbergsche Bewegungsgleichung in der Regel zu:

$$i\hbar \frac{d}{dt} A_H(t) = [A_H(t), H] . \quad (1.25)$$

Energieerhaltung

Wir betrachten nun einen im Schrödingerbild zeitunabhängigen Hamiltonoperator und erhalten mit Gleichung (1.23):

$$H_H(t) = e^{\frac{i}{\hbar} H t} H e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \stackrel{[H,U]=0}{=} \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar} H t} e^{-\frac{i}{\hbar} H t}}_1 H = H .$$

Der Hamiltonoperator im Heisenbergbild ist in diesem Fall ebenfalls zeitunabhängig und gleich dem Hamiltonoperator im Schrödingerbild. Der Erwartungswert der Energie ist also zeitlich konstant:

$$E = \langle H_H(t) \rangle = \langle \psi_H | H_H(t) | \psi_H \rangle = \langle \psi_H | H | \psi_H \rangle = \text{const.} .$$

Erhaltungsgrößen

Allgemein ergibt sich aus der Heisenbergschen Bewegungsgleichung (1.25), dass der Erwartungswert von $A_H(t)$ immer dann eine Erhaltungsgröße ist, wenn $A_H(t)$ mit dem Hamiltonoperator vertauscht, also $[A_H(t), H] = 0$:

$$i\hbar \frac{d}{dt} A_H(t) = [A_H(t), H] = 0 .$$

Quantenmechanische Version der klassischen Hamiltonschen Bewegungsgleichungen

Wir betrachten den Orts- und den Impulsoperator in einer Dimension. Es handelt sich dabei um zwei kanonisch konjugierte Operatoren. Dies können wir zum Beispiel in der Ortsdarstellung ($x \rightarrow x, p_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$) zeigen:

$$[p, x] \rightarrow \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, x \right] = \frac{\hbar}{i} \left(\underbrace{\frac{\partial}{\partial x} x}_{\left(\frac{\partial}{\partial x} x\right) + x \frac{\partial}{\partial x}} - x \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} \underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial x} x \right)}_1 = \frac{\hbar}{i} ,$$

$$\boxed{[p, x] = \frac{\hbar}{i}} \quad (1.26)$$

Wir stellen nun die Heisenbergsche Bewegungsgleichung (1.25) für den Impulsoperator auf, wobei wir gleich auf beiden Seiten mit $\frac{1}{i\hbar}$ multiplizieren:

$$\frac{d}{dt} p_H(t) = \frac{1}{i\hbar} [p_H, H] \quad (1.27)$$

Für diese Gleichung existiert ein Analogon in der klassischen Mechanik:

$$\dot{p} = \{p, H\} \quad (1.28)$$

wobei $\{p, H\}$ die Poissonklammer darstellt.

Beachte: Die Poissonklammern der klassischen Mechanik entsprechen den quantenmechanischen Kommutatoren.

Da wir nun diese Analogie zwischen klassischer Mechanik und Quantenmechanik gefunden haben, wollen wir im nächsten Schritt auch ein Analogon zu den Hamiltonschen Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik suchen. Dazu berechnen wir den in Gleichung (1.27) auftretenden Kommutator für einen allgemeinen Hamiltonoperator, in dem p^m und x^n mit beliebigen Potenzen $n, m \in \mathbb{N}$ auftreten.

Der p -abhängige Teil des Hamiltonoperators vertauscht mit p :

$$[p, p^m] = 0 \quad (1.29)$$

Für den x -abhängigen Teil berechnen wir uns den Kommutator $[p, x^n]$ in Ortsdarstellung (die Beziehung folgt aber auch aus $[p, x] = \frac{\hbar}{i}$ via vollständiger Induktion):

$$[p, x^n] \rightarrow \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, x^n \right] = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x} x^n - x^n \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x} x^n \right) = \frac{\hbar}{i} n x^{n-1} \quad ,$$

$$\boxed{[p, x^n] = \frac{\hbar}{i} n x^{n-1} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} x^n} \quad (1.30)$$

Mit diesen Ergebnissen gehen wir nun in die Heisenbergsche Bewegungsgleichung für den Impulsoperator (1.27) ein, wobei wir p_H im Kommutator mit Gleichung (1.23) umschreiben und $[H, U] = 0$ verwenden:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} p_H(t) &= \frac{1}{i\hbar} [p_H, H(x, p)] = \frac{1}{i\hbar} [U^\dagger p U, H(x, p)] \\ &= \frac{1}{i\hbar} U^\dagger \underbrace{[p, H(x, p)]}_{\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} H(x, p)} U = -\frac{\partial}{\partial x_H} H(x_H, p_H) \quad . \end{aligned}$$

Um eine Analogie mit den klassischen Gleichungen herstellen zu können, bilden wir den Erwartungswert:

$$\frac{d}{dt} \langle p_H(t) \rangle = \left\langle - \frac{\partial}{\partial x_H} H(x_H, p_H) \right\rangle . \quad (1.31)$$

Wir haben für den Impulsoperator p die quantenmechanische Version

$$\frac{d}{dt} \langle p_H(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} [p_H, H] = \left\langle - \frac{\partial}{\partial x_H} H(x_H, p_H) \right\rangle \quad (1.32)$$

der klassischen Hamiltonschen Bewegungsgleichung

$$\dot{p} = \{p, H\} = - \frac{\partial}{\partial x} H(x, p)$$

gefunden.

Für den Ortsoperator x ergibt sich nach einer analogen Rechnung:

$$\frac{d}{dt} \langle x_H(t) \rangle = \frac{1}{i\hbar} [x_H, H] = \left\langle \frac{\partial}{\partial p_H} H(x_H, p_H) \right\rangle , \quad (1.33)$$

als quantenmechanische Version der klassischen Hamiltonschen Bewegungsgleichung:

$$\dot{x} = \{x, H\} = \frac{\partial}{\partial p} H(x, p) .$$

Ehrenfestsches Theorem

Das **Ehrenfestsche Theorem** besagt, dass die klassischen Bewegungsgleichungen für die quantenmechanischen Erwartungswerte für Potentiale $V(x)$ mit dem Polynomgrad ≤ 2 in x gelten.

Im Allgemeinen folgen die quantenmechanischen Erwartungswerte **nicht** den klassischen Bewegungsgleichungen.

Um das Ehrenfestsche Theorem zu beweisen, nehmen wir einen Hamiltonoperator an, der neben der kinetischen Energie ein allgemeines Potential mit Termen bis zur Ordnung x^2 enthält:

$$H(x_H, p_H) = \frac{p_H^2}{2m} + \alpha x_H + \frac{\beta}{2} x_H^2 .$$

Mit diesem allgemeinen Hamiltonoperator gehen wir jetzt in Gleichung (1.33) und erhalten:

$$\frac{d}{dt} \langle x_H \rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial p_H} \left(\frac{p_H^2}{2m} + \alpha x_H + \frac{\beta}{2} x_H^2 \right) \right\rangle = \left\langle \frac{p_H}{m} \right\rangle .$$

Wir formen dieses Ergebnis auf $\langle p_H \rangle = m \frac{d}{dt} \langle x_H \rangle$ um und erkennen, dass eine Übereinstimmung mit dem klassischen Ausdruck $p = m v = m \dot{x}$ gegeben ist. Nun verwenden wir Gleichung (1.32):

$$\frac{d}{dt} \langle p_H \rangle = \left\langle - \frac{\partial}{\partial x_H} \left(\frac{p_H^2}{2m} + \alpha x_H + \frac{\beta}{2} x_H^2 \right) \right\rangle = -\alpha - \beta \langle x_H \rangle .$$

Setzen wir $\alpha = 0$ so haben wir mit dieser Gleichung das Hooke'sche Gesetz $\dot{p} = F = -\beta x$ erhalten.

Die quantenmechanischen Erwartungswerte stimmen also in diesem einfachen Beispiel mit den klassischen Bewegungsgleichungen überein. Sobald aber im Potential ein höherer Term als x^2 auftritt, ist diese Übereinstimmung nicht mehr gegeben.

Als einfaches Beispiel nehmen wir ein Potential an, das zusätzlich noch einen Term der Ordnung x^3 enthält. Gleichung (1.32) ergibt:

$$\frac{d}{dt} \langle p_H \rangle = \left\langle - \frac{\partial}{\partial x_H} \left(\frac{p^2}{2m} + \alpha x_H + \frac{\beta}{2} x_H^2 + \frac{\gamma}{3} x_H^3 \right) \right\rangle = -\alpha - \beta \langle x_H \rangle - \gamma \langle x_H^2 \rangle .$$

Beachte: Im Allgemeinen gilt: $\langle x_H^2 \rangle \neq \langle x_H \rangle^2$.

Daher folgen die quantenmechanischen Erwartungswerte für Potentiale mit höheren Termen als x^2 **nicht** den klassischen Bewegungsgleichungen.

1.3.3 Das Wechselwirkungsbild

Das Wechselwirkungsbild eignet sich bei Problemen mit einem zeitabhängigen Hamiltonoperator $H(t)$. Dieser Hamiltonoperator lässt sich in einen zeitunabhängigen Teil H_0 und einen zeitabhängigen Teil $V(t)$ zerlegen:

$$H = H_0 + V(t) . \quad (1.34)$$

Wir definieren die Zeitentwicklung bezüglich H_0 :

$$U_0(t) \equiv e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} , \quad (1.35)$$

welche in die Operatoren einfließen soll:

$$A_I(t) \equiv U_0^\dagger A U_0 . \quad (1.36)$$

Um die Zustände des Wechselwirkungsbildes zu erhalten fordern wir wieder, dass die Erwartungswerte im Wechselwirkungsbild und im Schrödingerbild gleich sein müssen:

$$\langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \langle \psi_I(t) | A_I(t) | \psi_I(t) \rangle . \quad (1.37)$$

Einsetzen von Gleichung (1.36) ergibt:

$$\langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle = \underbrace{\langle \psi_I(t) | U_0^\dagger(t)}_{\langle \psi(t) |} A \underbrace{U_0 | \psi_I(t) \rangle}_{| \psi(t) \rangle} .$$

Für den Zustand $|\psi_I(t)\rangle$ im Wechselwirkungsbild ergibt sich:

$$|\psi_I(t)\rangle = U_0^\dagger(t) |\psi(t)\rangle . \quad (1.38)$$

Der Index I steht für den englischen Begriff "interaction".

Die Zeitentwicklung im Wechselwirkungsbild erfolgt über den entsprechenden Zeitentwicklungsoperator des Wechselwirkungsbildes $U_I(t)$:

$$|\psi_I(t)\rangle = U_I(t) \underbrace{|\psi_I(0)\rangle}_{| \psi(0) \rangle} = U_I(t) |\psi(0)\rangle . \quad (1.39)$$

Einsetzen von (1.38) in (1.39) und Umformen nach $|\psi(t)\rangle$ liefert:

$$|\psi(t)\rangle = \underbrace{U_0(t) U_I(t)}_{U(t)} |\psi(0)\rangle . \quad (1.40)$$

Obige Gleichung (1.40) sorgt durch Vergleich mit der Zeitentwicklung im Schrödingerbild laut (1.19) für den Zusammenhang der Zeitentwicklungsoperatoren aus Schrödinger- und Wechselwirkungsbild:

$$U(t) = U_0(t) U_I(t) . \quad (1.41)$$

Durch eine analoge Rechnung wie bei der Herleitung der Heisenbergschen Bewegungsgleichung, wobei an die Stelle von $U(t) \rightarrow U_0(t)$ und an die Stelle von $H \rightarrow H_0$ treten, ergibt sich für die Operatoren des Wechselwirkungsbildes folgende Gleichung:

$$\boxed{i\hbar \frac{d}{dt} A_I(t) = [A_I(t), H_0]} . \quad (1.42)$$

Nun fehlt uns noch die Gleichung für die Zeitentwicklung des Zustandes im Wechselwirkungsbild. Dazu gehen wir von der abstrakten, basisunabhängigen Schrödingergleichung (1.5) aus. Wir multiplizieren Gleichung (1.38) mit $U_0(t)$ von links und erhalten dadurch $|\psi(t)\rangle = U_0(t) |\psi_I(t)\rangle$:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle &= H |\psi(t)\rangle \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_0(t) |\psi_I(t)\rangle &= H U_0(t) |\psi_I(t)\rangle \\ i\hbar \left[\underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial t} U_0(t) \right)}_{-\frac{i}{\hbar} H_0 U_0(t)} |\psi_I(t)\rangle + U_0(t) \left(\frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle \right) \right] &= [H_0 + V(t)] U_0(t) |\psi_I(t)\rangle . \end{aligned}$$

Der Term $H_0 U_0(t) |\psi_I(t)\rangle$ tritt auf beiden Seiten auf und kann daher gekürzt werden. Damit ergibt sich:

$$i\hbar U_0(t) \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = V(t) U_0(t) |\psi_I(t)\rangle .$$

Nun multiplizieren wir die Gleichung mit $U_0^\dagger(t)$ von links:

$$i\hbar \underbrace{U_0^\dagger(t) U_0(t)}_1 \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = \underbrace{U_0^\dagger(t) V(t) U_0(t)}_{V_I(t)} |\psi_I(t)\rangle .$$

Die **Zustandsgleichung des Wechselwirkungsbildes** lautet also:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_I(t)\rangle = V_I(t) |\psi_I(t)\rangle .} \quad (1.43)$$

Kapitel 2

Störungstheorie und Variationsverfahren

Die Schrödingergleichung ist im Prinzip nur für wenige Fälle analytisch lösbar. Insbesondere sind dies:

- (stückweise) konstante Potentiale,
- $\frac{1}{r}$ -abhängige Potentiale (Wasserstoffproblem),
- das harmonische Oszillatorpotential.

Für alle anderen Probleme benötigt man Näherungsverfahren zur approximativen oder zur numerischen Lösung der Schrödingergleichung. Erstere werden in diesem Kapitel besprochen.

Wir werden mit der zeitunabhängigen Störungstheorie (für nicht-entartete und entartete Eigenwerte) beginnen, für welche einige Beispiele kurz vorgeführt werden. Anschließend wird das Ritzsche Variationsprinzip vorgestellt und besprochen. Zu guter Letzt widmen wir uns der zeitabhängigen Störungstheorie.

2.1 Zeitunabhängige Störungstheorie

In der zeitunabhängigen Störungstheorie wird der Hamiltonoperator H in einen exakt lösbaren Anteil H_0 und eine Störung λV zerlegt, wobei für die Herleitungen angenommen wird, dass der Parameter $\lambda \ll 1$. H hängt hierbei nicht explizit von der Zeit t ab (wie der Name des Kapitels schon suggeriert):

$$H(\lambda) = H_0 + \lambda V . \quad (2.1)$$

Hierbei wird die Schrödingergleichung für den ungestörten Anteil H_0 bereits als gelöst angesehen:

$$H_0|\psi_n^{(0)}\rangle = \epsilon_n|\psi_n^{(0)}\rangle . \quad (2.2)$$

Das Einschalten der Störung λV wird die Wellenfunktion $|\psi_n\rangle$ und die zugehörigen Energieeigenwerte E_n verändern. Es gilt nun die Schrödingergleichung für den gesamten Hamilton-Operator H ,

$$H(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle , \quad (2.3)$$

näherungsweise zu lösen. Die grundlegende Idee der Störungstheorie ist nun, sowohl die Wellenfunktionen $|\psi_n(\lambda)\rangle$ als auch die zugehörigen Energieeigenwerte E_n jeweils in eine Taylorreihe bezüglich λ bis zur 2. Ordnung zu entwickeln:

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + O(\lambda^3) , \quad (2.4)$$

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + O(\lambda^3) . \quad (2.5)$$

Beachte:

- Die $|\psi_n^{(k)}\rangle$ und die $E_n^{(k)}$ heißen Korrekturen der Eigenzustände bzw. Energiekorrekturen k-ter Ordnung in λ .
- Die $|\psi_n^{(0)}\rangle$ und die $E_n^{(0)} = \epsilon_n$ entsprechen den Eigenfunktionen und Energieeigenwerten des ungestörten Problems laut Gleichung (2.2).
- Die $|\psi_n^{(k>0)}\rangle$ sind so gewählt (normiert), dass sie keinen Anteil mehr in Richtung $|\psi_n^{(0)}\rangle$ haben (siehe Abbildung 2.1), d.h. es gilt:

$$|\psi_n^{(k>0)}\rangle \perp |\psi_n^{(0)}\rangle . \quad (2.6)$$

Dies ist o.B.d.A. möglich, da uns die Normierung der Wellenfunktion frei steht und wir diese so wählen können, dass

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n(\lambda) \rangle = 1 ,$$

woraus unmittelbar (2.6) folgt.

Einsetzen von (2.4) und (2.5) in (2.3) und Vernachlässigen von Termen $O(\lambda^3)$ liefert:

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda V) [|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle] \\ = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)}) [|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle] . \end{aligned}$$

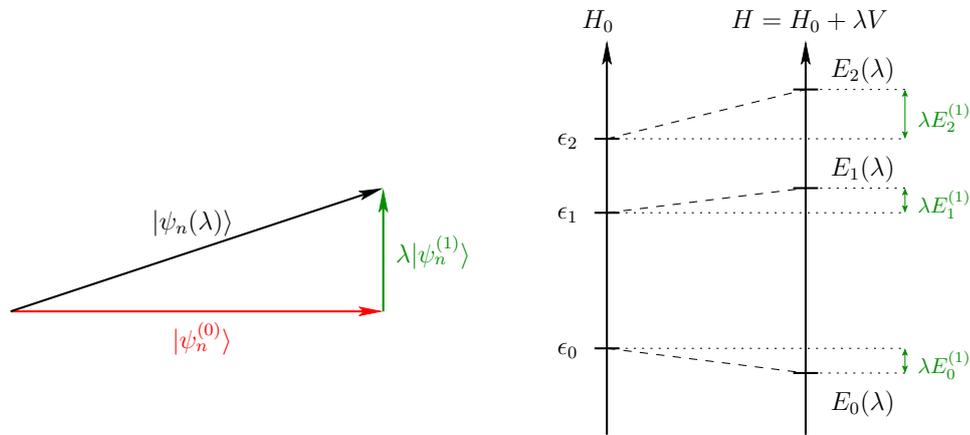


Abbildung 2.1: Veranschaulichung der gestörten Eigenfunktionen und Eigenwerte in 1. Ordnung in λ .

Im nächsten Schritt multiplizieren wir aus und ordnen nach der Potenz von λ :

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{H_0|\psi_n^{(0)}\rangle}_{\lambda^0} + \underbrace{\lambda V|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda H_0|\psi_n^{(1)}\rangle}_{\lambda^1} + \underbrace{\lambda^2 H_0|\psi_n^{(2)}\rangle + \lambda^2 V|\psi_n^{(1)}\rangle}_{\lambda^2} + O(\lambda^3) \\
 &= \underbrace{E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle}_{\lambda^0} + \underbrace{\lambda E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle}_{\lambda^1} \\
 & \quad + \underbrace{\lambda^2 E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + \lambda^2 E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle}_{\lambda^2} + O(\lambda^3).
 \end{aligned}$$

Ordnen und Vernachlässigen der Terme $O(\lambda^3)$ liefert folgende 3 Gleichungen:

$$O(\lambda^0): H_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (2.7)$$

$$O(\lambda^1): V|\psi_n^{(0)}\rangle + H_0|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle, \quad (2.8)$$

$$O(\lambda^2): H_0|\psi_n^{(2)}\rangle + V|\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle. \quad (2.9)$$

Gleichung (2.7) entspricht wieder der ungestörten Schrödingergleichung (2.2) und ist schon bekannt.

Ziel ist es jetzt, aus den beiden anderen Gleichungen (2.8) und (2.9) die **Energiekorrekturen** und die **Korrekturen der Eigenzustände für die 1. und 2. Ordnung Störungstheorie** zu berechnen.

Projizieren von (2.8) auf $\langle\psi_n^{(0)}|$ (unter Verwendung der aus (2.6) folgenden Be-

ziehung: $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$) liefert:

$$\begin{aligned} \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle + \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | H_0 | \psi_n^{(1)} \rangle}_{\langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(0)} \rangle} &= \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle \\ \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle + E_n^{(0)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle}_0 &= E_n^{(0)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle}_0 + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle}_1. \end{aligned}$$

Dies liefert die gesuchten **Energiekorrekturen 1. Ordnung**:

$$\boxed{E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle.} \quad (2.10)$$

In weiterer Folge wollen wir die **Korrektur für die Eigenzustände erster Ordnung** $|\psi_n^{(1)}\rangle$ berechnen. Hierfür wird es wichtig sein, zwei prinzipielle Fälle für das ungestörte Problem zu unterscheiden:

- **Nicht-entartete Eigenwerte:**
Für alle Eigenzustände gibt es unterschiedliche Eigenwerte. $\epsilon_n \neq \epsilon_m$ für $n \neq m$.
- **Entartete Eigenwerte:**
Es gibt unterschiedliche Eigenzustände, zu denen der selbe Eigenwert gehört. $\epsilon_n = \epsilon_m$ für $n \neq m$.

Nicht-entartete Störungstheorie

Durch Einschreiben einer vollständigen Eins (1) erhalten wir für die Korrekturen der Eigenzustände:

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |\psi_m^{(0)}\rangle \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle. \quad (2.11)$$

Beachte: Hier darf die Summe über alle $m \neq n$ gebildet werden, da das innere Produkt $\langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle$ für $m = n$ laut Gleichung (2.6) sowieso verschwinden würde.

Für die Berechnung der $|\psi_n^{(1)}\rangle$ müssen wir laut (2.11) deren **Projektionen** $\langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle$ auf die ungestörten Eigenzustände für $m \neq n$ berechnen. Dies geschieht durch Projektion der Gleichung (2.8) auf $\langle \psi_m^{(0)} |$:

$$\begin{aligned} \langle \psi_m^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle + \underbrace{\langle \psi_m^{(0)} | H_0 | \psi_n^{(1)} \rangle}_{\langle \psi_m^{(0)} | E_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle} &= \langle \psi_m^{(0)} | E_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_m^{(0)} | E_n^{(1)} | \psi_n^{(0)} \rangle \\ \underbrace{E_m^{(0)}}_{\epsilon_m} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle - \underbrace{E_n^{(0)}}_{\epsilon_n} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle &= -\langle \psi_m^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle + E_n^{(1)} \underbrace{\langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle}_{\delta_{mn}=0}. \end{aligned}$$

Dies liefert die gesuchten **Projektionen**:

$$\langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = \frac{\langle \psi_m^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m}. \quad (2.12)$$

Einsetzen von Gleichung (2.12) in Gleichung (2.11) liefert die gewünschten **Korrekturen der Eigenzustände 1. Ordnung**:

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |\psi_m^{(0)}\rangle \frac{\langle \psi_m^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (2.13)$$

Beachte: Die Tatsache, dass die Eigenzustände nicht entartet sind ($\epsilon_m \neq \epsilon_n$ für alle $m \neq n$) ist entscheidend, da sonst die rechte Seite in Gleichung (2.13) divergieren würde. Für entartete Eigenwerte ist diese Art der Berechnung nicht zulässig. Diesen Fall werden wir im nächsten Abschnitt betrachten.

Das nächste Ziel ist es, die **Energiekorrekturen 2. Ordnung $E_n^{(2)}$** zu berechnen. Hierfür projizieren wir analog zur Berechnung der Korrekturen 1. Ordnung die Gleichung (2.9) auf die $\langle \psi_n^{(0)} |$:

$$\begin{aligned} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | H_0 | \psi_n^{(2)} \rangle}_{\langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle} + \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(1)} \rangle &= \\ \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(2)} | \psi_n^{(0)} \rangle & \\ \underbrace{E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle - E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle}_0 + \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(1)} \rangle &= \\ E_n^{(1)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle}_0 + E_n^{(2)} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle}_1, & \end{aligned}$$

woraus das Zwischenergebnis

$$E_n^{(2)} = \langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_n^{(1)} \rangle \quad (2.14)$$

folgt.

Diese Gleichung (2.14) liefert nach Einsetzen von (2.13) die gesuchten **Energiekorrekturen 2. Ordnung**:

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_m^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | V | \psi_n^{(0)} \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | V | \psi_m^{(0)} \rangle|^2}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (2.15)$$

Beachte:

- Die Grundzustandsenergie ($n = 0$) wird in 2. Ordnung immer reduziert.
- Statt bei der 2. Ordnung in λ abzurechnen, können wir natürlich zu höheren Ordnungen analog gehen.
- Selbst wenn $E(\lambda)$ und $|\psi_n^{(0)}\rangle$ nicht analytisch in λ sind, erhält man oft gute Ergebnisse für kleines λ (asymptotische Reihe; z.B. g Faktor des Elektrons).

2.2 Entartete Störungstheorie

Von entarteten Zuständen spricht man nun, wenn im ungestörten Problem gleiche Energieeigenwerte zu unterschiedlichen Eigenzuständen auftreten. Dies ist im Allgemeinen (z.B. Wasserstoff-Problem) auch der Fall.

Wie bereits erwähnt ist für entartete Zustände die Berechnung von (2.13) nicht zulässig, da in diesem Fall die Energienenner verschwinden würden. Dies deutet bereits auf **große Korrekturen** hin.

Der Ausweg ist in diesem Fall ein Basiswechsel und Diagonalisieren der Störmatrix im entarteten Unterraum. Im Allgemeinen wird dadurch die Entartung (zumindest teilweise) aufgehoben und man kann die Energiekorrekturen erster Ordnung in Form der Eigenwerte der Störmatrix ablesen.

Man wählt also im entarteten Unterraum eine neue Basis $|\tilde{\psi}_n^{(0)}\rangle$, für die gilt:

$$\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} | V | \tilde{\psi}_m^{(0)} \rangle \sim \delta_{mn} .$$

Im Allgemeinen vertauschen H und V nicht ($[H, V] \neq 0$), weswegen beide nicht gleichzeitig diagonalisierbar sind. Jedoch gilt im entarteten Unterraum wegen $H = \epsilon_n \cdot \mathbb{1}$ sehr wohl $[H, V] = 0$, weswegen hier H und V gleichzeitig diagonalisiert werden können.

Ist dies geschehen, kann man die Energiekorrekturen 1. Ordnung als Eigenwerte der Störmatrix ablesen:

$$E_n^{(1)} = \langle \tilde{\psi}_n^{(0)} | V | \tilde{\psi}_n^{(0)} \rangle \quad (2.16)$$

Beachte:

- Im Allgemeinen ist ein Basiswechsel nicht stetig in λ , weshalb dieser Vorgang zu großen Korrekturen führt, welche sich aus (2.16) ergeben.
- Die Entartung der Zustände wird im Normalfall durch den Basiswechsel aufgehoben.

- Die neuen Eigenzustände sind die Eigenvektoren zum zugehörigen Eigenwert (Energiekorrektur), die sich durch die Diagonalisierung von V ergeben.

Die **Energiekorrekturen 2. Ordnung** lassen sich in der neuen Basis analog zu Gleichung (2.15) berechnen.

$$E_n^{(2)} = \sum_{\epsilon_m \neq \epsilon_n} \frac{\langle \tilde{\psi}_n^{(0)} | V | \tilde{\psi}_m^{(0)} \rangle \langle \tilde{\psi}_m^{(0)} | V | \tilde{\psi}_n^{(0)} \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (2.17)$$

2.3 Anwendungsbeispiele der Störungstheorie

Um die vorangegangenen theoretischen Ausführungen etwas verständlicher zu machen, werden im Folgenden Anwendungsbeispiele der Störungstheorie besprochen und Ansätze zur Berechnung der jeweiligen Korrekturen gezeigt. Diese Beispiele werden sein:

- der Stark-Effekt,
- die relativistische kinetische Energie,
- der Darwin-Term,
- die Spin-Bahn-Kopplung,

wobei die letzten drei die Feinstruktur des Wasserstoff-Atoms verursachen.

2.3.1 Stark-Effekt

Der Stark-Effekt stellt eine Aufspaltung der entarteten Energieniveaus des Wasserstoffatoms bei Anlegen eines (schwachen) elektrischen Feldes dar.

Die Wirkung des elektrischen Feldes auf das System werden wir störungstheoretisch behandeln. Hierfür betrachten wir den ungestörten Hamilton-Operator des Wasserstoffproblems unter Vernachlässigung des Spins:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} .$$

Die Störung durch das elektrische Feld, das in z-Richtung angenommen werden darf ($\vec{E} = E \cdot \vec{e}_z$), kann beschrieben werden durch:

$$\lambda V = +|e|\vec{E} \cdot \vec{r} = |e|Ez ,$$

wobei $|e|E$ die Rolle des Parameters λ übernimmt. Die Kleinheit von E ist daher entscheidend für die Genauigkeit der störungstheoretischen Berechnungen der Korrekturen. Das elektrische Feld darf jedoch auch nicht zu klein sein, da sonst die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt werden müsste und alle folgenden Berechnungen in der Basis des Gesamtdrehimpulsoperators \vec{J} stattfinden müssten.

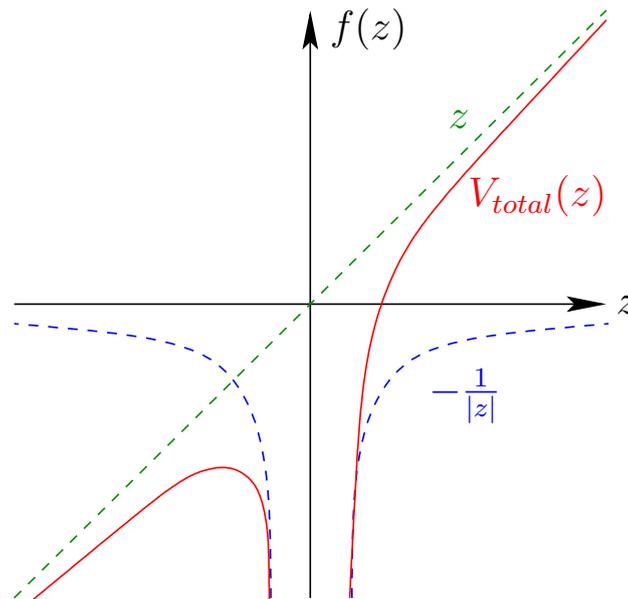


Abbildung 2.2: Skizze des Potentials V_{total} beim Stark-Effekt.

In weiterer Folge, wollen wir die [Energiekorrekturen 1. und 2. Ordnung](#) berechnen. Da die Energieniveaus des Wasserstoffatoms bezüglich der Hauptquantenzahl n entartet sind (alle Zustände mit gleicher Hauptquantenzahl besitzen die selbe Energie), ist es notwendig, entartete Störungstheorie anzuwenden. Die Lösungen der Schrödingergleichung des ungestörten Problems sind bereits aus der Quantentheorie I bekannt:

$$H_0|n l m\rangle = E_n|n l m\rangle .$$

Im Rahmen der entarteten Störungstheorie ist es das Ziel, die [Störung \$|e|Ez\$](#) zu [diagonalisieren](#). In weiterer Folge müssen wir also für festgehaltenes n (sprich im entarteten Unterraum) folgende Störmatrix in der Basis $|n l m\rangle$ des ungestörten Problems aufstellen:

$$\langle n l m ||e|Ez|n l' m'\rangle = |e|E\langle n l m |z|n l' m'\rangle . \quad (2.18)$$

Die Berechnung aller dieser Störmatrixelemente wäre sehr kompliziert und lange, weswegen wir durch [Symmetrieüberlegungen](#) versuchen herauszufinden, für welche l, m, l' und m' die Elemente aus (2.18) nicht verschwinden. Dies wird auf

zwei Auswahlregeln führen.

Zunächst betrachten wir den Kommutator von L_z und z , welcher bekanntermaßen verschwindet:

$$[L_z, z] = 0 . \quad (2.19)$$

Daraus folgt auch das Verschwinden der entsprechenden Matrix im entarteten Unterraum:

$$\langle n \ l \ m | [L_z, z] | n \ l' \ m' \rangle = 0 . \quad (2.20)$$

Durch Berechnung der linken Seite aus (2.20) und Verwenden der bekannten Eigenwertgleichung $L_z | n \ l \ m \rangle = \hbar m | n \ l \ m \rangle$ erhalten wir:

$$\begin{aligned} & \langle n \ l \ m | [L_z, z] | n \ l' \ m' \rangle \\ &= \langle n \ l \ m | (L_z z - z L_z) | n \ l' \ m' \rangle \\ &= \underbrace{\langle n \ l \ m | L_z z | n \ l' \ m' \rangle}_{\langle n \ l \ m | \hbar m} - \underbrace{\langle n \ l \ m | z L_z | n \ l' \ m' \rangle}_{\hbar m' | n \ l' \ m' \rangle} \\ &= \hbar(m - m') \langle n \ l \ m | z | n \ l' \ m' \rangle , \end{aligned}$$

was laut Gleichung (2.20) verschwinden soll. Daraus folgt nach Division durch \hbar :

$$(m - m') \langle n \ l \ m | z | n \ l' \ m' \rangle = 0 . \quad (2.21)$$

Das Produkt aus (2.21) kann nur 0 sein, wenn entweder $m - m' = 0$ oder $\langle n \ l \ m | z | n \ l' \ m' \rangle = 0$ gilt. Daraus ist zu schließen, dass die gesuchten Störmatrixelemente aus (2.18) nur $\neq 0$ sein können, wenn $m - m' = 0$. Dies ist die **1. Auswahlregel**:

$$\boxed{m = m' .} \quad (2.22)$$

Im Folgenden betrachten wir das Verhalten der Wellenfunktion unter Spiegelungen $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. Aus der Quantentheorie I weiß man, dass sich die Eigenfunktionen des Wasserstoffproblems im Ortsraum unter Spiegelungen wie folgt verhalten (Parität):

$$\psi_{nlm}(-\vec{r}) = (-1)^l \psi_{nlm}(\vec{r}) . \quad (2.23)$$

Die Matrixelemente aus (2.18) lassen sich im Ortsraum als Integrale schreiben:

$$\langle n \ l \ m | z | n \ l' \ m' \rangle = \int d^3r \psi_{nlm}^*(\vec{r}) z \psi_{n'l'm'}(\vec{r}) . \quad (2.24)$$

Die Variablentransformation (Spiegelung) $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$ in (2.24) bringt unter Verwendung von (2.23) mit der einfachen Rechenregel $(-1)^{l+l'} = (-1)^{l-l'}$:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} d^3r \psi_{nlm}^*(\vec{r}) z \psi_{nl'm'}(\vec{r}) &\stackrel{\vec{r} \rightarrow -\vec{r}}{=} \underbrace{\int_{\infty}^{-\infty} (-d^3r)}_{\int_{-\infty}^{\infty} d^3r} \psi_{nlm}^*(-\vec{r}) (-z) \psi_{nl'm'}(-\vec{r}) \\ &= (-1)^{l-l'+1} \int_{-\infty}^{\infty} d^3r \psi_{nlm}^*(\vec{r}) z \psi_{nl'm'}(\vec{r}) . \end{aligned} \quad (2.25)$$

Vergleich von (2.24) und (2.25) ergibt für die Matrixelemente aus (2.18) die Identität:

$$\langle n l m | z | n l' m' \rangle = (-1)^{l-l'+1} \langle n l m | z | n l' m' \rangle . \quad (2.26)$$

Gleichung (2.26) kann offensichtlich für nicht-verschwindende Matrixelemente nur gelten, wenn

$$l - l' + 1 \quad \text{gerade} \quad (2.27)$$

ist. Desweiteren kann man z.B. über das Additionstheorem für Drehimpulse zeigen, dass gilt (ohne Beweis):

$$|l - l'| \leq 1 . \quad (2.28)$$

Die logische Kombination aus (2.27) (l und l' müssen sich um mindestens 1 unterscheiden) und (2.28) (l und l' dürfen sich um maximal 1 unterscheiden) ergibt die **2. Auswahlregel** (l und l' unterscheiden sich genau um 1):

$$\boxed{l = l' \pm 1 .} \quad (2.29)$$

Grundzustand

Im Folgenden betrachten wir den Grundzustand mit $n = 1$. Da hier die bekannten Regeln für die Quantenzahlen ($l \leq n - 1$ und $|m| \leq l$) gelten, folgt sofort $l = m = 0$. Wie üblich gibt es daher nur den einen Grundzustand $|1 0 0\rangle$ (keine Entartung für $n = 1$), weswegen wir die Energiekorrekturen für den Grundzustand nach den Regeln der nicht-entarteten Störungstheorie laut Gleichung (2.10) als Erwartungswert der Störung berechnen:

$$E_1^{(1)} = \langle 1 0 0 | |e| E z | 1 0 0 \rangle . \quad (2.30)$$

Dieser Ausdruck auf der rechten Seite in (2.30) muss wegen der 2. Auswahlregel (2.29) verschwinden, woraus das **Verschwinden** für die **Energiekorrekturen 1. Ordnung für den Grundzustand** folgt:

$$\boxed{E_1^{(1)} = 0 .}$$

Die Berechnung der **Energiekorrekturen 2. Ordnung** erfolgt laut Gleichung (2.15) zu

$$E_1^{(2)} = \sum_{n=2}^{\infty} e^2 E^2 \frac{|\langle n \ 1 \ 0 | z | 1 \ 0 \ 0 \rangle|^2}{E_1 - E_n}, \quad (2.31)$$

wobei die Auswahlregeln (2.22) ($m' = 0 \Rightarrow m = 0$) und (2.29) ($l' = 0 \Rightarrow l = 1$) berücksichtigt wurden.

Die Berechnung der Matrixelemente in (2.31) und anschließende Summation über alle $n \geq 2$ ergibt die **Energiekorrekturen 2. Ordnung für den Grundzustand** (o.B.):

$$E_1^{(2)} = -\frac{9}{4} a^3 E^2,$$

wobei a der Bohrsche Atomradius ist.

Angeregte Zustände

Im Folgenden beschränken wir uns auf die 1. angeregten Zustände mit $n = 2$. Dafür ergeben sich nach den Regeln für die Quantenzahlen 4 entartete Zustände:

$$|2 \ 0 \ 0\rangle, \quad |2 \ 1 \ 0\rangle, \quad |2 \ 1 \ 1\rangle, \quad |2 \ 1 \ -1\rangle.$$

Um im Folgenden die **Energiekorrekturen 1. Ordnung** zu berechnen, müssen wir im entarteten Unterraum für $n = 2$ laut Gleichung (2.18) die **4 × 4-Störmatrix**

$$|e|E \langle 2 \ l \ m | z | 2 \ l' \ m' \rangle$$

aufstellen und diese **diagonalisieren**.

Es ist jedoch sinnvoll, sich zunächst zu überlegen, welche Matrixelemente aufgrund der Auswahlregeln verschwinden. Wegen (2.22) haben die beiden Zustände $|2 \ 1 \ \pm 1\rangle$ nur verschwindende Matrixelemente mit den anderen beiden Zuständen:

$$\langle 2 \ \begin{matrix} 1 \\ 0 \end{matrix} \ 0 | z | 2 \ 1 \ \pm 1 \rangle = 0.$$

Wegen (2.29) haben selbige Zustände auch mit sich selbst nur verschwindende Matrixelemente:

$$\langle 2 \ 1 \ \pm 1 | z | 2 \ 1 \ \pm 1 \rangle = 0.$$

Es bleiben also nur die beiden entarteten Zustände $|2 \ 0 \ 0\rangle$ und $|2 \ 1 \ 0\rangle$, die über die Störung $|e|Ez$ koppeln, übrig. Die **zu diagonalisierende Störmatrix V_{nm}** hat sich zu einer 2×2 -Matrix vereinfacht und sieht in Matrixschreibweise folgendermaßen aus:

$$V_{nm} = |e|E \cdot \begin{pmatrix} \underbrace{\langle 2 \ 0 \ 0 | z | 2 \ 0 \ 0 \rangle}_0 & \langle 2 \ 0 \ 0 | z | 2 \ 1 \ 0 \rangle \\ \langle 2 \ 1 \ 0 | z | 2 \ 0 \ 0 \rangle & \underbrace{\langle 2 \ 1 \ 0 | z | 2 \ 1 \ 0 \rangle}_0 \end{pmatrix}, \quad (2.32)$$

wobei die Diagonalelemente wegen (2.29) verschwinden. Die Nicht-Diagonalelemente sind zueinander konjugiert komplex und berechnen sich mit Hilfe der bekannten Eigenzustände zu (hier nicht genauer ausgeführt, siehe Quantentheorie I):

$$\langle 2\ 0\ 0 | z | 2\ 1\ 0 \rangle = \frac{1}{8a^4} \int dr r^4 e^{-\frac{r}{a}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) \int_{-1}^1 d\eta \eta^2 = -3a ,$$

wobei a wieder der Bohrsche Atomradius ist.
Die Störmatrix sieht also folgendermaßen aus:

$$V_{nm} = -3a|e|E \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} .$$

Durch Lösen des Eigenwertproblems

$$V\vec{x}_i = E_i^{(1)}\vec{x}_i \tag{2.33}$$

erhalten wir die Eigenwerte laut

$$\det \left(V - E_i^{(1)}\mathbf{1} \right) = \det \begin{pmatrix} -E_i^{(1)} & -3a|e|E \\ -3a|e|E & -E_i^{(1)} \end{pmatrix} \stackrel{!}{=} 0 ,$$

welche den gesuchten **Energiekorrekturen 1. Ordnung** entsprechen und sich ergeben zu:

$$\boxed{E_{1,2}^{(1)} = \pm 3a|e|E} . \tag{2.34}$$

Diese Aufspaltung der Energieniveaus der beiden Zustände $|2\ 0\ 0\rangle$ und $|2\ 1\ 0\rangle$ um insgesamt

$$\Delta E = E_0 + E_1^{(1)} - \left(E_0 + E_2^{(1)} \right) = 6a|e|E$$

heißt **linearer Stark-Effekt**.

Die in 1. Ordnung korrigierten Eigenzustände des Hamilton-Operators sind als Eigenvektoren \vec{x}_i des Eigenwertproblems (2.33) abzulesen. Diese ergeben sich in der 2×2 -Matrix-Notation nach Einsetzen der entsprechenden Eigenwerte und Berücksichtigung der Normierung zu:

$$\vec{x}_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \mp 1 \end{pmatrix} . \tag{2.35}$$

In Diracschreibweise sehen die **neuen Eigenzustände** $|\psi_{\pm}\rangle$ folgendermaßen aus:

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

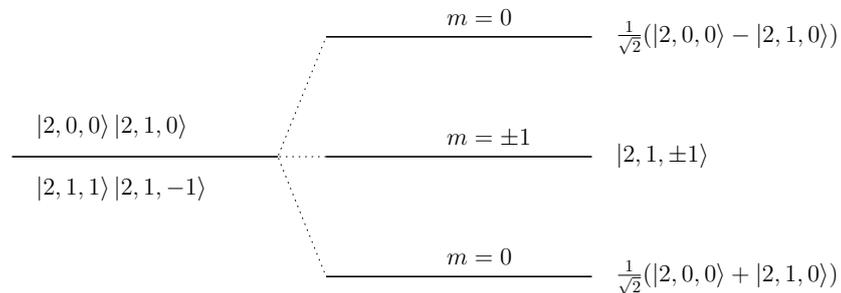


Abbildung 2.3: Skizze der Aufspaltung der Zustände beim Stark-Effekt.

Beachte:

- Die Störung V bricht die Rotationsinvarianz ($\vec{E} \parallel \vec{e}_z$).
- Die Feinstruktur (siehe nächster Abschnitt) braucht bis $E = \frac{10^3 \text{V}}{\text{cm}}$ nicht berücksichtigt werden. Für kleinere Felder müsste man in der Basis des Gesamtdrehimpulsoperators $\vec{J} (|n l s j m_j\rangle)$ rechnen.
- Man kann grundsätzliche Bedenken gegen die Anwendung der Störungstheorie haben (auch wenn diese erfolgreich ist und die Physik richtig beschreibt). Das Problem ist, dass

$$H = H_0 + V = H^\dagger$$

zwar hermitesch, aber nicht selbstadjungiert ist, da für die Störung gilt:

$$\lambda V \xrightarrow{z \rightarrow -\infty} -\infty .$$

Daher gibt es keine normierbaren sondern divergierende Eigenfunktionen im Bereich des nach $-\infty$ strebenden Potentials. Sprich der Raum über dem H definiert ist, spannt nicht den gesamten Hilbertraum auf (dies wird für einen selbstadjungierten Operator neben der Hermitizität aber gefordert.) Dieser Widerspruch wird aber dadurch aufgehoben, dass das Potential physikalisch natürlich nicht nach $-\infty$ strebt, sondern irgendwann abgeschnitten wird. Dann gibt es in diesem Bereich wenigstens periodische Eigenfunktionen.

- Selbst wenn vorher erwähntes Problem durch Abschneiden der im negativen Bereich divergierenden Störung z.B. durch

$$\lambda V = \begin{cases} |e|Ez & \text{für } z \geq -a \\ -|e|Ea & \text{für } z < -a \end{cases}$$

gelöst ist, beschreibt H immer noch metastabile Zustände (falls a groß genug ist). Die Elektronen können über sehr lange Zeitskalen

aus dem $\frac{1}{r}$ -Potential heraustuneln. Die Störungstheorie liefert dann die Energien dieser langlebigen, metastabilen Zustände.

2.3.2 Relativistische Korrekturen

In diesem Abschnitt werden die relativistischen Korrekturen zum Wasserstoffproblem besprochen, welche aus der Dirac-Gleichung (siehe später) folgen. Wir erhalten 3 Korrekturterme (im Folgenden wird der Parameter $\lambda = 1$ gesetzt): die relativistische kinetische Energie, den Darwin Term und vor Allem die Spin-Bahn-Kopplung.

1.) Relativistische kinetische Energie

Der Ausdruck für die klassische kinetische Energie $E = \frac{p^2}{2m}$ wird relativistisch ersetzt durch den Ausdruck:

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} = mc^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{m^2 c^2}}. \quad (2.36)$$

Entwicklung der rechten Seite von (2.36) liefert laut der bekannten Taylorreihe $\sqrt{1+x} = 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \dots$

$$E \approx \underbrace{mc^2}_{\text{Ruheenergie}} + \underbrace{\frac{p^2}{2m}}_{\text{klassische } E_{kin}} - \underbrace{\frac{p^4}{8m^3 c^2}}_{\text{relativistische Korrektur}}. \quad (2.37)$$

Der letzte Term auf der rechten Seite in (2.37) ist also unsere relativistische Korrektur, die wir in der Folge als **Störung H_1** betrachten:

$$H_1 = -\frac{p^4}{8m^3 c^2}. \quad (2.38)$$

In weiterer Folge schreiben wir den ungestörten Hamiltonoperator H_0 des Wasserstoffproblems um, und können dadurch unsere Störung H_1 also Funktion von H_0 und

des Operators $\frac{1}{r}$ schreiben:

$$\begin{aligned}
 H_0 &= \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \\
 \Rightarrow \frac{p^2}{2m} &= H_0 + \frac{Ze^2}{r} \\
 \Rightarrow \frac{p^4}{4m^2} &= \left(H_0 + \frac{Ze^2}{r} \right)^2 \\
 -2mc^2 \cdot \underbrace{\left(-\frac{p^4}{8m^3c^2} \right)}_{H_1} &= \left(H_0 + \frac{Ze^2}{r} \right)^2 \\
 \Rightarrow H_1 &= -\frac{1}{2mc^2} \left(H_0 + \frac{Ze^2}{r} \right)^2 . \quad (2.39)
 \end{aligned}$$

Die Eigenwerte ϵ_n des Wasserstoff-Problems wären eigentlich entartet, weshalb man die Störung H_1 wie beim Stark-Effekt diagonalisieren müsste. Wir haben hier jedoch das Glück, dass (wie aus (2.39) offensichtlich) die Störung H_1 in der Basis $|n \ l \ m\rangle$ bereits diagonal ist. Wir können daher die **relativistischen Energiekorrekturen 1. Ordnung** einfach als Erwartungswert der Störung analog der Gleichung (2.10) für die nicht-entartete Störungstheorie berechnen:

$$E_{nlm}^{(1)} = \langle n \ l \ m | H_1 | n \ l \ m \rangle . \quad (2.40)$$

Einsetzen von Gleichung (2.39) in (2.40) liefert mit den aus der Quantentheorie I bekannten Erwartungswerten

$$\begin{aligned}
 \langle n \ l \ m | H_0 | n \ l \ m \rangle &= \epsilon_n , \\
 \langle n \ l \ m | \frac{1}{r} | n \ l \ m \rangle &= \frac{Z}{an^2} , \\
 \langle n \ l \ m | \frac{1}{r^2} | n \ l \ m \rangle &= \frac{2Z^2}{(2l+1)a^2n^3}
 \end{aligned}$$

in Termen der Feinstrukturkonstante $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$ mit dem Bohrschen Atomradius a die gesuchten **relativistischen Korrekturen der kinetischen Energie 1. Ordnung** (Berechnung hier nicht explizit vorgezeigt):

$$\boxed{E_{nlm}^{(1)} = -\frac{mc^2 (Z\alpha)^2 (Z\alpha)^2}{2n^2 n^2} \left(\frac{n}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right)} . \quad (2.41)$$

2.) Darwin-Term:

Der Darwin-Term beschreibt eine Korrektur zur potentiellen Energie (Potential), die folgendermaßen aussieht:

$$V_2 = \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \vec{\nabla}^2 V . \quad (2.42)$$

Man könnte auch sagen, er beschreibt eine Zitterbewegung des Elektrons um eine Position \vec{r} . Um das in etwa zu verstehen, betrachten wir den Mittelwert des Potentials bei einer infinitesimalen Verschiebung von \vec{r} um $\delta\vec{r}$ und entwickeln in eine Taylorreihe:

$$\langle V(\vec{r} + \delta\vec{r}) \rangle = \underbrace{\langle V(\vec{r}) \rangle}_{V(\vec{r})} + \underbrace{\langle \delta\vec{r} \cdot \vec{\nabla} V(\vec{r}) \rangle}_0 + \underbrace{\frac{1}{2} \langle (\delta\vec{r} \cdot \vec{\nabla})^2 V(\vec{r}) \rangle}_{\frac{1}{6} (\delta\vec{r})^2 \vec{\nabla}^2 V(\vec{r})} + \dots , \quad (2.43)$$

wobei der lineare Term im Mittelwert verschwinden muss und der Mittelwert des quadratischen Beitrags um einen Faktor $\frac{1}{3}$ für die Mittelung über die 3 Raumrichtungen vermindert wird. Gleichung (2.43) ergibt sich also insgesamt zu:

$$\langle V(\vec{r} + \delta\vec{r}) \rangle = V(\vec{r}) + \frac{1}{6} (\delta\vec{r})^2 \vec{\nabla}^2 V(\vec{r}) , \quad (2.44)$$

wobei der zweite Term uns die in Gleichung (2.42) angeschriebenen Korrektur des Potentials verstehen lässt.

Das Potential des Wasserstoffproblems ist bekanntlich gegeben durch $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$, was mit der aus Mathematische Methoden in der Physik bekannten Formel $\vec{\nabla}^2 \frac{1}{r} = \Delta \frac{1}{r} = 4\pi\delta(r)$ eingesetzt in (2.42) die **Störung** V_2 ergibt (Die Herkunft des Vorfaktors aus (2.42) wird hier nicht explizit vorgerechnet.):

$$V_2 = \frac{\pi\hbar^2 Ze^2}{2m^2c^2} \delta(r) . \quad (2.45)$$

Die Delta-Funktion aus (2.45) in der Störung sorgt dafür, dass nur s-Wellenzustände (mit $l = 0$) von der Korrektur betroffen sind (nur für diese gibt es einen nicht-verschwindenden Betrag der Wellenfunktion im Ursprung $\psi_{n0}(0) \neq 0$). Der so störungstheoretisch berechnete **Darwin-Term** lautet dann:

$$\boxed{V_2^{(1)} = \frac{\pi\hbar^2 Ze^2}{2m^2c^2} |\psi_{nl}(0)|^2 = \frac{mc^2 (Z\alpha)^4}{2n^3} \delta_{l0} .} \quad (2.46)$$

3.) Spin-Bahn-Kopplung

Aus der relativistischen Dirac-Gleichung folgt für die durch die Spin-Bahn-Kopplung verursachte **Störung** H_3 :

$$H_3 = \frac{1}{2m^2c^2} \vec{S} \cdot \vec{L} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} V(r),$$

was sich für das Wasserstoffpotential $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$ zu

$$H_3 = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{Ze^2}{r^3} \vec{S} \cdot \vec{L} \quad (2.47)$$

ergibt.

Heuristisches Verständnis

Wir stellen uns im Folgenden (ohne Rücksicht auf die physikalische Korrektheit) das Elektron ruhend vor, welches dann vom Proton umkreist wird. Letzteres bewirkt durch seine beschleunigte Bewegung ein elektromagnetisches Feld, welches mit dem durch den Spin des Elektrons verursachten magnetischen Moment wechselwirkt und eine Änderung der Energie zur Folge hat.

Das durch das Proton bewirkte elektrische Feld \vec{E} nehmen wir (siehe Elektrodynamik) als den negativen Gradienten des Potentials $\Phi = \frac{V}{|e|}$ an und verwenden die aus der Elektrodynamik bekannte Rechenregel

$$\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{\partial r}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial \sqrt{x_j x_j}}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial r} = \frac{1}{2r} 2x_j \underbrace{\frac{\partial x_j}{\partial x_i}}_{\delta_{ij}} \frac{\partial}{\partial r} = \frac{\vec{r}}{r} \frac{\partial}{\partial r}.$$

Dies ergibt für \vec{E} :

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi = -\frac{\vec{r}}{r} \frac{1}{|e|} \frac{dV}{dr}. \quad (2.48)$$

Das magnetische Feld \vec{B} ergibt sich mit (2.48) und der Definition des Drehimpulses $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = m(\vec{r} \times \vec{v})$ dann zu:

$$\vec{B} = \frac{1}{c} (\vec{E} \times \vec{v}) = -\frac{1}{c} \frac{1}{r|e|} (\underbrace{\vec{r} \times \vec{v}}_{\frac{\vec{L}}{m}}) \frac{dV}{dr} = -\frac{1}{mc} \frac{1}{r|e|} \vec{L} \frac{dV}{dr}. \quad (2.49)$$

Das magnetische Moment $\vec{\mu}$ des Elektrons ist gegeben durch $\vec{\mu} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}$, was nach Einsetzen des Bohrschen Magnetons $\mu_B = \frac{\hbar|e|\hbar}{mc}$

$$\vec{\mu} = \frac{|e|\hbar}{mc} \vec{S} \quad (2.50)$$

liefert.

Die Energie eines magnetischen Dipolmoments $\vec{\mu}$ in einem Magnetfeld \vec{B} ist nach den Gesetzen der Elektrodynamik gegeben durch $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$. Dies liefert nach Einsetzen von (2.49) und (2.50) den zu verstehenden Term für die **Änderung der Energie durch die Spin-Bahn-Kopplung**:

$$H_3 = -\frac{|e|\hbar}{mc} \vec{S} \cdot \vec{B} = \frac{1}{m^2 c^2} \vec{S} \cdot \vec{L} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} V(r) . \quad (2.51)$$

Beachte: Die heuristisch hergeleitete Formel (2.51) für die Spin-Bahn-Kopplung ist im Vergleich mit dem exakten Term aus (2.47) um einen Faktor 2 zu groß. Der Grund dafür ist, dass das Ruhesystem des Elektrons kein Inertialsystem ist (beschleunigte Kreisbewegung).

Will man jetzt **die durch H_3 verursachten Energiekorrekturen** berechnen, ist es aufgrund der Entartung der Eigenenergien des Wasserstoffproblems für gleiche Hauptquantenzahlen n notwendig, entartete Störungstheorie anzuwenden. Wir bräuchten also eine Basis, in der die Störung H_3 diagonal ist. Eine solche ist aus der Quantentheorie I bereits bekannt: die Eigenbasis des Gesamtdrehimpulses \vec{J} . Unsere Störung H_3 ist proportional zum inneren Produkt der Operatoren \vec{S} und \vec{L} . Dieses ist mit der Definition des Gesamtdrehimpulses $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ wegen $\vec{J}^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L}\vec{S}$ durch einfache Umformung darstellbar als

$$\vec{L}\vec{S} = \frac{1}{2} \left(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2 \right) . \quad (2.52)$$

Es ist also offensichtlich, dass unsere Störung in einer Basis diagonal ist, in der die magnetischen Quantenzahlen m_l und m_s für Bahndrehimpuls und Spin durch die zum Gesamtdrehimpuls \vec{J} gehörigen Quantenzahlen j und m_j ersetzt werden. Diese Basistransformation aus der alten Basis $|n \ l \ s \ m_l \ m_s\rangle$ in die neue Basis $|n \ l \ s \ j \ m_j\rangle$ geschieht mittels der Clebsch-Gordan-Koeffizienten (siehe Quantentheorie I). Die Eigenwerte des Operators $\vec{L} \cdot \vec{S}$ sind in der neuen Basis unter Verwendung von (2.52) und der bekannten Eigenwerte $\hbar^2 l(l+1)$ ($\hbar^2 s(s+1)$, $\hbar^2 j(j+1)$) für die drei Operatoren des Drehimpulsbetrages \vec{L}^2 (\vec{S}^2 , \vec{J}^2) mit Drehimpulsquantenzahl l (s , j) gegeben durch:

$$\vec{L}\vec{S} |n \ l \ s \ j \ m_j\rangle = \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) , \quad (2.53)$$

was für ein Elektron mit Spin $s = \frac{1}{2}$ ergibt:

$$\vec{L}\vec{S} |n \ l \ s \ j \ m_j\rangle = \frac{\hbar^2}{2} \left(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) . \quad (2.54)$$

Die Energiekorrekturen 1. Ordnung berechnen sich nun als Erwartungswert der Störung H_3 in der \vec{J} -Basis, was mit Hilfe von (2.47) und (2.54) für das Wasserstoffpotential $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$ liefert:

$$E_{nlj}^{(1)} = \langle n l s j m_j | H_3 | n l s j m_j \rangle$$

$$= \frac{1}{2m^2c^2} \frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] Ze^2 \langle \frac{1}{r^3} \rangle_{nl}. \quad (2.55)$$

Gleichung (2.55) liefert mit dem bekannten Erwartungswert $\langle \frac{1}{r^3} \rangle_{nl} = \frac{m^3c^3\alpha^3Z^3}{\hbar^3n^3l(l+\frac{1}{2})(l+1)}$ und der Feinstrukturkonstante $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ die gesuchten **Energiekorrekturen 1. Ordnung für die Spin-Bahnkopplung $E_{nlj}^{(1)}$** :

$$E_{nlj}^{(1)} = \frac{mc^2\alpha^4Z^4}{4n^3l(l+\frac{1}{2})(l+1)} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right]. \quad (2.56)$$

Beachte:

- Die Energiekorrekturen aus (2.56) gelten nur für $l \neq 0$. Für $l = 0$ verschwinden die Matrixelemente laut Gleichung (2.54) bereits in der Herleitung und somit gilt $E_{n0j}^{(1)} = 0$.
- Daher verschwindet der Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung auch für den Grundzustand (l immer 0).
- Die Entartung bezüglich j wird aufgehoben.

Fasst man die 3 Energiekorrekturen aus (2.41), (2.46) und (2.56) geschickt zusammen (hier nicht vorgezeigt), erhält man die Energiekorrektur für die **Feinstruktur des Wasserstoffatoms**:

$$E_{n,j=l\pm\frac{1}{2}}^{(1)} = \underbrace{\frac{mc^2\alpha^2}{2}}_{Ry} \frac{Z^4\alpha^2}{n^4} \left(\frac{3}{4} - \frac{n}{j+\frac{1}{2}} \right), \quad (2.57)$$

wobei der erste Faktor, der Rydbergkonstante Ry entspricht.

Beachte:

- Erklärung der spektroskopischen Notation aus Abbildung 2.4:
Man notiert nach der Form:

$sL_J,$

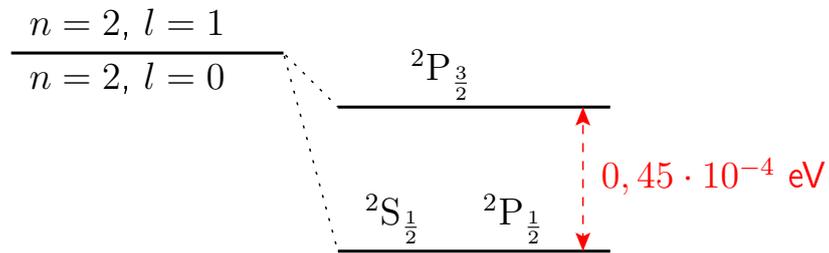


Abbildung 2.4: Aufspaltung der Energieniveaus laut der Wasserstoff-Feinstruktur in spektroskopischer Notation

wobei der Buchstabe L in der Mitte für den Wert der Quantenzahl l laut der Tabelle:

l	0	1	2	3	...
L	S	P	D	F	...

steht.

S ergibt sich aus der Spinquantenzahl s laut $S = 2s+1$ und entspricht der Spinartung (Anzahl möglicher magnetischer Spinquantenzahlen m_s).

J entspricht der Gesamtdrehimpulsquantenzahl j laut $J = j$.

- Die Korrekturen sind sehr klein $\sim \alpha^2 \approx 10^{-4}$.
- Es gibt noch weitere Korrekturen, wie z.B. den Lamb-Shift (ergibt sich aus der Quantisierung der Felder in der Quantenelektrodynamik) oder die Hyperfeinstruktur (Einbeziehung des Kernspins).

2.4 Ritzsches Variationsprinzip

Das Ritzsche Variationsprinzip ist eine Möglichkeit, die Grundzustandsenergie komplizierterer Systeme (z.B. des Helium-Atoms) abzuschätzen. Wir betrachten zunächst den Erwartungswert des Hamiltonoperators H im Zustand $|\psi\rangle$ und schieben eine vollständige Eins $\mathbb{1} = \sum_n |n\rangle\langle n|$ ein (wobei $|n\rangle$ die Eigenzustände des Hamilton-Operators sind):

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_n \langle\psi|n\rangle \underbrace{\langle n|H|n\rangle}_{\langle n|E_n} |\psi\rangle = \sum_n E_n \langle\psi|n\rangle\langle n|\psi\rangle. \quad (2.58)$$

Die Eigenenergien E_n können in (2.58) jetzt nach unten hin abgeschätzt werden durch die Grundzustandsenergie E_0 :

$$\begin{aligned} \langle \psi | H | \psi \rangle &= \sum_n E_n \langle \psi | n \rangle \langle n | \psi \rangle \\ &\geq E_0 \underbrace{\sum_n \langle \psi | n \rangle \langle n | \psi \rangle}_{\langle \psi | \psi \rangle} = E_0 \langle \psi | \psi \rangle . \end{aligned} \quad (2.59)$$

Beachte: Die Wellenfunktion $|\psi\rangle$ muss in diesem Fall nicht notwendigerweise normiert sein: $\langle \psi | \psi \rangle \neq 1$.

Das Ritzsche Variationsprinzip funktioniert jetzt folgendermaßen: Man “rät” geeignete Testwellenfunktionen $|\psi(\lambda)\rangle$, welche von einem (oder auch mehreren) Parameter(n) λ abhängen. Einsetzen in die Ungleichung (2.59) und Umformen liefert die Abschätzung für die Grundzustandsenergie:

$$E_0 \leq \min_{\lambda} \frac{\langle \psi(\lambda) | H | \psi(\lambda) \rangle}{\langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle} , \quad (2.60)$$

wobei die Minimierung bezüglich λ durch Variation

$$\frac{\delta \langle \psi(\lambda) | H | \psi(\lambda) \rangle}{\delta \lambda \langle \psi(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle} = 0$$

erfolgen kann.

Beachte:

- Die Genauigkeit oder sogar Brauchbarkeit dieser Abschätzung ist sehr stark abhängig vom “educated guess” der Testwellenfunktionen $|\psi(\lambda)\rangle$. Für unbrauchbare Testwellenfunktionen, liefert das Variationsverfahren keine oder unbrauchbare Ergebnisse.
- Mit Hilfe des Ritzschen Variationsverfahrens kann man nicht nur Abschätzungen oder numerische Berechnungen durchführen, sondern auch exakte Beweise.

Um das mathematisch etwas verständlicher zu machen, betrachten wir den einfachen Fall eines Skalarfeldes $f(x, y)$, das von zwei Koordinaten x und y abhängt. Um eine Abschätzung für das globale Minimum zu erhalten, nehmen wir die eine Koordinate als Parameter $\lambda = x$ und geben für die andere Koordinate eine Testfunktion $y = y_0(x)$ in Abhängigkeit des Parameters x fest vor. Das so

modifizierte Skalarfeld $f(x, y_0(x))$ minimieren wir bezüglich des Parameters x laut

$$\frac{\partial}{\partial x} f(x, y_0(x)) = 0$$

und finden ein lokales Minimum von f , dessen Genauigkeit von der Wahl der Testfunktion $y_0(x)$ abhängt (siehe Abbildung 2.5). Haben wir zufällig oder wohl wissend eine Testfunktion erwischt, auf der das globale Minimum liegt, erhalten wir als Ergebnis der Variation sogar die exakte Lösung.

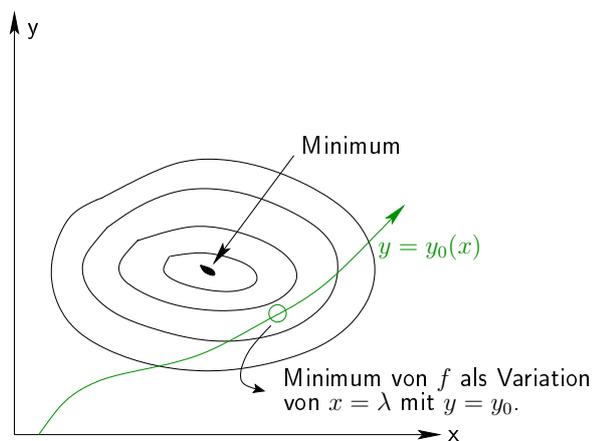


Abbildung 2.5: Darstellung der Konturen des Skalarfeldes $f(x, y)$ und der vorgegebenen Funktion $y = y_0(x)$.

Beachte: In der Quantenmechanik ist der Sachverhalt noch viel komplizierter, da die Wellenfunktion $|\psi\rangle$ von ∞ vielen (statt 2) "Koordinaten" abhängt. In der Ortsbasis ist z.B. $|\psi(\vec{r})\rangle$ von unendlich vielen Positionen \vec{r} abhängig!

2.5 Zeitabhängige Störungstheorie

Im folgenden Unterkapitel werden wir eine **zeitabhängige Störung** $V(t)$ betrachten, die zum Zeitpunkt $t = 0$ eingeschaltet wird. Der **ungestörte Hamilton-Operator** H_0 sei weiterhin zeitunabhängig und die Lösung seines Eigenwertproblems sei bereits bekannt:

$$H_0|\psi_n\rangle = \epsilon_n|\psi_n\rangle. \quad (2.61)$$

Das System sei vor dem Einschalten der Störung für $t < 0$ in einem (zeitlich veränderlichen) "initial state" $|\psi_i(t)\rangle$. Beim Einschalten sei das System üblicherweise in einem Eigenzustand $|\psi_i\rangle$ von H_0 : $|\psi_i(t=0)\rangle = |\psi_i\rangle$.

Im folgenden wollen wir wissen, mit welcher Wahrscheinlichkeit wir das System

nach dem Einschalten der Störung in einem “final state” $|\psi_f\rangle$ (der ebenfalls Eigenzustand von H_0 ist) finden. Dies wird auf Fermis goldene Regel führen.

Für derartige Probleme, bietet sich das **Wechselwirkungsbild** zur Berechnung an (siehe Kapitel 1.3.3). Integration der Zeitentwicklung in Gleichung (1.43) von 0 bis t liefert die rekursive Reihe für die zeitabhängigen Zustände $|\psi_I(t)\rangle$ im Wechselwirkungsbild:

$$|\psi_I(t)\rangle = |\psi_I(0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' V_I(t') |\psi_I(t')\rangle . \quad (2.62)$$

Im Folgenden werden wir den **Zeitentwicklungsoperator im Wechselwirkungsbild** $U_I(t)$ benötigen, um beim Einschalten der Störung eine Zeitentwicklung des Anfangszustandes durchführen zu können. In seiner Eigenschaft als Zeitentwicklungsoperator muss für $U_I(t)$ gelten: $|\psi_I(t)\rangle = U_I(t)|\psi_I(0)\rangle$. Setzt man dies in Gleichung (2.62) ein, erhält man unmittelbar:

$$U_I(t)|\psi_I(0)\rangle = |\psi_I(0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' V_I(t') U_I(t') |\psi_I(0)\rangle ,$$

was durch Projektion auf die $\langle\psi_I(0)|$ unter Verwendung der Orthogonalität ($\langle\psi_I(0)|\psi_I(0)\rangle = 1$) eine rekursive Reihe für $U_I(t)$ liefert:

$$U_I(t) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' V_I(t') U_I(t') . \quad (2.63)$$

Durch iteratives Einsetzen in (2.63) erhalten wir die von-Neumann-Reihe für $U_I(t)$:

$$U_I(t) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' V_I(t') + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt' V_I(t') \int_0^{t'} dt'' V_I(t'') + \dots \quad (2.64)$$

Wir brechen (2.64) im Folgenden nach der ersten Ordnung ab und erhalten so einen Ausdruck für den **Zeitentwicklungsoperator im Wechselwirkungsbild in 1. Ordnung** $U_I^{(1)}(t)$:

$$\boxed{U_I^{(1)}(t) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' V_I(t') .} \quad (2.65)$$

2.5.1 Fermis goldene Regel

Nun wollen wir zunächst im Wechselwirkungsbild die **Übergangsamplituden** $a_{fi}^{(1)}$ von unserem “initial state” $|\psi_i\rangle = |\psi_{Ii}\rangle$ in den “final state” $|\psi_f\rangle = |\psi_{If}\rangle$ berechnen. Dafür müssen wir die $|\psi_i\rangle$ laut (2.65) zeitentwickeln und auf die $\langle\psi_f|$ projizieren:

$$a_{fi}^{(1)} = \langle\psi_f|U_I^{(1)}(t)|\psi_i\rangle . \quad (2.66)$$

Gleichung (2.66) ergibt durch Einsetzen der $U_I^{(1)}(t)$ aus Gleichung (2.65) und weiters unter Verwendung der **Störung im Wechselwirkungsbild** $V_I(t') = U_0^\dagger(t') V(t') U_0(t')$ laut (1.36) mit $|\psi_f\rangle \neq |\psi_i\rangle$ (der Anfangs- und der Endzustand werden als unterschiedliche Eigenzustände von H_0 angenommen):

$$\begin{aligned} a_{fi}^{(1)} &= \underbrace{\langle \psi_f | 1 | \psi_i \rangle}_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle \psi_f | \underbrace{V_I(t')}_{U_0^\dagger(t') V(t') U_0(t')} | \psi_i \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle \psi_f | U_0^\dagger(t') V(t') U_0(t') | \psi_i \rangle . \end{aligned} \quad (2.67)$$

Einsetzen des bekannten Zeitentwicklungsoperator $U_0(t') = e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t'}$ des ungestörten Problems in (2.67) und Auswerten laut (2.61) liefert mit der abkürzenden Schreibweise $\omega_{fi} = \frac{\epsilon_f - \epsilon_i}{\hbar}$:

$$\begin{aligned} a_{fi}^{(1)} &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \underbrace{\langle \psi_f | e^{\frac{i}{\hbar} H_0 t'} V(t') e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t'} | \psi_i \rangle}_{\langle \psi_f | e^{\frac{i}{\hbar} \epsilon_f t'} e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_i t'} | \psi_i \rangle} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle \psi_f | V(t') | \psi_i \rangle e^{i \overbrace{\frac{\epsilon_f - \epsilon_i}{\hbar}}^{\omega_{fi}} t'} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle \psi_f | V(t') | \psi_i \rangle e^{i\omega_{fi} t'} . \end{aligned} \quad (2.68)$$

Einschalten eines konstanten Störterms

Betrachten wir im folgenden eine Störung $V(t') = V$, die zwischen 0 und t nicht zeitabhängig ist, so kann man das Matrixelement $\langle \psi_f | V(t') | \psi_i \rangle$ aus (2.68) aus dem Integral herausziehen. Anschließende Integration nach t' und Herausheben eines Faktors $e^{i\frac{\omega_{fi} t}{2}}$, ergibt:

$$\begin{aligned} a_{fi}^{(1)} &= \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_f | V | \psi_i \rangle \underbrace{\int_0^t dt' e^{i\omega_{fi} t'}}_{\frac{e^{i\omega_{fi} t} - 1}{i\omega_{fi}}} \\ &= -\frac{1}{\hbar} \langle \psi_f | V | \psi_i \rangle e^{i\frac{\omega_{fi} t}{2}} \frac{\overbrace{e^{i\frac{\omega_{fi} t}{2}} - e^{-i\frac{\omega_{fi} t}{2}}}^{2i \sin \frac{\omega_{fi} t}{2}}}{\omega_{fi}} . \end{aligned} \quad (2.69)$$

Diese Gleichung (2.69) liefert nach kurzer Umformung die gesuchten **Übergangsamplituden** $a_{fi}^{(1)}$:

$$a_{fi}^{(1)} = -\frac{i}{\hbar} \langle \psi_f | V | \psi_i \rangle \frac{\sin \frac{\omega_{fi} t}{2}}{\frac{\omega_{fi}}{2}} e^{i \frac{\omega_{fi} t}{2}} . \quad (2.70)$$

Die **Übergangswahrscheinlichkeit** $P_{f \leftarrow i}$ entspricht dem Betragsquadrat der Übergangsamplitude $a_{fi}^{(1)}$ laut (2.70):

$$P_{f \leftarrow i} = \left| a_{fi}^{(1)} \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle \psi_f | V | \psi_i \rangle \right|^2 \underbrace{\frac{\sin^2 \frac{\omega_{fi} t}{2}}{\left(\frac{\omega_{fi}}{2} \right)^2}}_{:=f(\omega=\omega_{fi}, t)} \quad (2.71)$$

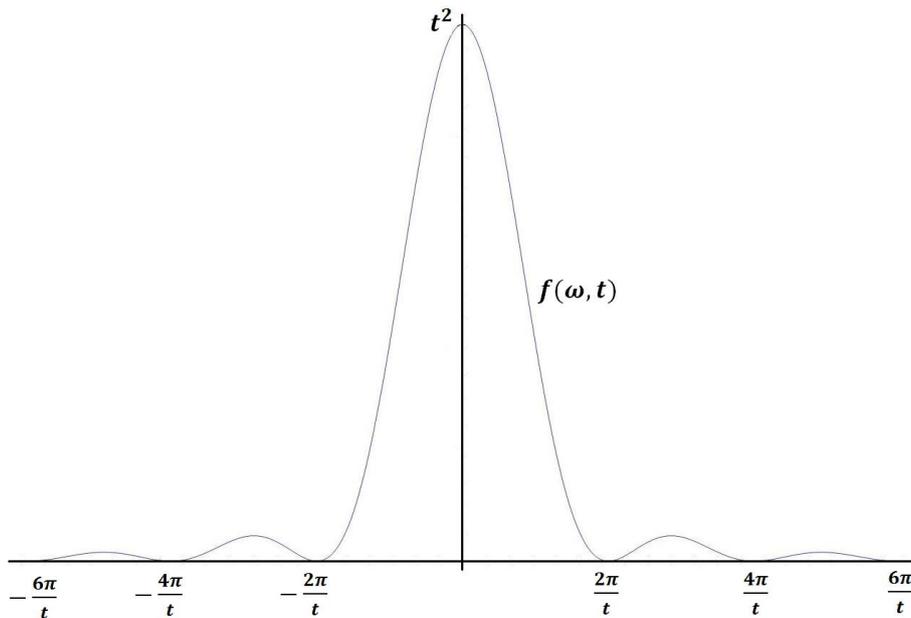


Abbildung 2.6: Die Funktion $f(\omega, t)$ für fix gewähltes t aufgetragen über ω .

Die Berechnung der **Übergangsrate** $W_{f \leftarrow i} = \frac{d}{dt} P_{f \leftarrow i}$ (d.h. Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit) wird in asymptotischer Näherung für $t \rightarrow \infty$ mit

$$f(\omega, t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 2\pi t \cdot \delta(\omega) \quad (2.72)$$

nach Differentiation zu **Fermis goldener Regel** (der Faktor 2π aus (2.72) ist ein Normierungsfaktor!):

$$W_{f \leftarrow i} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \cdot \delta(\omega_{fi}) |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 . \quad (2.73)$$

Beachte:

- Der Faktor $\frac{1}{\hbar}\delta(\omega_{fi})$ aus (2.73) lässt sich noch umschreiben durch die bekannten Rechenregeln für die Delta-Funktion zu

$$\frac{1}{\hbar}\delta(\omega_{fi}) = \delta(\hbar\omega_{fi}) = \delta(\epsilon_f - \epsilon_i) ,$$

woraus ersichtlich ist, dass nur energieerhaltende Übergänge erlaubt sind.

- Für endliches t sind hingegen auch Übergänge möglich, bei denen die Energie nicht exakt (aber innerhalb der Grenzen der Unschärferelation $\Delta t \Delta E \leq \frac{\hbar}{2}$) erhalten ist:

$$W_{f \leftarrow i} = \frac{4}{\hbar^2 \omega_{fi}^2} |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 \frac{d}{dt} \sin^2 \frac{\omega_{fi} t}{2} .$$

Kontinuumsversion von Fermis goldener Regel:

Hier betrachten wir statt dem diskreten Energiespektrum ϵ_f ein kontinuierliches Spektrum ϵ . Man definiert die Zustandsdichte $\rho(\epsilon)$ als Anzahl der Zustände je Energie-Intervall $d\epsilon$:

$$\rho(\epsilon) = \sum_f \delta(\epsilon - \epsilon_f) .$$

(Beachte, erst durch Integration der δ -Funktionen über das Intervall $d\epsilon$, also mit $\rho(\epsilon)d\epsilon$. erhält man eine Anzahl Zustände.) Die **Übergangsrate W** wird dann für das Kontinuum zu einer glatten Funktion

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(\epsilon_i) |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 . \quad (2.74)$$

Fermis goldene Regel für periodische Störungen:

Wir betrachten nun eine periodisch zeitabhängige Störung $V(t) = V \cos \omega t = V \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2}$. Die Herleitung funktioniert nun analog zur Herleitung von Fermis goldener Regel. Nur ab Gleichung (2.68) kommt im Ausdruck für die Übergangsamplituden $a_{fi}^{(1)}$ der **periodische Term** $\frac{e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}}{2}$ hinzu:

$$\begin{aligned} a_{fi}^{(1)} &= \frac{1}{i\hbar} \langle \psi_f | V | \psi_i \rangle \int_0^t dt' e^{i\omega_{fi} t'} \cdot \frac{e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}}{2} \\ &= \frac{1}{2i\hbar} \langle \psi_f | V | \psi_i \rangle \left(\int_0^t dt' e^{i(\omega_{fi} + \omega)t'} + \int_0^t dt' e^{i(\omega_{fi} - \omega)t'} \right) \end{aligned} \quad (2.75)$$

Der Ausdruck aus (2.75) besteht aus zwei Termen, die analog zu dem aus der Zwischenrechnung zu (2.69) sind. Stellt man sich $\omega_{fi} \rightarrow \omega_{fi} \pm \omega$ vor, so sind die Herleitungen ab hier vollkommen analog (mit dem Unterschied, dass man jetzt 2 Terme und einen Faktor $\frac{1}{2}$ - dieser wird im Betragsquadrat der Amplituden zu $\frac{1}{4}$ - behandeln muss). Weiters tragen nach der Ausführung des Betragsquadrats die Mischterme für $t \rightarrow \infty$ nicht bei. **Fermis goldene Regel für periodische Störungen** ergibt sich also zu:

$$W_{f \leftarrow i} = \frac{\pi}{2\hbar^2} [\delta(\omega_{fi} + \omega) + \delta(\omega_{fi} - \omega)] |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 . \quad (2.76)$$

Beachte: Die beiden Delta-Funktionen aus (2.76) erlauben jetzt **Energieüberträge $\Delta E = \pm \hbar\omega$** ! Es kann also durch die eingestrahlte Frequenz ω Energie in Quanten von $\hbar\omega$ hinzugefügt oder abgeführt werden.

2.5.2 “Sudden” Approximation und adiabatische Näherung

Im Folgenden ziehen wir in Erwägung, dass es für das quantenmechanische System einen Unterschied macht, wie schnell die Störung eingeschaltet wird. Hierfür werden wir die beiden Grenzfälle des plötzlichen Einschaltens (“Sudden” Approximation) und des unendlich langsamen Einschaltens (adiabatische Näherung) betrachten. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit nennen wir unseren ungestörten Hamilton-Operator nun \tilde{H}_0 . Das Einschalten der Störung soll zum Zeitpunkt $t = 0$ beginnen und dauert für die Zeitdauer der Einschaltzeit T an. Nach dem Einschalten folgt das System dem neuen Hamilton-Operator H_0 . Die Lösungen der Schrödingergleichung vor und nach dem Einschalten sind bekannt:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_0 |\tilde{\psi}_n\rangle &= \tilde{\epsilon}_n |\tilde{\psi}_n\rangle , \\ H_0 |\psi_n\rangle &= \epsilon_n |\psi_n\rangle . \end{aligned}$$

Der gesamte, zeitabhängige Hamiltonoperator $H(t)$ ist also gegeben durch:

$$H(t) = \begin{cases} \tilde{H}_0 & t < 0 \\ \tilde{H}_0 + Vf(t) & 0 < t < T \\ H_0 & t > T \end{cases} ,$$

wobei für die Funktion $f(t)$ gelten muss (siehe Abbildung 2.7):

$$f(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ 1 & t > T \end{cases} ,$$

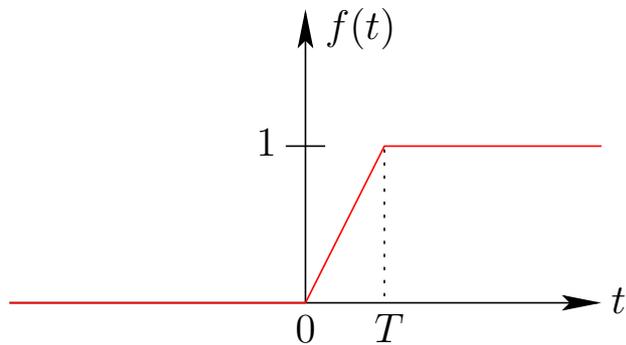


Abbildung 2.7: Skizze der Funktion $f(t)$

damit nach der Einschaltzeit T für den neuen Hamilton H_0 gilt:

$$H_0 = \tilde{H}_0 + V .$$

Es liege zum Zeitpunkt $t = 0$ der Eigenzustand $|\tilde{\psi}_i\rangle$ des ungestörten Hamilton-Operators \tilde{H}_0 vor.

Plötzliches Einschalten (“Sudden” Approximation)

Wir beschäftigen uns nun mit den ersten Grenzfall: Das plötzliche Einschalten der Störung für $T \rightarrow 0$. Dies führt für den Zeitentwicklungsoperator im Wechselwirkungsbild zu

$$U_I(t) \xrightarrow{T \rightarrow 0} \mathbb{1} , \quad (2.77)$$

da das Integral aus (2.63) mit der oberen Grenze $t = T \rightarrow 0$ verschwindet. Mit (2.77) ergibt sich für den Zeitentwicklungsoperator im Schrödingerbild $U(t)$ laut (1.41):

$$U(t) = U_0(t) \underbrace{U_I(t)}_{\mathbb{1}} = U_0 = e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} . \quad (2.78)$$

Um den **zeitabhängigen Zustand** $|\psi(t)\rangle$ zu berechnen, kann man nun den Ausgangszustand $|\tilde{\psi}_i\rangle$ im Schrödingerbild für $t > 0$ mittels des Zeitentwicklungsoperators $U(t)$ laut (2.78) im Schrödingerbild zeitentwickeln:

$$|\psi(t)\rangle = U(t) \underbrace{|\psi(0)\rangle}_{|\tilde{\psi}_i\rangle} . \quad (2.79)$$

Das Problem ist nun, dass die $|\tilde{\psi}_i\rangle$ keine Eigenzustände von H_0 sind. Dies lässt sich durch Einschleiben einer **vollständigen Eins** $\mathbb{1} = \sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|$ in (2.79) lösen,

was nach Einsetzen und Auswerten des Zeitentwicklungsoperators $U(t)$

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \underbrace{U_0(t)|\psi_n\rangle}_{e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_n t}|\psi_n\rangle} \langle\psi_n|\tilde{\psi}_i\rangle. \quad (2.80)$$

Gleichung (2.80) ergibt den gesuchten **zeitentwickelten Zustand** $|\psi(t)\rangle$:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n |\psi_n\rangle e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_n t} \langle\psi_n|\tilde{\psi}_i\rangle. \quad (2.81)$$

Langsames Einschalten (adiabatische Näherung)

Der zweite Grenzfall ist das langsame Einschalten, wobei für die Einschaltzeit T gelten soll:

$$T \gg \frac{\hbar}{\Delta E}.$$

Das **adiabatische Theorem** besagt (ohne Beweis): Ein quantenmechanisches System bleibt bei adiabatischem Einschalten und diskreten Eigenenergien ϵ_i immer im gleichen Eigenzustand. D.h. ist z.B. ein Elektron bei Einschalten der Störung bei $t = 0$ im Grundzustand des ungestörten Hamilton-Operators \tilde{H}_0 , so bleibt es im Laufe der Zeit $0 < t < T$ im Grundzustand des gestörten Hamilton-Operators $H(t) = \tilde{H}_0 + V(t)$.

Der Grund dafür ist, dass die Übergangsraten in einen anderen Zustand vernachlässigbar klein werden und für $T \rightarrow \infty$ sogar verschwinden.

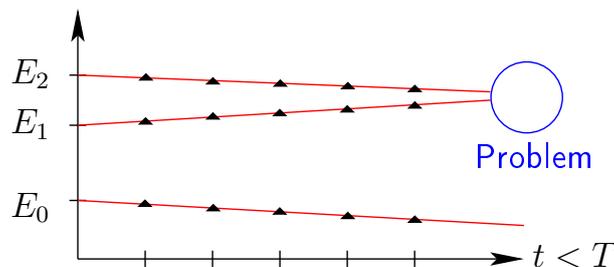


Abbildung 2.8: Skizze des Verhaltens der Eigenzustände bei langsamen Einschalten der Störung.

Beachte: Es ergeben sich Probleme, wenn zwei Zustände sich im Energiediagramm kreuzen (siehe Abbildung 2.8), denn dann wird der Energienenner ΔE sehr klein!

Kapitel 3

Messprozess, Dichteoperator und Axiome der Quantenmechanik

In diesem Kapitel wollen wir uns überlegen, was formal passiert, wenn wir an einem quantenmechanischen System eine Messung durchführen. Dabei werden wir die [Kopenhagener Interpretation](#) der Quantenmechanik kennenlernen. In diesem Zusammenhang ist eine philosophische Auseinandersetzung mit [Schrödingers Katze](#) unumgänglich. Anschließend werden wir uns überlegen, wie wir inkohärente Phasengemische quantenmechanisch behandeln können. Auf diesem Weg werden wir den [Dichteoperator](#) ρ einführen. In einem weiteren Schritt wollen wir die Zeitentwicklung eines Phasengemisches betrachten. Dies führt uns zur [Liouville - von Neumann Gleichung](#). Zum Abschluss des Kapitels werden die fünf [Axiome der Quantenmechanik](#) zusammengestellt, die jeder quantenmechanischen Rechnung zu Grunde liegen.

3.1 Messprozess für einen reinen Zustand

Unter einem [reinen Zustand](#) versteht man einen wohldefinierten quantenmechanischen Zustand $|\psi\rangle$, der im Allgemeinen kein Eigenzustand eines Operators A ist. Bisher haben wir uns nur mit reinen Zuständen beschäftigt. Wir wollen nun eine Messung der Observable durchführen, die dem Operator A mit dem Eigenwertspektrum

$$A|\phi_n\rangle = a_n|\phi_n\rangle \quad (3.1)$$

entspricht. Die Eigenwerte a_n sind die [möglichen Messergebnisse](#).

Wir können nun unseren reinen Zustand $|\psi\rangle$ als Linearkombination der Eigenzustände $|\phi_n\rangle$ des Operators A durch Einschreiben einer vollständigen Eins schreiben:

$$|\psi\rangle = \sum_n |\phi_n\rangle \underbrace{\langle\phi_n|\psi\rangle}_{\alpha_n} = \sum_n \alpha_n |\phi_n\rangle. \quad (3.2)$$

Nun bilden wir den Erwartungswert des Operators A und verwenden (3.2):

$$\langle A \rangle \equiv \langle\psi| A |\psi\rangle = \sum_{nm} \alpha_n^* \underbrace{\langle\phi_n| A |\phi_m\rangle}_{a_m \delta_{nm}} \alpha_m = \sum_n a_n \underbrace{|\alpha_n|^2}_{p_n}. \quad (3.3)$$

So gelangen wir zu der von Max Born vorgeschlagenen, **Wahrscheinlichkeitsinterpretation** der Messung:

$$\boxed{\langle A \rangle = \sum_n a_n p_n.} \quad (3.4)$$

Der Erwartungswert $\langle A \rangle$ der Messung ergibt sich also als Summe über die möglichen Messwerte a_n gewichtet mit den Wahrscheinlichkeiten p_n für diese Messwerte, wobei gilt:

$$\sum_n |\alpha_n|^2 = \sum_n p_n = 1. \quad (3.5)$$

Wir definieren nun den **Projektionsoperator** (Projektor) P_n :

$$P_n = |\phi_n\rangle\langle\phi_n|. \quad (3.6)$$

Für den Projektor muss gelten (Projektionseigenschaft):

$$P_n^2 = |\phi_n\rangle \underbrace{\langle\phi_n|\phi_n\rangle}_1 \langle\phi_n| = P_n. \quad (3.7)$$

Wir erhalten die Wahrscheinlichkeit p_n mit Hilfe dieses Projektors:

$$p_n = \langle\psi| P_n |\psi\rangle. \quad (3.8)$$

Kollaps der Wellenfunktion

Wir betrachten nun einen Messprozess für ein Spin- $\frac{1}{2}$ System. Die Zustandswellenfunktion $|\psi\rangle$ eines solchen Systems hat folgende Form:

$$|\psi\rangle = \sum_n \alpha_n |\phi_n\rangle = \alpha |\uparrow\rangle + \beta |\downarrow\rangle.$$

Für die Messung der z -Komponente des Spins kennen wir folgende Eigenwertgleichungen:

$$S_z |\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle, \\ S_z |\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle.$$

Der Erwartungswert $\langle S_z \rangle$ der Messung ergibt sich zu:

$$\langle \psi | S_z | \psi \rangle = (\langle \uparrow | \alpha^* + \langle \downarrow | \beta^*) S_z (\alpha | \uparrow \rangle + \beta | \downarrow \rangle) = |\alpha|^2 \frac{\hbar}{2} - |\beta|^2 \frac{\hbar}{2}.$$

Eine derartige Messung des Spins wird im Stern-Gerlach Experiment, welches wir im nächsten Abschnitt besprechen werden, realisiert.

Wird nun die Messung durchgeführt, so geht der Zustand in den zum gemessenen Wert a_n gehörigen Eigenzustand $|\phi_n\rangle$ über:

$$|\tilde{\psi}\rangle = \frac{1}{\alpha_n} \underbrace{P_n}_{|\phi_n\rangle\langle\phi_n|} |\psi\rangle = |\phi_n\rangle. \quad (3.9)$$

Dieser Übergang wird als **Kollaps der Wellenfunktion** bezeichnet. Der Faktor $\frac{1}{\alpha_n}$ dient der Normierung.

Wird also die Messung mit dem selben Teilchen wiederholt, so erhält man mit einer Wahrscheinlichkeit von $p_n = 1$ den Messwert a_n .

Dies ist die sogenannte **Kopenhagener Interpretation** der Quantenmechanik, die vor allem von dem in Kopenhagen tätigen Niels Bohr, sowie von Max Born und Werner Heisenberg vertreten wurde.

Beachte: In der üblichen **Kopenhagener Interpretation** der Quantenmechanik verändert eine Messung den ursprünglichen Zustand in einen Eigenzustand des zum Messwert gehörigen Operators A . Dieser Kollaps der Wellenfunktion ist mit allen Experimenten in Übereinstimmung und liegt allen quantenmechanischen Rechnungen zu Grunde.

Als Analogie zu einer quantenmechanischen Messung findet man die Polarisation in der Wellenlehre, die in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Trifft eine elektrische Welle $\vec{E}(t)$ auf ein Polarisationsfilter, so reduziert sich die Welle nach dem Durchlaufen des Filters auf die zum Polarisationsfilter parallele Komponente. Dies entspricht der Projektion $P = |y\rangle\langle y|$. Ein weiteres gleiches Polarisationsfilter verändert die Welle nicht. Es gilt also $P^2 = P$.

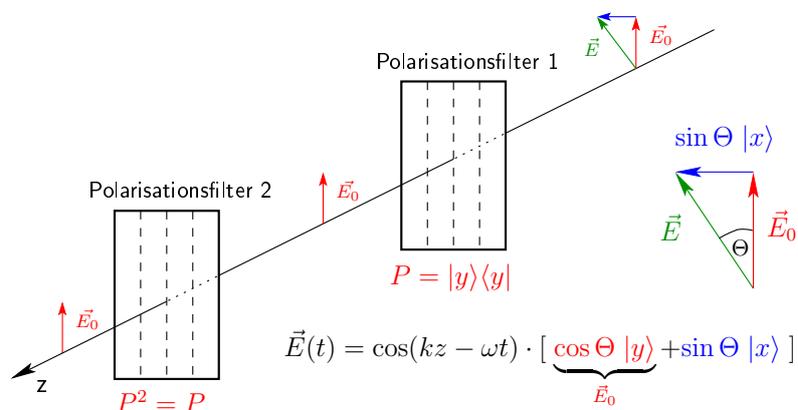


Abbildung 3.1: Polarisation eines elektrischen Feldes $\vec{E}(t)$, als Analogie zur Wirkung einer Messung an einem quantenmechanischen System.

Kopenhagener Interpretation und Schrödingers Katze

In den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts herrschte zwischen den Wissenschaftlern eine heftige Debatte um die von Max Born vorgeschlagene Wahrscheinlichkeitsinterpretation, welche als Kopenhagener Interpretation der Quantenmechanik bekannt ist und heute die Basis für quantenmechanische Berechnungen von Messergebnissen bildet.

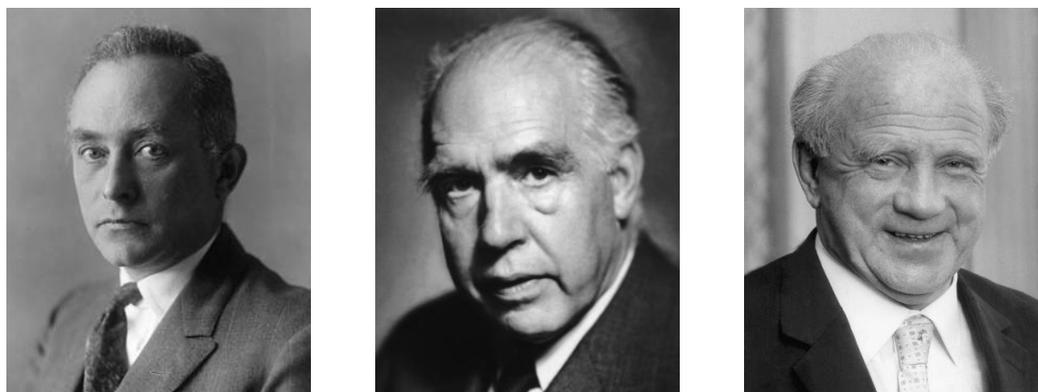


Abbildung 3.2: Vertreter der Kopenhagener Interpretation: Born, Bohr und Heisenberg.

So machte sich zum Beispiel Einstein darüber lustig, indem er die Frage in den Raum stellte, ob der Mond etwa nicht da sei, so lange man nicht hinsehen würde. Ein weiterer Versuch die Absurdität der Kopenhagener Interpretation aufzuzeigen ist Schrödingers Katze, die wir im folgenden kurz besprechen wollen. Bei diesem Gedankenexperiment ist eine Katze in eine Kiste eingeschlossen, in der

sich ein α -Teilchen befindet, dessen Zerfall über einen Mechanismus die Tötung der Katze bewirkt. Da der Zerfall den (statistischen) Gesetzen der Quantenmechanik folgt, kann der Beobachter erst durch Öffnen der Kiste (= Messung) feststellen, ob die Katze bereits tot oder noch am Leben ist. So lange die Messung nicht erfolgt ist, ist die Katze gemäß der Kopenhagener Interpretation also lebendig *und* tot zugleich. Das System kann durch folgende Wellenfunktion für α -Teilchen und Katze beschrieben werden:

$$|\psi(t)\rangle = c_1(t)|\text{nicht zerfallen}\rangle|\text{lebendig}\rangle + c_2(t)|\text{zerfallen}\rangle|\text{tot}\rangle .$$

Die Koeffizienten $c_1(t)$ und $c_2(t)$ sind dabei von der Halbwertszeit des α -Teilchens abhängig und es gilt: $|c_1(t)|^2 + |c_2(t)|^2 = 1$.

Eine alternative Interpretation des Gedankenexperiments beruht auf dem Begriff der **Dekohärenz**. Da sich in der Kiste viele makroskopische Objekte mit vielen unbekanntenen Phasen befinden, die miteinander wechselwirken, geht die Phaseninformation des α -Teilchens verloren, wodurch die Katze bereits tot *oder* lebendig vor Öffnen der Kiste ist. Ohne Messung kann dies aber nicht festgestellt werden, sodass die gleichen Messergebnisse wie bei Schrödingers Gedankenexperiment vorliegen.

Diesen Verlust der Phaseninformation nennt man Dekohärenz.

3.2 Messprozess für einen gemischten Zustand, Dichteoperator

Unter einem inkohärent **gemischten Zustand** versteht man ein System von dem keine Phaseninformationen bekannt sind. Dem System kann man also keine Wellenfunktion $|\psi\rangle$ zuordnen. Wir kennen aber die Wahrscheinlichkeiten p_i das System im Zustand $|\psi_i\rangle$ zu finden. Zur Beschreibung des Systems werden wir nun den **Dichteoperator** ρ einführen.

Im ersten Schritt wollen wir für ein quantenmechanisches System, das durch die Wellenfunktion $|\psi\rangle$ beschrieben wird, zeigen, dass der Erwartungswert eines Operators A als Spur geschrieben werden kann:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_\psi &= \langle \psi | A | \psi \rangle = \langle \psi | \sum_i a_i | a_i \rangle \langle a_i | \psi \rangle = \sum_i a_i \underbrace{\langle a_i | \psi \rangle \langle \psi | a_i \rangle}_{P_\psi} \\ &= \sum_i \langle a_i | P_\psi A | a_i \rangle = \text{Spur} (P_\psi A) . \end{aligned} \quad (3.10)$$

Dies motiviert uns dazu, den Dichteoperator so einzuführen, dass man auch für einen gemischten Zustand den Erwartungswert eines Operators in ähnlicher Weise als Spur berechnen kann:

$$\langle A \rangle_\rho = \text{Spur} (\rho A) . \quad (3.11)$$

Der Erwartungswert eines gemischten Zustandes ergibt sich als Summe der Erwartungswerte der Einzelzustände $|\psi_i\rangle$ gewichtet mit ihren klassischen Wahrscheinlichkeiten p_i :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_\rho &= \sum_i p_i \underbrace{\langle \psi_i | A | \psi_i \rangle}_{\langle A \rangle_{\psi_i} = \text{Spur} (P_{\psi_i} A)} = \sum_i p_i \text{Spur} (P_{\psi_i} A) \\ &= \text{Spur} \left(\sum_i p_i P_{\psi_i} A \right) = \text{Spur} (\rho A) . \end{aligned}$$

Wir haben auf diesem Weg den **Dichteoperator** ρ erhalten:

$$\boxed{\rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|} . \quad (3.12)$$

Vergleich von reinem und gemischtem Zustand

Wir wissen, dass wir einen **reinen Zustand** bezüglich einer beliebigen Basis als Linearkombination der Basisvektoren darstellen können:

$$|\psi\rangle = \sum_n \alpha_n |\phi_n\rangle .$$

Der Erwartungswert eines Operators kann also als **kohärente Superposition** geschrieben werden:

$$\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle = \sum_{n n'} \alpha_{n'}^* \langle \phi_{n'} | A | \phi_n \rangle \alpha_n = \sum_{n n'} \alpha_{n'}^* \alpha_n \langle \phi_{n'} | A | \phi_n \rangle . \quad (3.13)$$

Für den Fall des **gemischten Zustands** gilt für den Erwartungswert die bei der Ableitung des Dichteoperators bereits verwendete Beziehung:

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | A | \psi_i \rangle . \quad (3.14)$$

Betrachten wir nun die Gleichungen (3.13) und (3.14) so stellen wir fest, dass für den gemischten Zustand typischerweise nur Diagonalterme $\langle \psi_i | A | \psi_i \rangle$ auftreten, während für den reinen Zustand auch Terme $\langle \phi_{n'} | A | \phi_n \rangle$ mit $n' \neq n$ existieren. Nun stellen wir uns die Frage wann auch im reinen Zustand *nur* Diagonalterme existieren:

- Für den Fall, dass die $|\phi_n\rangle$ Eigenfunktionen des Operators A sind, verändert die Messung die Wellenfunktion nicht. Es gilt dann mit $\langle\phi_{n'}|\phi_n\rangle = \delta_{n'n}$:

$$\langle A \rangle = \sum_{nn'} \alpha_{n'}^* \alpha_n \langle\phi_{n'}| \underbrace{A|\phi_n\rangle}_{a_n|\phi_n}\rangle = \sum_{nn'} \alpha_{n'}^* \alpha_n a_n \delta_{n'n} = \sum_n \underbrace{|\alpha_n|^2}_{p_n} a_n.$$

Beachte: ρ ist im Allgemeinen in der Eigenbasis von A oder H nicht diagonal.

- Für den Fall, dass eine zufällige, schnell fluktuierende Phase (random phase approximation) existiert, gilt:

$$\alpha_n = \tilde{\alpha}_n e^{i\varphi_n},$$

wobei $\tilde{\alpha}_n = \text{const.}$ eine Konstante und $e^{i\varphi_n}$ eine im Ort und (oder) der Zeit schnell fluktuierende Phase ist. Um den Erwartungswert berechnen zu können bilden wir das Orts- und (oder) Zeitmittel von $\overline{\alpha_{n'}^* \alpha_n}$:

$$\overline{\alpha_{n'}^* \alpha_n} = \tilde{\alpha}_{n'}^* \tilde{\alpha}_n \overline{e^{-i\varphi_{n'}} e^{i\varphi_n}} = \tilde{\alpha}_{n'}^* \tilde{\alpha}_n \delta_{n'n}.$$

Dabei haben wir im letzten Schritt verwendet, dass sich die Mittelung für alle $n' \neq n$ weghebt, während sich die e -Potenzen für $n' = n$ zu Eins multiplizieren.

Den zweiten Punkt wollen wir nun anhand eines Beispiels noch einmal diskutieren. Gegeben sei ein Zustand mit einer zeitlich schnell fluktuierenden Phase:

$$\alpha_n(t) = \tilde{\alpha}_n e^{-i\frac{\varepsilon_n t}{\hbar}}.$$

Das zeitliche Mittel $\overline{e^{-i\varphi_{n'}} e^{i\varphi_n}}$ ergibt sich dann zu:

$$\overline{e^{-i\varphi_{n'}} e^{i\varphi_n}} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt e^{i\frac{\varepsilon_{n'} t}{\hbar}} e^{-i\frac{\varepsilon_n t}{\hbar}} = \lim_{T \rightarrow \infty} \begin{cases} \frac{1}{T} \int_0^T dt = 1 & \text{für } n = n' \\ \frac{1}{T} \left[\frac{1}{i\omega} e^{i\omega t} \right]_0^T & \text{für } n \neq n' \end{cases}$$

wobei wir $\omega = \frac{\varepsilon_{n'} - \varepsilon_n}{\hbar}$ eingeführt haben.

Für den Fall $n \neq n'$ können wir das Integral in den Grenzen wie folgt abschätzen:

$$e^{i\omega t} \Big|_0^T = \underbrace{e^{i\omega T}}_{\in [-1,1]} - 1 \in [-2, 0].$$

Im Limes $T \rightarrow \infty$ ergibt sich der zeitliche Mittelwert für $n \neq n'$ zu 0. Damit erhalten wir für das zeitliche Mittel wie oben besprochen:

$$\overline{e^{-i\varphi_{n'}} e^{i\varphi_n}} = \delta_{n'n}.$$

Beachte: Bei Entartung können trotz schnell fluktuierender Phase nicht diagonale Terme auftreten, weil:

$$\delta_{n'n} \rightarrow \begin{cases} 1 & \text{für } n = n' \text{ und für } n \neq n' \text{ wenn } \varepsilon_n = \varepsilon_{n'} \\ 0 & \text{für } n \neq n' \text{ wenn } \varepsilon_n \neq \varepsilon_{n'} \end{cases}$$

Beispiele zum Dichteoperator

Statistische Physik

Wir betrachten ein kanonisches Ensemble im thermodynamischen Gleichgewicht.

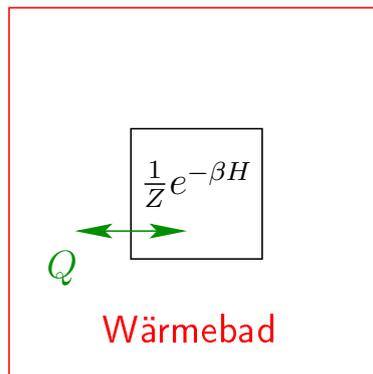


Abbildung 3.3: Kanonisches Ensemble im thermodynamischen Gleichgewicht.

Der Dichteoperator für das kanonische Ensemble ist gegeben durch:

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H}{k_B T}} = \sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \underbrace{\frac{1}{Z} e^{-\frac{\epsilon_n}{k_B T}}}_{p_n}, \quad (3.15)$$

wobei man den Faktor $e^{-\frac{H}{k_B T}}$ als Boltzmann-Operator bezeichnet.

Durch die Wechselwirkung mit dem Wärmebad finden im kanonischen Ensemble ständig Übergänge zwischen den Energieniveaus statt. Da durch diese Wechselwirkung die Phaseninformation verloren geht stellt das System einen gemischten Zustand dar und wird durch den Dichteoperator ρ beschrieben. Dies ist unabhängig davon ob der Anfangszustand ein reiner Zustand war oder nicht.

Die Entropie des Systems kann nun entweder mit Hilfe der Gleichungen der Thermodynamik, oder über die von Neumann - Entropie bestimmt werden.

Als erstes wollen wir den Weg der Thermodynamik wählen. Wir wissen, dass die Helmholtzsche freie Energie als:

$$F(T) = -k_B T \ln Z \quad (3.16)$$

gegeben ist, wobei

$$Z = \text{Spur } e^{-\frac{H}{k_B T}} \quad (3.17)$$

die Zustandsfunktion des kanonischen Ensembles darstellt. Die Entropie ergibt sich zu:

$$S(T) = -\frac{\partial}{\partial T} F(T) . \quad (3.18)$$

Aus der Bedingung $\sum_n p_n = 1$ kann der Dichteoperator ρ bestimmt werden.

Nun wollen wir den formalen Weg der Quantenmechanik wählen um die Entropie zu bestimmen. Der Entropie-Operator $\hat{S}(T)$ ¹ ist definiert als:

$$\hat{S}(T) = -k_B \ln \rho . \quad (3.19)$$

Die von Neumann-Entropie ergibt sich als Erwartungswert des Entropie-Operators $\hat{S}(T)$:

$$\begin{aligned} S(T) &= \langle \hat{S}(T) \rangle = \text{Spur}(\rho \hat{S}(T)) = \text{Spur}(\rho [-k_B \ln \rho]) \\ &= -k_B \text{Spur}(\rho \ln \rho) . \end{aligned} \quad (3.20)$$

Die beiden Ausdrücke für die Entropie sind äquivalent, was in den zur Lehrveranstaltung gehörenden Übungen gezeigt wird.

Stern-Gerlach Experiment

Im Stern-Gerlach Experiment, in dem erstmals der quantenmechanische Eigen Drehimpuls (Spin) beobachtet wurde, haben wir es mit einem Spin- $\frac{1}{2}$ System zu tun.

In diesem Experiment lässt man einen Strahl aus Silberatomen ein – durch die spezielle Form der Polschuhe – stark inhomogenes Magnetfeld durchqueren. Der Aufbau des Experiments, sowie die Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ von Silber im Grundzustand sind in Abbildung 3.4 dargestellt.

Der Grundzustand von Silber ist ein Zustand mit der Bahndrehimpulsquantenzahl $l = 0$ ². Da für das magnetische Moment $\vec{\mu} = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s$ gilt und das magnetische Bahnmoment auf Grund des verschwindenden Bahndrehimpulses $\vec{\mu}_l = 0$ ist, ist die Wechselwirkung mit dem Magnetfeld \vec{B} durch den Spin des Elektrons des $5s$ -Orbitals bestimmt. Dieses Elektron besitzt als Spinwellenfunktion entweder $|\uparrow\rangle$ oder $|\downarrow\rangle$. Durch die Wechselwirkung des magnetischen Moments $\vec{\mu} = \vec{\mu}_s$ mit dem Magnetfeld \vec{B} kommt es zu einer Aufspaltung des Strahls in zwei Teilstrahlen. Da der Strahl aus vielen Atomen besteht haben wir es mit einem gemischten

¹Um Entropie und Entropie-Operator unterscheiden zu können, trägt der Operator ein Dach. Das in der Gleichung auftretende ρ ist der gewohnte Dichteoperator (ohne Dach).

²Die inneren Orbitale sind alle voll besetzt, wodurch sich sowohl die Bahndrehimpulse wie auch die Spins der inneren Elektronen zu Null addieren. Das äußerste Orbital, das von einem Elektron besetzt ist, ist ein s-Orbital, d.h. $l = 0$.

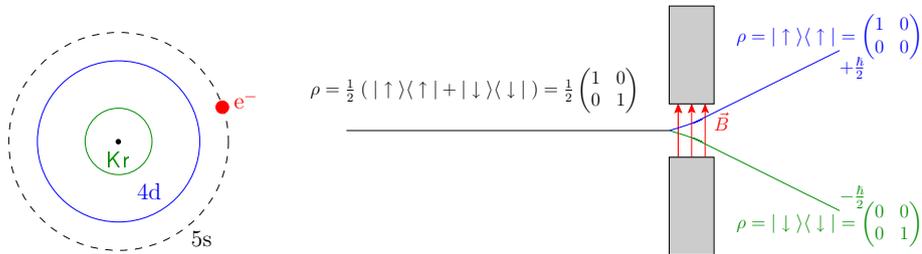


Abbildung 3.4: Links: Elektronenkonfiguration eines Silberatoms; Rechts: Stern-Gerlach Experiment.

Zustand zu tun, der durch die Dichtematrix ρ beschrieben wird:

$$\rho = \frac{1}{2}(|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow|). \quad (3.21)$$

Nach dem Durchlaufen des Magnetfeldes kann man nun den Eigenwert von S_z bestimmen. Dabei **kollabiert** der **Dichteoperator** in gleicher Weise, wie wir es für die reinen Zustände beschreibende Wellenfunktion $|\psi\rangle$ kennengelernt haben.

Dichteoperator für einen reinen Zustand

Ein reiner Zustand wird durch einen Dichteoperator der Form

$$\rho = 1 |\psi\rangle\langle\psi|$$

beschrieben.

Im Stern-Gerlach Versuch ergibt sich für den oberen Strahl also

$$\rho = |\uparrow\rangle\langle\uparrow|.$$

3.2.1 Eigenschaften des Dichteoperators

1. Die Diagonalelemente des Dichteoperators sind Zahlen zwischen Null und Eins:

$$0 \leq p_i \leq 1. \quad (3.22)$$

2. Für die Spur der Dichtematrix gilt:

$$\begin{aligned}
 \text{Spur } \rho &= \text{Spur } (\rho \mathbf{1}) = \langle \mathbf{1} \rangle = \text{Spur} \left(\sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \mathbf{1} \right) \\
 &= \sum_n \langle n | \left(\sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \right) | n \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i | \underbrace{\sum_n |n\rangle \langle n|}_{\mathbf{1}} | \psi_i \rangle \\
 &= \sum_i p_i = 1 .
 \end{aligned}$$

Die Spur der Dichtematrix ergibt also Eins:

$$\text{Spur } \rho = 1 . \quad (3.23)$$

3. Für die Spur des Quadrats der Dichtematrix gilt:

$$\begin{aligned}
 \text{Spur } \rho^2 &= \sum_i \langle i | \left(\sum_n p_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \right) \left(\sum_m p_m |\psi_m\rangle \langle \psi_m| \right) | i \rangle \\
 &= \sum_{nm} p_n p_m \langle \psi_n | \psi_m \rangle \underbrace{\sum_i \langle \psi_m | i \rangle \langle i | \psi_n \rangle}_{\langle \psi_m | \psi_n \rangle} \\
 &= \sum_n p_n \sum_m p_m \underbrace{|\langle \psi_m | \psi_n \rangle|^2}_{\leq 1} \leq \underbrace{\sum_n p_n}_1 \underbrace{\sum_m p_m}_1 = 1 .
 \end{aligned}$$

Die Spur des Quadrats der Dichtematrix ist also stets kleiner oder gleich Eins:

$$\text{Spur } \rho^2 \leq 1 . \quad (3.24)$$

Beachte: Das Gleichheitszeichen gilt genau dann, wenn nur ein $p_n \neq 0$ ist. Das heißt, wenn ein reiner Zustand vorliegt.

Es gilt:

$$\text{Spur } \rho^2 = 1 \iff \text{reiner Zustand} , \quad (3.25)$$

$$\text{Spur } \rho^2 < 1 \iff \text{gemischter Zustand} . \quad (3.26)$$

Anhand der Spur des Quadrats der Dichtematrix kann man also feststellen, ob es sich bei einem System um einen reinen oder einen gemischten Zustand handelt.

4. Bei einer Messung kommt es zum **Kollaps des Dichteoperators**:

$$\text{vor der Messung : } \rho = \sum_n p_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| , \quad (3.27)$$

$$\text{nach der Messung : } \tilde{\rho} = 1 |\psi_{n_0}\rangle \langle \psi_{n_0}| . \quad (3.28)$$

Dabei ist $|\psi_{n_0}\rangle$ die Eigenfunktion zum gemessenen Wert a_{n_0} .

5. Der **Erwartungswert** $\langle A \rangle = \text{Spur}(\rho A)$ ist **nicht von der Basis abhängig** in der die Spur gebildet wird. Dies beruht darauf, dass die Spur invariant gegenüber unitären Transformationen ist.

3.2.2 Zeitentwicklung des Dichteoperators

Wir wissen, dass die Zeitentwicklung eines reinen Zustandes durch die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle$$

gegeben ist. Nun wollen wir uns im Schrödingerbild überlegen, wodurch die Zeitentwicklung eines gemischten Zustandes bestimmt wird. Unser Ergebnis wird die **Liouville-von Neumann Gleichung** sein.

Wir beginnen mit dem zeitabhängigen Dichteoperator $\rho(t)$:

$$\rho(t) = \sum_n p_n |\psi_n(t)\rangle \langle \psi_n(t)| . \quad (3.29)$$

Im Schrödingerbild erfolgt die Zeitentwicklung eines Zustandes mit Hilfe des Zeitentwicklungsoperators $U(t)$:

$$|\psi(t)\rangle = U(t) |\psi(t=0)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} |\psi(t=0)\rangle .$$

Damit ergibt sich für Gleichung (3.29):

$$(3.29) = U(t) \underbrace{\sum_n p_n |\psi_n(0)\rangle \langle \psi_n(0)|}_{\rho(0)} U^\dagger(t) = U(t) \rho(0) U^\dagger(t) .$$

Wir haben auf diesem Weg den **zeitabhängigen Dichteoperator** $\rho(t)$ im Schrödingerbild erhalten:

$$\boxed{\rho(t) = U(t) \rho(0) U^\dagger(t) .} \quad (3.30)$$

Nun bilden wir die totale zeitliche Ableitung von $\rho(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\rho(t) &= \frac{d}{dt}U(t)\rho(0)U^\dagger(t) = -\frac{i}{\hbar}H\underbrace{U(t)\rho(0)U^\dagger(t)}_{\rho(t)} + \frac{i}{\hbar}\underbrace{U(t)\rho(0)U^\dagger(t)}_{\rho(t)}H \\ &= \frac{1}{i\hbar}(H\rho(t) - \rho(t)H) = \frac{1}{i\hbar}[H, \rho(t)] . \end{aligned}$$

Dies ist die **Liouville - von Neumann Gleichung** im Schrödingerbild:

$$\boxed{i\hbar\frac{d}{dt}\rho(t) = [H, \rho(t)]} . \quad (3.31)$$

3.3 Axiome der Quantenmechanik

Die Axiome der Quantenmechanik sind Kochrezepte auf denen die quantenmechanischen Berechnungen beruhen. An dieser Stelle wollen wir diese noch einmal zusammentragen.

- Der Zustand eines quantenmechanischen Systems wird im Falle eines **reinen Zustandes** durch den **Zustandsvektor** $|\psi\rangle$ beschrieben. Handelt es sich um ein **statistisches Gemisch**, so wird das System mit Hilfe des **Dichteoperators** ρ beschrieben.
- Einer physikalischen Observablen a entspricht ein hermitescher Operator $A = A^\dagger$.
Hat man es mit zwei kanonisch konjugierten Observablen wie beispielsweise Ort und Impuls zu tun, so gilt für den Kommutator der entsprechenden Operatoren die Beziehung:

$$[A_i, B_j] = \frac{\hbar}{i}\delta_{ij} .$$

- Der Mittelwert einer Messung ist durch den quantenmechanischen Erwartungswert $\langle A \rangle$ gegeben. Für einen reinen Zustand gilt: $\langle A \rangle = \langle \psi | A | \psi \rangle$. Für ein Gemisch erfolgt die Berechnung mit Hilfe des Dichteoperators: $\langle A \rangle = \text{Spur}(\rho A)$.
- Bei der Messung der Observablen a mit dem Messergebnis a_n geht das quantenmechanische System in den Eigenzustand $|\psi_n\rangle$ von A über. Man nennt dies den *Kollaps der Wellenfunktion bzw. des Dichteoperators*. Die Wahrscheinlichkeit als Messwert a_n zu erhalten ist durch den Erwartungswert des Projektionsoperators $\langle P_n \rangle$ gegeben.

- Die Zeitentwicklung eines Systems erfolgt im Falle eines **reinen Zustandes** durch die **Schrödingergleichung**:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle .$$

Handelt es sich um ein **statistisches Gemisch**, so erfolgt die Zeitentwicklung durch die **Liouville - von Neumann Gleichung**, die im Schrödingerbild

$$i\hbar \frac{d}{dt} \rho(t) = [H, \rho(t)]$$

lautet.

Kapitel 4

Streutheorie

Unsere Kenntnis über die Struktur der Materie und Materialien basiert zum Großteil auf Streuexperimenten. Wir benötigen also eine allgemeine Beschreibung des Streuprozesses. Dazu werden wir die Wellenfunktion $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ für asymptotische Abstände $r \rightarrow \infty$ als Überlagerung einer ebenen Welle und einer gestreuten Kugelwelle ansetzen und zeigen, dass dieser einfache Ansatz unter bestimmten Voraussetzungen tatsächlich eine Lösung der Schrödingergleichung für $r \rightarrow \infty$ ist.

Um die Messergebnisse mit der mathematischen Beschreibung zu verknüpfen werden wir den **Wirkungsquerschnitt** σ_{tot} bzw., da der Detektor im Allgemeinen nur einen kleinen Raumwinkel abdeckt, den **differentiellen Wirkungsquerschnitt** $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ einführen.

Mathematisch suchen wir stationäre Lösungen $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ mit positiven Eigenenergien (Streulösungen) der Schrödingergleichung. Diese Lösungen sind durch die **Lippmann-Schwinger-Gleichung** gegeben. In diesem Zusammenhang werden wir auch die **Bornsche Näherung** kennen lernen.

Das formale Gegenstück zum in der Experimentalphysik bestimmten differentiellen Wirkungsquerschnitt stellen **S-Matrix** und **T-Matrix** dar, die wir in der Folge kurz diskutieren werden.

Im Anschluss daran werden wir die Symmetrie von sphärisch-symmetrischen Potentialen ausnützen, was auf die **Partialwellenzerlegung** der Wellenfunktion $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ führt.

4.1 Asymptotik, differentieller Wirkungsquerschnitt

In einem Streuexperiment trifft ein Teilchen (z.B. Elektron, Proton oder Neutron) auf das zu untersuchende Target (Streuzentrum), wo es gestreut bzw. transmit-

tiert wird. Das gestreute Teilchen wird dann detektiert, wobei die Messung als Funktion der Streuwinkel θ und ϕ erfolgt. Diese Situation ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

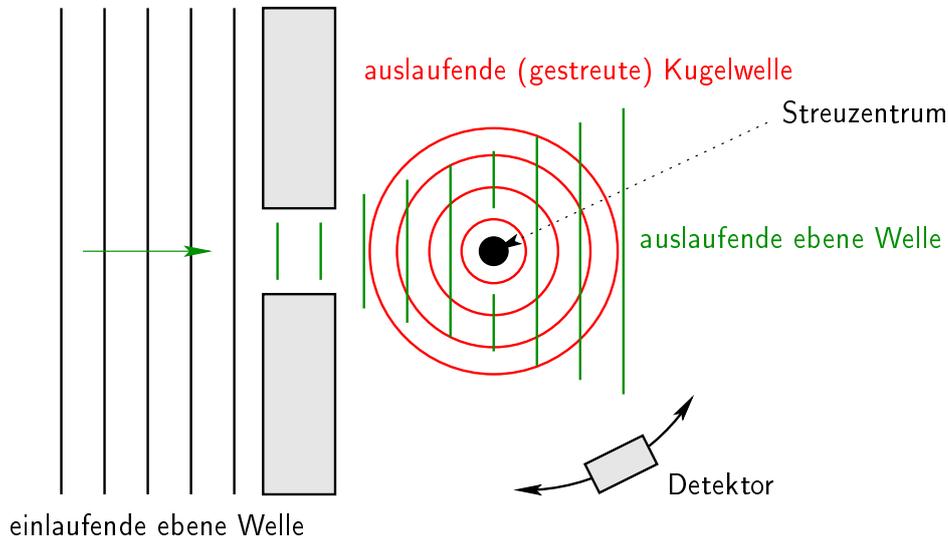


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung eines Streuexperiments.

An dieser Stelle erinnern wir uns kurz an die Quantentheorie I, in der die Streuung in einer Dimension diskutiert wurde. In diesem Zusammenhang haben wir die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten kennen gelernt (Abbildung 4.2).

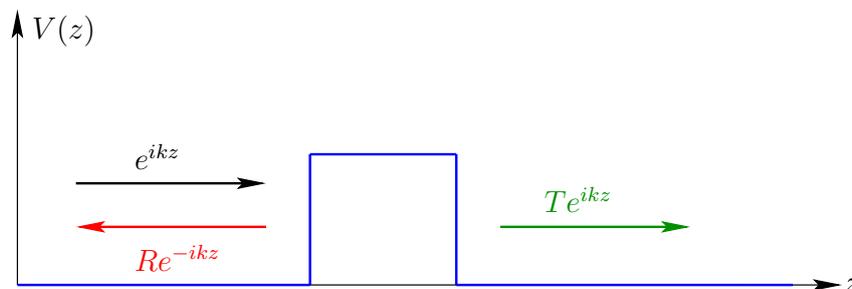


Abbildung 4.2: Streuung in einer Dimension.

Beachte: Eigentlich wird ein Teilchen durch ein Wellenpaket beschrieben und wir hätten es im Experiment mit der in Abbildung 4.3 gezeigten Situation zu tun.

Zum Zeitpunkt t_0 verlässt das Teilchen die Quelle und wird durch das Wellenpaket

$$\psi_0(\vec{r}, t_0) = \int d^3k \frac{1}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k}\vec{r}} a_{\vec{k}} \quad (4.1)$$

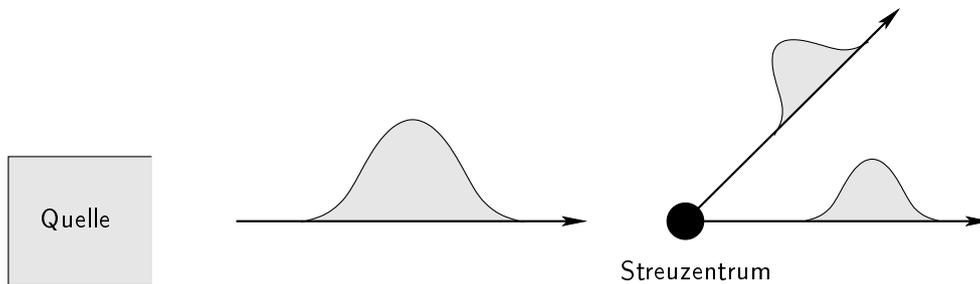


Abbildung 4.3: Streuung von Teilchen, die durch Wellenpakete beschrieben werden.

beschrieben. Die Translation des Wellenpakets stellt ein zeitabhängiges Problem dar. Es ist aber einfacher stationäre Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (4.2)$$

mit $E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \geq 0$ zu betrachten und $\psi_0(\vec{r}, t_0)$ nach diesen zu entwickeln. Es ergibt sich:

$$\psi_0(\vec{r}, t_0) = \int d^3k \frac{1}{(2\pi)^3} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) A_{\vec{k}} . \quad (4.3)$$

Die Translation des Wellenpakets erhalten wir durch die Zeitentwicklung von (4.3):

$$\psi(\vec{r}, t) = \int d^3k \frac{1}{(2\pi)^3} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) A_{\vec{k}} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\vec{k}}(t-t_0)} . \quad (4.4)$$

Diese stationäre Behandlung entspricht dem Übergang von einem einfallenden Wellenpaket zu einer einfallenden ebenen Welle. Experimentell gelingt dieser Übergang zu stationären Verhältnissen indem man nicht einzelne Teilchen, sondern kontinuierliche Teilchenstrahlen auf das Target schießt. Wir werden in der Folge nur noch den stationären Fall betrachten.

Beachte: Die $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ stellen analog zu den Wellenpaketen des ungestörten Problems *entartete* Kontinuumszustände dar.

Asymptotik

Wir setzen die Wellenfunktionen $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ für asymptotische Abstände $r \rightarrow \infty$ als Überlagerung einer ebenen Welle und einer gestreuten, durch die Streuamplitude $f(\theta, \phi)$ modifizierten, Kugelwelle an:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \left[e^{i\vec{k}\vec{r}} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right] . \quad (4.5)$$

Wir wollen nun zeigen, dass unser Ansatz für asymptotische Abstände $r \rightarrow \infty$ eine Lösung der Schrödingergleichung darstellt, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

- kurzreichweitiges Potential¹: $|V(\vec{r})| \leq r^{-\alpha}$ für $r \rightarrow \infty$ mit $\alpha > 1$,
- Zweikörperpotential $V(\vec{r})$,
- elastische Streuung (Energieerhaltung),
- kein Spin.

Dazu lassen wir den Hamiltonoperator des Streuproblems auf (4.5) wirken und überprüfen, ob wir den Energieeigenwert $E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ erhalten, da sich dieser durch die elastische Streuung nicht verändert:

$$\begin{aligned}
 H \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \left(e^{i\vec{k}\vec{r}} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right) \\
 &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \right) + V(\vec{r}) \right] \left(e^{i\vec{k}\vec{r}} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right) \\
 &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} e^{i\vec{k}\vec{r}} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left(f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right) + \mathcal{O}(r^{-2}) + \mathcal{O}(r^{-\alpha}) \\
 &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left(e^{i\vec{k}\vec{r}} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right) + \mathcal{O}(r^{-2}) + \mathcal{O}(r^{-\alpha}) \\
 &\stackrel{r \rightarrow \infty}{\equiv} E_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) . \quad \text{q.e.d.}
 \end{aligned}$$

Definition des Wirkungsquerschnitts

Wie wir in der Einleitung zu diesem Kapitel bereits besprochen haben, benötigen wir das Konzept des Wirkungsquerschnitts um eine Verknüpfung zwischen den experimentell ermittelten Zählraten und den theoretischen Vorhersagen zu erstellen.

Der auf das Target auftreffende Teilchenstrom wird durch die Stromdichte J_0 beschrieben:

$$J_0 = \frac{\text{Zahl der einfallenden Teilchen}}{\text{Flächen- und Zeiteinheit}} . \quad (4.6)$$

Der Detektor besitzt den Öffnungswinkel $d\Omega$. Die Anzahl der vom Detektor pro Zeiteinheit in Richtung θ und ϕ gezählten Teilchen ist dann gegeben durch:

$$dN = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) J_0 d\Omega , \quad (4.7)$$

¹Dies ist für das Coulombpotential $V(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{r}$ nicht erfüllt!

wobei $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi)$ den sogenannten **differentiellen Wirkungsquerschnitt**² darstellt. Dieser wird auch als Streuquerschnitt bezeichnet und besitzt die Dimension einer Fläche.

Beachte: Der differentielle Wirkungsquerschnitt stellt die effektive Fläche dar, die das Target für die Streuung in Richtung θ und ϕ bietet.

Wir wollen im nächsten Schritt den differentiellen Wirkungsquerschnitt berechnen. Umformen von (4.7) liefert:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) = \frac{dN}{J_0 d\Omega} . \quad (4.8)$$

Nun erinnern wir uns an den, aus der Quantentheorie I bekannten, Wahrscheinlichkeitsstrom $\vec{j}(\vec{r}, t)$:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{2im} \left[\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^* \right] . \quad (4.9)$$

Da wir, wie zuvor angekündigt, nur den stationären Fall betrachten möchten, ergibt sich die einfallende Stromdichte $J_0 = |\vec{j}|$ durch Einsetzen der einfallenden ebenen Welle $\psi_{ein} = e^{i\vec{k}\vec{r}}$:

$$\begin{aligned} J_0 = |\vec{j}| &= \frac{\hbar}{2im} \left| \left(e^{-i\vec{k}\vec{r}} \vec{\nabla} e^{i\vec{k}\vec{r}} - e^{i\vec{k}\vec{r}} \vec{\nabla} e^{-i\vec{k}\vec{r}} \right) \right| \\ &= \frac{\hbar}{2im} \left| \left(e^{-i\vec{k}\vec{r}} i\vec{k} e^{i\vec{k}\vec{r}} - e^{i\vec{k}\vec{r}} (-i\vec{k}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} \right) \right| \\ &= \frac{\hbar |\vec{k}|}{m} = \frac{\hbar k}{m} . \end{aligned}$$

Die Anzahl dN der pro Zeiteinheit detektierten Teilchen ergibt sich aus der radialen Stromdichte $J_{gestreut}$ der gestreuten Kugelwelle $\psi_{gestreut} = f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}$:

$$\begin{aligned} J_{gestreut}(\theta, \phi) &= \frac{\hbar}{2im} \left[\psi_{gestreut}^* \frac{\partial}{\partial r} \psi_{gestreut} - \psi_{gestreut} \frac{\partial}{\partial r} \psi_{gestreut}^* \right] \\ &= \frac{\hbar}{2im} \left[f^*(\theta, \phi) \frac{e^{-ikr}}{r} f(\theta, \phi) \left(ik \frac{e^{ikr}}{r} - \frac{e^{ikr}}{r^2} \right) \right. \\ &\quad \left. - f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} f^*(\theta, \phi) \left(-ik \frac{e^{-ikr}}{r} - \frac{e^{-ikr}}{r^2} \right) \right] \\ &= \frac{\hbar}{2im} |f(\theta, \phi)|^2 \left[\frac{ik}{r^2} - \frac{1}{r^3} + \frac{ik}{r^2} + \frac{1}{r^3} \right] \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\hbar k}{m} |f(\theta, \phi)|^2 , \end{aligned}$$

² $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) = \frac{\text{Zahl der in das Raumwinkelement } d\Omega \text{ gestreuten Teilchen}}{\text{einfallende Stromdichte und Zeiteinheit}}$

die mit der Detektorfläche $dF = r^2 d\Omega$ multipliziert wird:

$$dN = J_{\text{gestreut}}(\theta, \phi) r^2 d\Omega . \quad (4.10)$$

Einsetzen von (4.10) in (4.8) und der Ergebnisse für die Stromdichten J_0 und $J_{\text{gestreut}}(\theta, \phi)$ liefert:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) = \frac{J_{\text{gestreut}}(\theta, \phi) r^2 d\Omega}{J_0 d\Omega} = \frac{\frac{1}{r^2} \frac{\hbar k}{m} |f(\theta, \phi)|^2 r^2 d\Omega}{\frac{\hbar k}{m} d\Omega} = |f(\theta, \phi)|^2 .$$

Der **differentieller Wirkungsquerschnitt** für **elastische Streuung** ergibt sich zu:

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) = |f(\theta, \phi)|^2 .} \quad (4.11)$$

Abschließend führen wir noch den **totalen Wirkungsquerschnitt** σ_{tot} als den über den gesamten Raumwinkel integrierten differentiellen Wirkungsquerschnitt ein:

$$\boxed{\sigma_{\text{tot}} = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} .} \quad (4.12)$$

4.2 Lippmann-Schwinger-Gleichung

Jetzt wollen wir die stationären Streulösungen $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ der Schrödingergleichung berechnen. Unser Ergebnis wird die **Lippmann-Schwinger-Gleichung** sein.

Wir gehen von der Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (4.13)$$

mit $E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ aus und formen diese durch Multiplikation mit $\frac{2m}{\hbar^2}$ um:

$$\left[-\Delta + \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}) \right] \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = k^2 \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) . \quad (4.14)$$

Weiteres Umformen liefert mit $U(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r})$ folgende Differentialgleichung:

$$[\Delta + k^2] \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = U(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) . \quad (4.15)$$

Die Lösung von (4.15) ergibt sich wie bei jeder inhomogenen Differentialgleichung durch Kombination der Lösung der homogenen Gleichung mit einer Partikulärlösung. Die Lösung der inhomogenen Gleichung erfolgt mit Hilfe der *Greenschen*

Funktion $G^\pm(\vec{k}, \vec{r}, \vec{r}')$ ³, für die gilt:

$$[\Delta + k^2] G^\pm(\vec{k}, \vec{r}, \vec{r}') = \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}') . \quad (4.16)$$

Die **Greensche Funktion des Streuproblems**⁴ ergibt sich zu:

$$G^\pm(\vec{k}, \vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} . \quad (4.17)$$

Als Lösung der homogenen Gleichung

$$[\Delta + k^2] \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = 0 \quad (4.18)$$

ergibt sich eine ebene Welle:

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}^3} e^{i\vec{k}\vec{r}} . \quad (4.19)$$

Damit erhalten wir die **Lippmann-Schwinger-Gleichung** als Lösung des Streuproblems (4.15):

$$\psi_{\vec{k}}^\pm(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) + \int d^3r' G^\pm(\vec{k}, \vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}^\pm(\vec{r}') . \quad (4.20)$$

Bei der Lösung der inhomogenen Differentialgleichung mit Hilfe der Greenschen Funktion, erhalten wir zwei linear unabhängige Lösungen, wobei diese beiden physikalisch die Laufrichtung der Kugelwelle angeben. Die für uns interessante Lösung ist $\psi_{\vec{k}}^+(\vec{r})$, welche aus der ebenen Welle und jener Kugelwelle, die sich vom Streuzentrum entfernt, besteht.⁵

³Zur Lösung einer partiellen DGL mit Hilfe der Greenschen Funktion:

Die inhomogene DGL sei gegeben durch:

$$L u(\mathbf{x}) = g(\mathbf{x}) u(\mathbf{x}) .$$

Dann ergibt sich nach Lösung von

$$L G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$$

die gesuchte Funktion $u(\mathbf{x})$ zu:

$$u(\mathbf{x}) = u_0(\mathbf{x}) + \int d^3x' G(\mathbf{x}, \mathbf{x}') g(\mathbf{x}') u(\mathbf{x}') .$$

⁴An dieser Stelle möchten wir auf die zur Lehrveranstaltung gehörenden Übungen verweisen, in denen die Greensche Funktion explizit berechnet wird.

⁵ $\psi_{\vec{k}}^-(\vec{r})$ beschreibt eine ebene Welle und eine ins Streuzentrum einlaufende Kugelwelle, was nicht der physikalischen Situation beim Streuexperiment entspricht.



Abbildung 4.4: Julian Seymour Schwinger (1918-1994) erhielt 1965 zusammen mit Richard Feynman und Shinichiro Tomonaga den Nobelpreis für Physik.

In der **Dirac-Notation** ergibt sich die **Lippmann-Schwinger-Gleichung** zu⁶:

$$\boxed{|\psi_{\vec{k}}^{\pm}\rangle = |\vec{k}\rangle + G^{\pm}(\vec{k}) U |\psi_{\vec{k}}^{\pm}\rangle .} \quad (4.21)$$

Dabei haben wir verwendet, dass gilt: $G^{\pm}(\vec{k}, \vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | G^{\pm}(\vec{k}) | \vec{r}' \rangle$. Außerdem haben wir die ebene Welle $|\vec{k}\rangle$ eingeführt, für die in der Ortsdarstellung gilt:

$$\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}^3} e^{i\vec{k}\vec{r}} . \quad (4.22)$$

Beachte:

- Die Lippmann-Schwinger-Gleichung ist äquivalent zur Schrödinger-Gleichung mit Streurandbedingungen.
- Die aus- und einlaufende Welle sind zwei linear unabhängige Lösungen.
- Wie ebene Wellen sind die $\psi_{\vec{k}}^{\pm}(\vec{r})$ nicht L^2 quadratintegabel.

Asymptotik der Lippmann-Schwinger-Gleichung

Als nächstes möchten wir die **Streuamplitude** $f(\theta, \phi)$ berechnen. Dazu betrachten wir die Asymptotik der Lippmann-Schwinger-Gleichung und vergleichen das

⁶Die Berechnung der Lippmann-Schwinger-Gleichung in Dirac-Notation erfolgt in den zur Lehrveranstaltung gehörigen Übungen.

Ergebnis mit unserem Ansatz (4.5).

In einem ersten Schritt diskutieren wir den in der Greenschen Funktion (4.17) im Exponenten auftretenden Term $k|\vec{r} - \vec{r}'|$ für asymptotische Distanzen $r \gg r'$:

$$\begin{aligned} k|\vec{r} - \vec{r}'| &= k \sqrt{r^2 + r'^2 - 2\vec{r}\vec{r}'} = kr \sqrt{1 + \frac{r'^2}{r^2} - 2\hat{r}\frac{\vec{r}'}{r}} \\ &= kr \sqrt{1 - 2\hat{r}\frac{\vec{r}'}{r} + \mathcal{O}(r^{-2})} \stackrel{r \gg r'}{\approx} kr \left(1 - \hat{r}\frac{\vec{r}'}{r}\right) \\ &= kr - \vec{k}'r'. \end{aligned}$$

Dabei haben wir $\hat{r} \equiv \frac{\vec{r}}{r}$ und $\vec{k}' = |\vec{k}|\hat{r}$ definiert, wie in Abbildung 4.5 dargestellt ist, und verwendet, dass für $x \ll 1$ gilt: $\sqrt{1 - x} \approx 1 - \frac{x}{2}$.

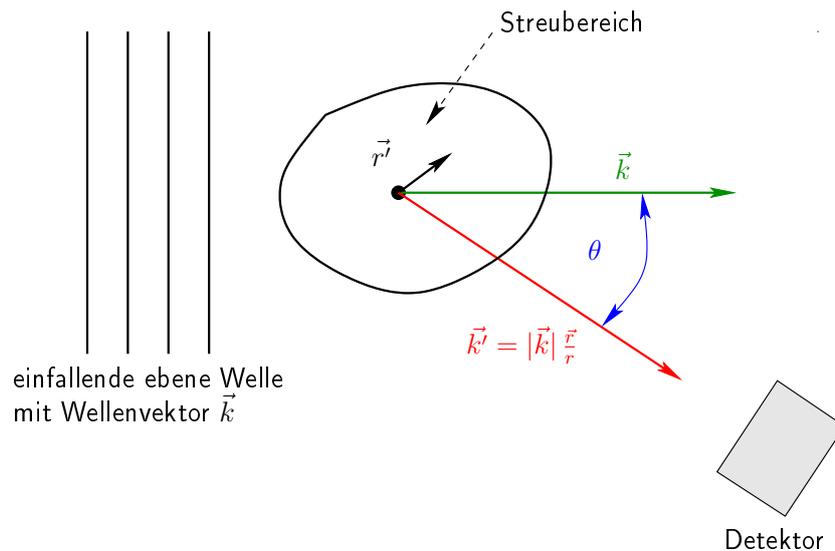


Abbildung 4.5: Skizze des Streuvorgangs; Beziehung zwischen \vec{k} , \vec{k}' und \vec{r} .

Damit gehen wir nun in die Greensche Funktion (4.17) ein und nähern den Term $|\vec{r} - \vec{r}'|$ im Nenner durch $|\vec{r} - \vec{r}'| \approx r$:

$$G^\pm(\vec{k}, \vec{r}, \vec{r}') \stackrel{r \rightarrow \infty}{\rightarrow} -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ikr} e^{\mp i\vec{k}'\vec{r}'}}{r}. \quad (4.23)$$

Beachte: Im Nenner, nicht aber im schnell fluktuierenden Exponenten, dürfen wir in der Näherung $|\vec{r} - \vec{r}'| \approx r - \hat{r}\vec{r}'$ den zweiten Term vernachlässigen.

Mit dieser asymptotischen Näherung der Greenschen Funktion erhalten wir nun die **asymptotische Lösung** der **Lippmann-Schwinger-Gleichung**:

$$\psi_{\vec{k}}^{\pm}(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}}^{\pm}(\vec{r}) - \frac{e^{\pm ikr}}{4\pi r} \int d^3r' e^{\mp i\vec{k}'\vec{r}'} U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}^{\pm}(\vec{r}'). \quad (4.24)$$

Der Vergleich mit (4.5) liefert mit $\phi_{\vec{k}}^{\pm}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi^3}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$ den Ausdruck für die **Streuamplitude** für die "+"-Lösung der Lippmann-Schwinger-Glg. d.h. der auslaufenden Kugelwelle:

$$f(\theta, \phi) = -\frac{\sqrt{2\pi^3}}{4\pi} \int d^3r' e^{-i\vec{k}'\vec{r}'} U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}}^+(\vec{r}'). \quad (4.25)$$

Wir werden die **Streuamplitude** nun noch **in Dirac-Notation** darstellen:

$$f(\theta, \phi) = -2\pi^2 \langle \vec{k}' | U | \psi_{\vec{k}}^+ \rangle = -\frac{4m\pi^2}{\hbar^2} \langle \vec{k}' | V | \psi_{\vec{k}}^+ \rangle. \quad (4.26)$$

4.3 Bornsche Näherung

In diesem Abschnitt werden wir die **Bornsche Näherung** einführen. Dazu gehen wir von der Lippmann-Schwinger-Gleichung in der Dirac-Notation (4.21) aus:

$$|\psi_{\vec{k}}^{\pm}\rangle = |\vec{k}\rangle + G^{\pm}(\vec{k}) U |\psi_{\vec{k}}^{\pm}\rangle.$$

Wir bringen nun den zweiten Term der rechten Seite nach links und heben $|\psi_{\vec{k}}^{\pm}\rangle$ heraus:

$$\left[1 - G^{\pm}(\vec{k}) U\right] |\psi_{\vec{k}}^{\pm}\rangle = |\vec{k}\rangle.$$

Damit erhalten wir die Streuwellenfunktion $|\psi_{\vec{k}}^{\pm}\rangle$ als Produkt eines Integraloperators mit der ebenen Welle $|\vec{k}\rangle$:

$$|\psi_{\vec{k}}^{\pm}\rangle = \left[1 - G^{\pm}(\vec{k}) U\right]^{-1} |\vec{k}\rangle. \quad (4.27)$$

Nun verwenden wir, dass die Taylorreihe von $(1-x)^{-1}$ durch

$$(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} x^n$$

gegeben ist. Damit erhalten wir für (4.27) die **Bornsche Reihe** der **Wellenfunktionen** $|\psi_{\vec{k}}^{\pm}\rangle$:

$$|\psi_{\vec{k}}^{\pm}\rangle = \left(\sum_{n=0}^{\infty} \left[G^{\pm}(\vec{k}) U \right]^n \right) |\vec{k}\rangle. \quad (4.28)$$

Beachte: Die Bornsche Reihe konvergiert nur, wenn $|V(\vec{r})| < \frac{1}{r^\beta}$ mit $\beta > 3$ erfüllt ist (ohne Beweis).

Zur Berechnung der Bornschen Reihe der Streuamplitude gehen wir mit (4.28) in (4.26) ein:

$$f(\theta, \phi) = -2\pi^2 \langle \vec{k}' | U | \psi_{\vec{k}}^+ \rangle = -2\pi^2 \langle \vec{k}' | U \left(\sum_{n=0}^{\infty} [G^+(\vec{k}) U]^n \right) | \vec{k} \rangle .$$

Damit ergibt sich die **Bornsche Reihe** der **Streuamplitude** $f(\theta, \phi)$:

$$f(\theta, \phi) = -2\pi^2 \sum_{n=0}^{\infty} \langle \vec{k}' | U [G^+(\vec{k}) U]^n | \vec{k} \rangle . \quad (4.29)$$

Beachte: Unter der $(n+1)$ ten **Bornschen Näherung** versteht man, wenn man in der Bornschen Reihe nur Terme bis zur **Ordnung** n berücksichtigt.

Vergleich der Bornschen Näherung mit der Störungstheorie

Wir wollen nun die **Streuamplitude** $f(\theta, \phi)$ in **1. und 2. Bornscher Näherung** mit den **Energiekorrekturen** in **1. und 2. Ordnung Störungstheorie** vergleichen. Dazu bilden wir die Bornsche Reihe von $f(\theta, \phi)$ bis zum Term $n = 1$:

$$f(\theta, \phi) = -2\pi^2 \left[\langle \vec{k}' | U | \vec{k} \rangle + \langle \vec{k}' | U G^+(\vec{k}) U | \vec{k} \rangle \right] . \quad (4.30)$$

Wir erinnern uns nun an Kapitel 2, in dem wir die Energiekorrekterterme in 1. und 2. Ordnung nichtentarteter Störungstheorie hergeleitet haben. Wir wollen hier nur die Energiekorrekturen für den Grundzustand $|\phi_0\rangle$ betrachten:

$$E_0^{(1)} = \langle \phi_0 | V | \phi_0 \rangle , \quad (4.31)$$

$$E_0^{(2)} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{|\langle \phi_0 | V | \phi_n \rangle|^2}{\epsilon_0 - \epsilon_n} . \quad (4.32)$$

Vergleichen wir nun die Energiekorrektur 2. Ordnung mit dem 2. Term der genäherten Streuamplitude (4.30), so erkennen wir, dass die Greensche Funktion $G^+(\vec{k})$ die Rolle des Energie-Nenners spielt.

Dies sehen wir auch durch Umformung der Differentialgleichung (4.16) für $G^+(\vec{k})$:

$$[\Delta + k^2] G^\pm(\vec{k}, \vec{r}, \vec{r}') = \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}') ,$$

$$\frac{2m}{\hbar^2} \left[\underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \Delta}_{-H_0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right] G^\pm(\vec{k}, \vec{r}, \vec{r}') = \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}') .$$

Im nächsten Schritt multiplizieren wir diese Gleichung mit $\left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - H_0\right]^{-1}$, wobei wir durch den so entstehenden Pol zusätzlich den Term $\pm i\delta$ einführen und, um die Gleichung dadurch nicht zu verändern, den Limes für $\delta \rightarrow 0$ bilden:

$$\frac{2m}{\hbar^2} G^\pm(\vec{k}, \vec{r}, \vec{r}') = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - H_0 \pm i\delta \right]^{-1} \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}') . \quad (4.33)$$

Nun führen wir von dieser Gleichung die Fouriertransformation durch⁷ und erhalten:

$$\frac{2m}{\hbar^2} \tilde{G}^\pm(\vec{k}, \vec{q}, \vec{r}' = 0) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \pm i\delta \right]^{-1} . \quad (4.34)$$

Mit $\frac{\hbar^2 q^2}{2m} = E$ sehen wir also, dass die Greensche Funktion dem Energienenner entspricht.

Beachte: In der Störungstheorie haben wir es mit diskreten Zuständen zu tun. In der Bornschen Näherung handelt es sich jedoch um kontinuierliche Zustände.

T -Matrix und S -Matrix

Während das Konzept des Wirkungsquerschnitts vor allem in der Experimentalphysik Anwendung findet, verwendet man in der theoretischen Physik in der Regel Operatoren wie die T - und die S -Matrix zur Beschreibung von Streuprozessen.

Wir möchten als erstes den **Übergangoperator** (T -Matrix) einführen. Dazu gehen wir von der Gleichung für die Streuamplitude (4.26) aus und setzen (4.27) für die Wellenfunktion $|\psi_{\vec{k}}^+\rangle$ ein:

$$f(\theta, \phi) = -\frac{4m\pi^2}{\hbar^2} \langle \vec{k}' | V | \psi_{\vec{k}}^+ \rangle = -\frac{4m\pi^2}{\hbar^2} \langle \vec{k}' | V \left[1 - G^+(\vec{k}) U \right]^{-1} | \vec{k} \rangle .$$

Wir setzen $U = \frac{2m}{\hbar^2} V$ ein und erhalten:

$$f(\theta, \phi) = -\frac{(2\pi)^2 m}{\hbar^2} \langle \vec{k}' | V \left[1 - G^+(\vec{k}) \frac{2m}{\hbar^2} V \right]^{-1} | \vec{k} \rangle = -\frac{(2\pi)^2 m}{\hbar^2} \langle \vec{k}' | T | \vec{k} \rangle .$$

Wir haben auf diesem Weg den **Übergangoperator** (T -Matrix) eingeführt:

$$\boxed{T = V \left[1 - G^+(\vec{k}) \frac{2m}{\hbar^2} V \right]^{-1}} . \quad (4.35)$$

⁷Die Berechnung wird in den zur Lehrveranstaltung gehörigen Übungen durchgeführt.

Beachte:

- Die T -Matrix ist unendlich dimensional.
- Da wir nur elastische Streuung behandelt haben gilt: $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$.

Wir definieren den **Streuoperator** (S -Matrix) als:

$$\boxed{S = 1 - 2\pi i T} . \quad (4.36)$$

Wir können die Streuamplitude $f(\theta, \phi)$ mithilfe von $T = \frac{i}{2\pi}(S - 1)$ angeben:

$$f(\theta, \phi) = -\frac{2\pi i m}{\hbar^2} \langle \vec{k}' | (S - 1) | \vec{k} \rangle = -\frac{2\pi i m}{\hbar^2} \left[\langle \vec{k}' | S | \vec{k} \rangle - \delta(\vec{k}' - \vec{k}) \right] .$$

Außerhalb der Vorwärtsrichtung tritt wegen dem Verschwinden der δ -Funktion für alle $\vec{k}' \neq \vec{k}$ nur der erste Term auf. In der Vorwärtsrichtung wird dagegen der transmittierte Anteil abgezogen.

Weiters kann man zeigen (ohne Beweis):

$$S = U_I(+\infty, -\infty) = \lim_{T \rightarrow \infty} U_I(+T, -T) ,$$

wobei $U_I(+T, -T) = e^{-\frac{i}{\hbar} V 2T}$ der Zeitentwicklungsoperator im Wechselwirkungsbild ist, der die Entwicklung von $-T$ nach $+T$ bewirkt.

Beispiel: Yukawa Potential

Wir wollen nun die **Streuamplitude** für das **Yukawa Potential** in **erster Bornscher Näherung** berechnen und daraus den **differentiellen Wirkungsquerschnitt** ableiten. Das **Yukawa Potential** wurde von Hideki Yukawa zur Beschreibung der kurzreichweitigen Kernkräfte eingeführt:

$$V(r) = \frac{V_0}{r} e^{-\alpha r} . \quad (4.37)$$

Es ergibt sich zum Beispiel durch Lösung der durch einen Bosonenquellterm modifizierten Klein-Gordon Wellengleichung mit Hilfe der Greenschen Funktion und anschließender Lokalisierung der Nukleonen. Es beschreibt die Wechselwirkung der Nukleonen auf Basis des mesontheoretischen Modells. Dies wird in der Vorlesung »Kern- und Teilchenphysik« genauer behandelt.

Ganz allgemein ergibt sich das Yukawa Potential im Rahmen der Quantenfeldtheorie.

Wir wissen, dass die Streuamplitude in erster Bornscher Näherung durch folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$f(\theta, \phi) = -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle . \quad (4.38)$$

Wir wollen in einem ersten Schritt nur das Matrixelement $\langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle$ betrachten. Dabei erinnern wir uns an das erste Kapitel. Außerdem nützen wir aus, dass das Potential sphärisch symmetrisch ist.

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle &= \langle \vec{k}' | \left(\int d^3 r |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \right) V \left(\int d^3 r' |\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}'| \right) | \vec{k} \rangle \\ &= \int d^3 r \int d^3 r' \langle \vec{k}' | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | V | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | \vec{k} \rangle \\ &= \int d^3 r \int d^3 r' \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} e^{-i\vec{k}'\vec{r}} V(\vec{r}) \delta^{(3)}(\vec{r} - \vec{r}') \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^3}} e^{i\vec{k}\vec{r}'} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 r e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{r}} V(\vec{r}) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 r e^{-i\vec{q}\vec{r}} V(r) \end{aligned}$$

Dabei haben wir den Vektor $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ eingeführt. Dies ist in Abbildung 4.6 dargestellt.

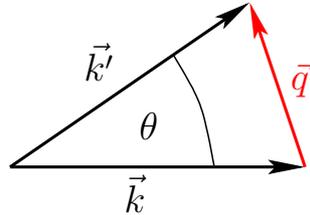


Abbildung 4.6: Geometrische Beziehung zwischen \vec{k} , \vec{k}' und \vec{q} .

Aus diesem Zusammenhang für den Vektor \vec{q} ergibt sich mit $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$:

$$q^2 = k'^2 + k^2 - 2\vec{k}\vec{k}' = k'^2 + k^2 - 2kk' \cos \theta \quad (4.39)$$

$$= 2k^2 \underbrace{(1 - \cos \theta)}_{2 \sin^2 \frac{\theta}{2}} = 4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} . \quad (4.40)$$

Nun wollen wir das Matrixelement $\langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle$ berechnen:

$$\langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 r e^{-i\vec{q}\vec{r}} V(r) .$$

Wir gehen zum Lösen des Integrals auf Kugelkoordinaten über und wählen die Symmetrie so, dass $-\vec{q} \cdot \vec{r} = qr \cos \vartheta$ gilt, also der Winkel ϑ zwischen $-\vec{q}$ und \vec{r} liegt. Damit ergibt sich:

$$\langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle = \frac{V_0}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta e^{iqr \cos \vartheta} \frac{e^{-\alpha r}}{r}. \quad (4.41)$$

Mit der Substitution $x = \cos \vartheta$ folgt $dx = -\sin \vartheta d\vartheta$ und es ergibt sich:

$$(4.41) = \frac{V_0}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty r^2 dr \int_{-1}^1 dx e^{iqr x} \frac{e^{-\alpha r}}{r}. \quad (4.42)$$

Nun berechnen wir das ϕ -Integral:

$$(4.42) = \frac{V_0}{(2\pi)^2} \int_0^\infty r^2 dr \frac{e^{-\alpha r}}{r} \int_{-1}^1 dx e^{iqr x}. \quad (4.43)$$

Als nächstes wird das x -Integral ausgewertet:

$$(4.43) = \frac{V_0}{(2\pi)^2} \int_0^\infty r^2 dr \frac{e^{-\alpha r}}{r} \frac{1}{iqr} (e^{iqr} - e^{-iqr}). \quad (4.44)$$

Umordnen und kürzen liefert:

$$(4.44) = \frac{V_0}{(2\pi)^2} \frac{1}{iq} \left(\int_0^\infty dr e^{(iq-\alpha)r} - \int_0^\infty dr e^{-(iq+\alpha)r} \right). \quad (4.45)$$

Jetzt führen wir die r -Integration durch und erhalten:

$$(4.45) = \frac{V_0}{(2\pi)^2} \frac{1}{iq} \left(\frac{1}{iq-\alpha} e^{(iq-\alpha)r} \Big|_0^\infty + \frac{1}{iq+\alpha} e^{-(iq+\alpha)r} \Big|_0^\infty \right). \quad (4.46)$$

Auswerten an den Grenzen und Erweitern liefert:

$$(4.46) = \frac{V_0}{(2\pi)^2} \frac{1}{iq} \left(\frac{1}{\alpha-iq} \frac{\alpha+iq}{\alpha+iq} - \frac{1}{iq+\alpha} \frac{\alpha-iq}{\alpha-iq} \right). \quad (4.47)$$

Zusammenfassen und Vereinfachen der Terme führt uns zum Ergebnis für das Matrixelement $\langle \vec{k}' | V | \vec{k} \rangle$:

$$(4.47) = \frac{V_0}{(2\pi)^2} \frac{1}{iq} \left(\frac{2iq}{\alpha^2 + q^2} \right) = \frac{V_0}{2\pi^2} \frac{1}{\alpha^2 + q^2}. \quad (4.48)$$

Damit können wir die Streuamplitude $f(\theta, \phi)$ unter der Verwendung von $q^2 = 4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ berechnen:

$$f(\theta, \phi) = -\frac{4\pi^2 m}{\hbar^2} \frac{V_0}{2\pi^2} \frac{1}{\alpha^2 + q^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} V_0 \frac{1}{\alpha^2 + 4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}}. \quad (4.49)$$

So gelangen wir zum **differentiellen Wirkungsquerschnitt** in **erster Bornscher Näherung** für das **Yukawa Potential**:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \phi)|^2 = \frac{4m^2}{\hbar^4} V_0^2 \frac{1}{(\alpha^2 + 4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2})^2} . \quad (4.50)$$

Coulomb Potential

Wir wollen nun das Coulomb Potential als Grenzfall des Yukawa Potentials betrachten. Das Coulomb Potential hat die bekannte Form:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e_0^2}{r} . \quad (4.51)$$

Wir müssen also im Yukawa Potential den Grenzübergang $\alpha \rightarrow 0$ durchführen und für $V_0 = Z_1 Z_2 e_0^2$ einsetzen um einen zum Coulomb Potential äquivalenten Ausdruck zu erhalten.

Der Wirkungsquerschnitt des Coulomb Potentials ergibt sich damit zu:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{4m^2}{\hbar^4} V_0^2 \frac{1}{(4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2})^2} . \quad (4.52)$$

Mit $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ erhalten wir den aus der Atom- bzw. Kernphysik bekannten **Rutherford'schen Wirkungsquerschnitt**, der das exakte Ergebnis für den Wirkungsquerschnitt des Coulomb Potentials darstellt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e_0^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} . \quad (4.53)$$

Dieses Ergebnis ist überraschend, da wir diesen Grenzübergang vom Yukawa Potential zum Coulomb Potential nicht so ohne weiters machen dürfen und wir außerdem einige Näherungen gemacht haben:

Beachte:

- Wir haben den Wirkungsquerschnitt für das Yukawa Potential und somit auch für das Coulomb Potential nur in erster Bornscher Näherung berechnet, erhalten jedoch dennoch das richtige Ergebnis.
- Damit die Bornsche Reihe konvergiert, muss $|V(r)|$ schneller abfallen als $\frac{1}{r^\beta}$ mit $\beta > 3$. Das Coulomb Potential ist jedoch ein $\frac{1}{r}$ -Potential, womit die Forderung nach der Konvergenz der Bornschen Reihe nicht erfüllt ist.

- In unserer Diskussion über Asymptotik haben wir gefordert, dass $|V(r)|$ schneller abfallen muss als $\frac{1}{r^\alpha}$ mit $\alpha > 1$. Auch diese Forderung ist verletzt.

Tatsächlich erhält man für das Coulomb Potential für $r \rightarrow \infty$ kein konstantes $f(\theta, \phi)$. Die r -abhängige Streuamplitude $f(r, \theta, \phi)$ ergibt sich zu einer für $r \rightarrow \infty$ nur vom Winkel abhängigen Streuamplitude $\tilde{f}(\theta, \phi)$, die durch eine fluktuierende Phase modifiziert wird:

$$f(r, \theta, \phi) = \tilde{f}(\theta, \phi) e^{i\phi_c(r, \theta, \phi)}. \quad (4.54)$$

Diesen Sachverhalt werden wir an dieser Stelle nicht beweisen. Allerdings ist (4.54) der Grund, warum die Berechnung des Wirkungsquerschnitts gemäß

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(r, \theta, \phi)|^2 = |\tilde{f}(\theta, \phi)|^2$$

Sinn ergibt.

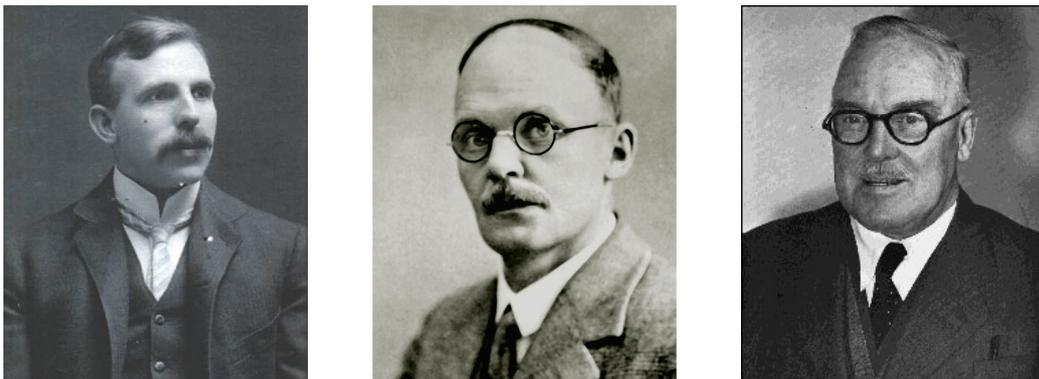


Abbildung 4.7: Ernest Rutherford (1871-1937), Hans Geiger (1882-1945) und Ernest Marsden (1889 - 1970).

Historisch bedeutsam ist der oben abgeleitete Rutherford'sche Wirkungsquerschnitt in Hinblick auf den α -Teilchen Streuversuch der 1909 auf Anregung durch Ernest Rutherford von Hans Geiger und Ernest Marsden durchgeführt wurde. Die beim Versuch gemessene Streuwinkelverteilung stimmte sehr genau mit der von Rutherford im Rahmen der klassischen Streutheorie berechneten Verteilung überein und legte für die Atomstruktur ein Kern-Hülle-Modell nahe. Dieser Versuch stellte den Beginn der heutigen Atomphysik dar.

4.4 Partialwellenentwicklung und Streuphase

Partialwellen sind stationäre Lösungen unseres Streuproblems, die gleichzeitig Eigenfunktionen des Drehimpulses sind.

Ableitung von $\psi_{\vec{k}}$ und der Streuamplitude $f(\theta)$

Wir gehen von einem sphärisch symmetrischen Potential $V(\vec{r}) = V(r)$ aus. Die Geometrie unseres Streuproblems sei wie in Abbildung 4.8 dargestellt.

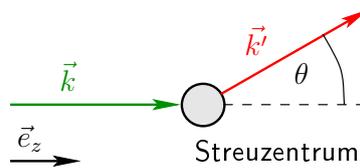


Abbildung 4.8: Geometrie der Problemstellung

Unser Ziel ist es die Schrödingergleichung für ein sphärisch symmetrisches Potential zu lösen. Dazu werden wir die Wellenfunktion als Produkt von Radial- und Winkelanteil ansetzen. Der Winkelanteil wird dabei durch die Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\theta, \phi)$ repräsentiert. Aus diesem Grund wollen wir uns in einem ersten Schritt überlegen zu welchen Vereinfachungen das sphärisch symmetrische Potential in Hinblick auf die Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\theta, \phi)$ führt.

Wir stellen fest, dass die Streuamplitude $f(\theta, \phi) = f(\theta)$ auf Grund der Kugelsymmetrie des Potentials und der gewählten Geometrie ($\vec{k} \parallel \vec{e}_z$) vom Winkel ϕ unabhängig ist. Das wollen wir uns jetzt zu Nutze machen. Dazu betrachten wir die Definitionsgleichung der Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\theta, \phi)$:

$$Y_l^m(\theta, \phi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} . \quad (4.55)$$

Die sphärische Symmetrie des Potentials bedingt, dass nur noch Kugelflächenfunktionen vom Grad $m = 0$ in Betracht kommen, da sonst eine ϕ -Abhängigkeit auftreten würde und wir können schreiben:

$$Y_l^0(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta) . \quad (4.56)$$

Dabei sind die $P_l(\cos \theta)$ die Legendrepolynome, die durch folgende Gleichung gegeben sind:

$$P_l(\cos \theta) = \frac{1}{2^l l!} \left(\frac{d}{d \cos \theta} \right)^l (\cos^2 \theta - 1)^l . \quad (4.57)$$

Mit diesem Wissen wollen wir nun nach Lösungen $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ der Schrödingergleichung suchen. Wegen der Kugelsymmetrie des Potentials schreiben wir die Schrödingergleichung in Kugelkoordinaten, wobei wir den bekannten Laplace-Operator in Kugelkoordinaten $\Delta \rightarrow \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{r^2 \hbar^2}$ verwenden:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) . \quad (4.58)$$

Diese Gleichung erweitern wir nun mit $\frac{2m}{-\hbar^2}$ und erhalten mit $U(r) = \frac{2m}{\hbar^2} V(r)$ folgende Differentialgleichung:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{r^2 \hbar^2} - U(r) \right] \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{2m}{-\hbar^2} E \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) . \quad (4.59)$$

Im nächsten Schritt werden wir $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ einsetzen und für $\psi_{\vec{k}}$ einen Separationsansatz für Radial- und Winkelanteil machen:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{l,m} \psi_{\vec{k}}^{l,m}(\vec{r}) = \sum_{l,m} R_{lk}(r) Y_l^m(\theta, \phi) . \quad (4.60)$$

Mit diesem Ansatz gehen wir nun in die Schrödingergleichung (4.59) ein:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{r^2 \hbar^2} - U(r) \right] \sum_{l,m} \psi_{\vec{k}}^{l,m}(\vec{r}) = \frac{2m}{-\hbar^2} E \sum_{l,m} \psi_{\vec{k}}^{l,m}(\vec{r}) . \quad (4.61)$$

Damit erhalten wir für die einzelnen $\psi_{\vec{k}}^{l,m}$ die Gleichung:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{r^2 \hbar^2} - U(r) \right] R_{lk}(r) Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{2m}{-\hbar^2} E R_{lk}(r) Y_l^m(\theta, \phi) . \quad (4.62)$$

Dadurch können wir sofort den Drehimpulsoperator L^2 auf die Wellenfunktion $\psi_{\vec{k}}^{l,m}$ anwenden und erhalten die Gleichung für den Radialanteil $R_{lk}(r)$:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{r^2 \hbar^2} - U(r) \right] R_{lk}(r) = -k^2 R_{lk}(r) . \quad (4.63)$$

Wir machen nun eine Näherung indem wir die Gleichung für $r \rightarrow \infty$ betrachten. Dazu fordern wir, dass für unser Streupotential $U(r)$ gilt:

$$|U(r)| < \frac{1}{r^\gamma}, \quad \text{mit } \gamma > 2 . \quad (4.64)$$

Deshalb können wir für große r das Streupotential $U(r)$ vernachlässigen. Wir werden jetzt die rechte Seite der Gleichung nach links bringen und die Gleichung mit $\frac{1}{k^2}$ multiplizieren:

$$\left[\frac{1}{k^2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{k^2 r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2 k^2} + 1 \right] R_{lk}(r) = 0. \quad (4.65)$$

Mit der Substitution $\rho = kr$ ergibt sich die Gleichung:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + 1 \right] R_l(\rho) = 0. \quad (4.66)$$

Beachte: ρ ist dimensionslos.

Gleichung (4.66) ist die sphärische Bessel Differentialgleichung. Sie ist analytisch lösbar und stellt die Definitionsgleichung für die [sphärischen Besselfunktionen](#) $j_l(\rho)$ und die [von Neumann Funktionen](#) $n_l(\rho)$ dar:

$$j_l(\rho) = (-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \frac{\sin \rho}{\rho}, \quad (4.67)$$

$$n_l(\rho) = -(-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \right)^l \frac{\cos \rho}{\rho}. \quad (4.68)$$

Betrachten wir das Verhalten der beiden Funktionen in der Nähe des Ursprungs, so stellen wir fest, dass die von Neumann Funktionen $n_l(\rho)$ divergieren und somit irreguläre Lösungen darstellen. Die regulären Lösungen der Differentialgleichung am Ursprung werden durch die sphärischen Bessel Funktionen $j_l(\rho)$ geliefert.

Die sphärischen Bessel Funktionen, sowie die von Neumann Funktionen stellen die Lösung der radialen Schrödingergleichung ohne Potential, sowie die asymptotische Lösung bei Potentialen, die die Forderung (4.64) eines rasch abfallenden Potentials erfüllen, dar.

Ebene Wellen $e^{i\vec{k}\vec{r}}$

Beachte: Die sphärischen Besselfunktionen $j_l(\rho)$ sind die Lösung für ebene Wellen.

Dies können wir wie folgt begründen. Wir wissen, dass die Lösung der Schrödingergleichung für ein verschwindendes Potential $V(r) = 0$ durch ebene Wellen $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ gegeben ist. Wir haben für die Lösung der Schrödingergleichung den Ansatz

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{l,m} R_{lk}(r) Y_l^m(\theta, \phi) = \sum_{l,m} R_l(\rho) Y_l^m(\theta, \phi)$$

gemacht und als Lösung der Radialgleichung die sphärischen Bessel Funktionen $j_l(\rho)$ und die von Neumann Funktionen $n_l(\rho)$ für $R_l(\rho)$ erhalten.

Ganz allgemein können wir eine ebene Welle nach Kugelflächenfunktionen wie folgt entwickeln:

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = \sum_{l,m} c_{l,m} R_l(\rho) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (4.69)$$

Um die ebene Welle im Ursprung betrachten zu können verwenden wir die in Abbildung 4.8 gezeigte Geometrie des Streuproblems. Damit dürfen wir die ebene Welle wie folgt schreiben:

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = e^{ikr \cos \theta} . \quad (4.70)$$

Wir stellen fest, dass die Welle (4.70) im Limes $r \rightarrow 0$ beschränkt bleibt (gegen 1 geht). Wir haben uns überlegt, dass die von Neumann Funktionen im Ursprung irreguläre Lösungen darstellen und divergieren. Aus diesem Grund stellen die sphärischen Bessel Funktionen $j_l(\rho)$ die Lösung für den Radialanteil $R_l(\rho)$ von ebenen Wellen dar.

Verwenden wir nun die Entwicklung der ebenen Welle nach Kugelflächenfunktionen (4.69) unter der Berücksichtigung, dass sich die Kugelflächenfunktionen für sphärisch symmetrische Potentiale zu den Legendrepolyomen (4.56) vereinfachen, so erhalten wir:

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} a_l j_l(\rho) P_l(\cos \theta) . \quad (4.71)$$

Die Koeffizienten $a_l = i^l (2l + 1)$ können berechnet werden, indem man (4.71) mit $P_l(\cos \theta)$ multipliziert und anschließend das Integral $\int d(\cos \theta)$ bildet. Die Berechnung werden wir hier nicht explizit durchführen.

$\psi_{\vec{k}}$ für asymptotische Distanzen

Unter Berücksichtigung des kugelsymmetrischen Potentials ergibt sich die Lösungswellenfunktion des Streuproblems $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ für asymptotische Distanzen zu:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\approx} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l + 1) R_{lk}(r) P_l(\cos \theta) . \quad (4.72)$$

Die Lösung der radialen Schrödingergleichung $R_{lk}(r)$ für asymptotische Distanzen ergibt sich zu einer Linearkombination aus den sphärischen Bessel Funktionen

$j_l(\rho)$ und den von Neumann Funktionen $n_l(\rho)$:

$$\boxed{R_{lk}(r) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\approx} A_l j_l(kr) + B_l n_l(kr)} . \quad (4.73)$$

Deshalb überlegen wir uns nun wie die beiden Funktionen $j_l(kr)$ (4.67) und $n_l(kr)$ (4.68) für $kr \rightarrow \infty$ aussehen.

Die in der Definitionsgleichung der sphärischen Bessel Funktionen auftretende l -fache Ableitung nach kr führt auf Grund der Quotientenregel dazu, dass für große kr nur jener Term von Bedeutung ist, bei dem der $\sin(kr)$ l -mal abgeleitet wird. Die l -fache Ableitung ergibt für gerade l wieder einen Sinus, während sie für ungerade l einen Cosinus liefert, wobei die Vorzeichen wie bekannt periodisch alternieren. Dieses Verhalten können wir mit Hilfe des Additionstheorems

$$\sin(\alpha + \beta) = \sin \alpha \cos \beta + \cos \alpha \sin \beta , \quad (4.74)$$

mit $\alpha = kr$ und $\beta = -\frac{l\pi}{2}$ ebenfalls erhalten:

$$\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) = \sin(kr) \cos\left(-\frac{l\pi}{2}\right) + \cos(kr) \sin\left(-\frac{l\pi}{2}\right) . \quad (4.75)$$

Damit können wir die sphärischen Bessel Funktionen $j_l(kr)$ für $kr \rightarrow \infty$ schreiben als:

$$j_l(kr) \stackrel{kr \rightarrow \infty}{\longrightarrow} \frac{1}{kr} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) . \quad (4.76)$$

Mit denselben Überlegungen erhalten wir für die von Neumann Funktionen $n_l(kr)$:

$$n_l(kr) \stackrel{kr \rightarrow \infty}{\longrightarrow} -\frac{1}{kr} \cos\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) . \quad (4.77)$$

An dieser Stelle führen wir jetzt die **Streuphase** δ_l ein:

$$A_l = a_l \cos \delta_l , \quad (4.78)$$

$$\frac{B_l}{A_l} = -\tan \delta_l , \quad (4.79)$$

$$B_l = -a_l \sin \delta_l . \quad (4.80)$$

Mit dieser vorerst willkürlich erscheinenden Definition der Streuphase können alle Werte von A_l und dem Verhältnis⁸ $\frac{B_l}{A_l}$ erreicht werden. Wir werden im nächsten Schritt sehen warum sich diese Definition als sinnvoll erweist.

⁸Aus diesem Verhältnis kann man die Streuphase δ_l bestimmen und so auf a_l schließen.

Mit den oben gemachten Näherungen und der neu eingeführten Streuphase δ_l erhalten wir für die radiale Lösungsfunktion $R_{lk}(r)$ für asymptotische Distanzen:

$$R_{lk}(r) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\equiv} \frac{1}{kr} a_l \left[\cos \delta_l \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right) + \sin \delta_l \cos \left(kr - \frac{l\pi}{2} \right) \right]$$

$$\stackrel{r \rightarrow \infty}{\equiv} \frac{1}{kr} a_l \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right) .$$

Wir haben also die Definition für δ_l so gewählt, dass wir wieder das Additionstheorem (4.74) verwenden konnten.

Damit erhalten wir für die Lösungswellenfunktion des Streuproblems $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ für asymptotische Distanzen:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\equiv} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) \frac{1}{kr} a_l \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right) P_l(\cos \theta) . \quad (4.81)$$

Streuamplitude $f(\theta)$ als Funktion der Streuphase δ_l

Mit (4.81) können wir uns jetzt die Streuamplitude $f(\theta)$ als Funktion der Streuphase δ_l darstellen.

Um die Streuamplitude $f(\theta)$ zu berechnen setzen wir (4.81) mit unserem Ansatz für die Wellenfunktion für asymptotische Distanzen (4.5) gleich, wobei wir den in (4.81) auftretenden Sinusterm durch die Eulerdarstellung ersetzen:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\equiv} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) \frac{1}{kr} a_l \left[\frac{e^{i(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l)} - e^{-i(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l)}}{2i} \right] P_l(\cos \theta) \quad (4.82)$$

$$\stackrel{!}{=} e^{i\vec{k}\vec{r}} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} . \quad (4.83)$$

Die ebene Welle in der letzten Gleichung wollen wir jetzt nach Kugelflächenfunktionen entwickeln, wie wir es in (4.71) gemacht haben, wobei wir für die sphärische Besselfunktion $j_l(kr)$ die oben berechnete Lösung für große kr (4.76) verwenden und wiederum die Eulersche Darstellung des Sinus wählen:

$$(4.83) = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) \frac{1}{kr} \left[\frac{e^{i(kr - \frac{l\pi}{2})} - e^{-i(kr - \frac{l\pi}{2})}}{2i} \right] P_l(\cos \theta) + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} . \quad (4.84)$$

Damit (4.82) und (4.84) gleich sind, müssen für alle l die Vorfaktoren von $\frac{e^{ikr}}{r}$ und $\frac{e^{-ikr}}{r}$ gleich sein.

Zuerst betrachten wir die Vorfaktoren der Terme $\frac{e^{-ikr}}{r}$ und erhalten:

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) \frac{1}{k} a_l \frac{e^{-i(-\frac{l\pi}{2} + \delta_l)}}{2i} P_l(\cos \theta) \\ = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) \frac{1}{k} \frac{e^{-i(-\frac{l\pi}{2})}}{2i} P_l(\cos \theta) . \end{aligned}$$

Daraus erkennen wir, dass gelten muss:

$$a_l e^{-i\delta_l} = 1 \quad \Rightarrow \quad a_l = e^{i\delta_l} . \quad (4.85)$$

Auf diesem Weg haben wir einen Zusammenhang zwischen a_l und der Streuphase δ_l gefunden.

Als nächstes betrachten wir die Vorfaktoren der Terme $\frac{e^{ikr}}{r}$ und setzen für a_l (4.85) ein:

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) \frac{1}{k} \frac{e^{-i\frac{l\pi}{2}}}{2i} P_l(\cos \theta) e^{2i\delta_l} \\ = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) \frac{1}{k} \frac{e^{-i\frac{l\pi}{2}}}{2i} P_l(\cos \theta) + f(\theta) . \end{aligned}$$

Umformen liefert:

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) \frac{1}{k} \frac{e^{-i\frac{l\pi}{2}}}{2i} P_l(\cos \theta) (e^{2i\delta_l} - 1) .$$

Im nächsten Schritt verwenden wir $e^{-i\frac{l\pi}{2}} = (-i)^l$ und ziehen $e^{i\delta_l}$ aus der Klammer heraus:

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{1}{k} P_l(\cos \theta) e^{i\delta_l} \frac{e^{i\delta_l} - e^{-i\delta_l}}{2i} \quad (4.86)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{1}{k} \underbrace{e^{i\delta_l} \sin \delta_l}_{f_l(\delta_l)} P_l(\cos \theta) . \quad (4.87)$$

Damit haben wir die **Streuamplitude** $f(\theta)$ als **Funktion** der **Streuphase** δ_l erhalten:

$$\boxed{f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) f_l(\delta_l) P_l(\cos \theta) .} \quad (4.88)$$

Beachte:

- $f_l(\delta_l)$ stellt den Beitrag der l -ten Partialwelle dar.
- Das gesamte Streuproblem kann durch einen Satz von Zahlen δ_l beschrieben werden.

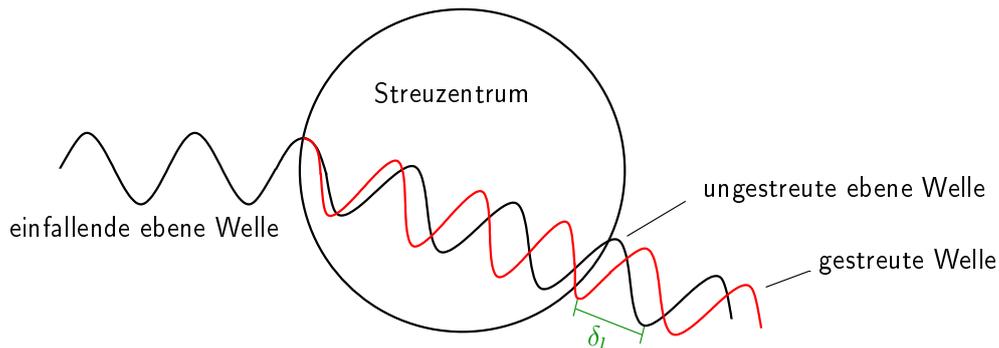


Abbildung 4.9: Zum Begriff der Streuphase δ_l . Dargestellt ist eine Partialwelle, deren Streuung durch eine Phase δ_l beschrieben wird.

Beachte: Für ein schwaches, langsam variierendes Potential $V(r)$ gilt:

- $\delta_l < 0$: attraktives Potential,
- $\delta_l > 0$: repulsives Potential.

Differentieller und totaler Wirkungsquerschnitt als Funktion der Streuphase δ_l

In diesem Abschnitt möchten wir nun den **differentiellen Wirkungsquerschnitt** $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ und den **totalen Wirkungsquerschnitt** σ_{tot} als **Funktionen** der **Streuphase** δ_l berechnen.

Für die von uns betrachtete elastische Streuung $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$ gilt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = |f(\theta)|^2 ,$$

$$\sigma_{\text{tot}} = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega .$$

Mit der oben abgeleiteten Beziehung zwischen Streuamplitude $f(\theta)$ und Streuphase δ_l (4.88) ergibt sich:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \frac{1}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} (2l+1)(2l'+1) e^{i\delta_l} e^{-i\delta_{l'}} \sin \delta_l \sin \delta_{l'} P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) . \quad (4.89)$$

Beachte: Die auftretenden Interferenzterme fallen für den totalen Wirkungsquerschnitt σ_{tot} weg, den wir im folgenden berechnen werden.

Dazu verwenden wir, dass für die Legendrepolynome $P_l(\cos \theta)$ gilt:

$$\int d\Omega P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \delta_{ll'} . \quad (4.90)$$

Damit erhalten wir:

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{1}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} (2l+1)(2l'+1) e^{i\delta_l} e^{-i\delta_{l'}} \sin \delta_l \sin \delta_{l'} \int d\Omega P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta) . \quad (4.91)$$

Der **totale Wirkungsquerschnitt** als **Funktion** der **Streuphase** δ_l ergibt sich nach Auswertung des Integrals zu:

$$\sigma_{\text{tot}} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l . \quad (4.92)$$

Beachte:

- Im totalen Wirkungsquerschnitt treten für $\delta_l = (2n+1)\frac{\pi}{2}$ Resonanzen, also Maxima von $\sin^2 \delta_l$, auf.
- Es tragen nur Terme mit $k \cdot a \gtrsim l$ bei, wobei a die Reichweite des Potentials angibt.
Im Grenzfall kleiner Energie (kleines k) trägt nur die s -Wellenstreuung ($l = 0$) bei.

Die letzte Aussage möchten wir jetzt noch begründen. Für $r > a$ wirkt nur das Zentrifugalpotential $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$. In einer halbklassischen Näherung können wir nun den Umkehrradius für das Potential berechnen. Dazu setzen wir die Energie des einfallenden Teilchens $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ mit dem Zentrifugalpotential gleich:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} . \quad (4.93)$$

Nun formen wir nach r um und erhalten jenen Radius r_{um} bis zu dem das Teilchen klassisch kommen kann, da an diesem Punkt die gesamte kinetische Energie in potentielle Energie (genauer in das Zentrifugalpotential) umgewandelt wurde (klassischer Umkehradius):

$$r_{\text{um}} = \frac{\sqrt{l(l+1)}}{k} \approx \frac{l}{k}. \quad (4.94)$$

Ist nun die Reichweite a des Potentials kleiner als der Umkehradius, so spürt das Teilchen das Streupotential nicht. Für solche l wirkt das Potential nicht. Daher muss $k \cdot a \gtrsim l$ gelten, damit das Potential wirkt.

Optisches Theorem

Das Optische Theorem ermöglicht uns den totalen Wirkungsquerschnitt σ_{tot} direkt aus der Streuamplitude $f(\theta)$, also ohne Berechnung des Betragsquadrats, zu berechnen.

Dazu erinnern wir uns an (4.88) und berechnen $f(0)$, also die Streuamplitude in der Einlaufrichtung der Welle, wobei $P_l(0) = 1$ gilt:

$$f(0) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{1}{k} e^{i\delta_l} \sin \delta_l. \quad (4.95)$$

Nun verwenden wir die Eulersche Beziehung $e^{i\delta_l} = \cos \delta_l + i \sin \delta_l$ und betrachten den Imaginärteil von $f(0)$:

$$\text{Im}(f(0)) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (4.96)$$

Vergleichen wir nun (4.96) mit (4.92) so stellen wir fest, dass wir den **totalen Wirkungsquerschnitt** schreiben können als:

$$\boxed{\sigma_{\text{tot}} = \frac{4\pi}{k} \text{Im}(f(0))}. \quad (4.97)$$

Dies ist das optische Theorem. Der Zusammenhang zwischen dem totalen Wirkungsquerschnitt und dem Imaginärteil von $f(0)$ ist physikalisch eine Folge der Teilchenzahlerhaltung.

1. Bornsche Näherung für die Streuphase δ_l

Um die 1. Bornsche Näherung für die Streuphase δ_l berechnen zu können, müssen wir uns daran erinnern, dass die 1. Bornsche Näherung der Streuamplitude $f(\theta, \phi)$ gegeben ist durch:

$$f(\theta, \phi) = -2\pi^2 \langle \vec{k}' | U | \vec{k} \rangle = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' e^{-i\vec{k}'\vec{r}'} V(\vec{r}') e^{i\vec{k}\vec{r}'} . \quad (4.98)$$

Dieser Beziehung sind wir bei unserer Diskussion des Yukawa Potentials schon begegnet. Nützen wir nun noch die sphärische Symmetrie des Potentials $V(\vec{r}') = V(r')$ aus, so erhalten wir:

$$f(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' e^{-i\vec{k}'\vec{r}'} V(r') e^{i\vec{k}\vec{r}'} . \quad (4.99)$$

Im nächsten Schritt setzen wir unser Ergebnis für die Entwicklung ebener Wellen nach Kugelflächenfunktionen im sphärisch symmetrischen Potential (4.71) ein, wobei wir die Geometrie aus Abbildung 4.8 verwenden, also $\vec{k} \parallel \vec{e}_z$. Weiters definieren wir den Winkel $\tilde{\theta}$ zwischen \vec{k}' und \vec{r}' , sowie den Winkel θ' zwischen \vec{k} und \vec{r}' . Damit erhalten wir:

$$f(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' \left(\sum_{l=0}^{\infty} (-i)^l (2l+1) j_l(k'r') P_l(\cos \tilde{\theta}) \right) V(r') \left(\sum_{l'=0}^{\infty} i^{l'} (2l'+1) j_{l'}(kr') P_{l'}(\cos \theta') \right) . \quad (4.100)$$

An dieser Stelle benötigen wir das Additionstheorem für Kugelfunktionen:

$$P_l(\cos \tilde{\theta}) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\Omega_{\vec{k}'}) Y_{lm}(\Omega_{\vec{r}'}) . \quad (4.101)$$

Dabei haben wir $\Omega_{\vec{k}'}$ anstelle von θ und ϕ geschrieben, wobei θ und ϕ die Winkel zwischen \vec{k}' und \vec{k} sind (Abbildung 4.8). Ebenso steht $\Omega_{\vec{r}'}$ für die Winkel θ' und ϕ' zwischen den Vektoren \vec{r}' und \vec{k} .

Die Orthogonalitätsrelation ergibt sich wegen $P_{l'}(\cos \theta') = \sqrt{\frac{4\pi}{2l'+1}} Y_{l'0}(\Omega_{\vec{r}'})$ zu:

$$\int d\Omega_{\vec{r}'} Y_{lm}(\Omega_{\vec{r}'}) P_{l'}(\cos \theta') = \sqrt{\frac{4\pi}{2l'+1}} \delta_{ll'} \delta_{m0} . \quad (4.102)$$

Mit (4.101) gehen wir nun in (4.100) ein:

$$f(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} \int r'^2 dr' \int d\Omega_{\vec{r}'} \\ (-i)^l (2l+1) j_l(k'r') \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\Omega_{\vec{k}'}') Y_{lm}(\Omega_{\vec{r}'}') V(r') \\ i^{l'} (2l'+1) j_{l'}(kr') P_{l'}(\cos\theta').$$

Diesen Ausdruck können wir wie folgt vereinfachen:

$$f(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-i)^l i^{l'} (2l'+1) \frac{2l+1}{4\pi} Y_{lm}(\Omega_{\vec{k}'}') \\ \int r'^2 dr' V(r') j_l(k'r') j_{l'}(kr') \int d\Omega_{\vec{r}'} Y_{lm}(\Omega_{\vec{r}'}') P_{l'}(\cos\theta').$$

Für elastische Streuung ist $k = k'$. Deshalb können wir mit der Orthogonalitätsrelation (4.102) schreiben:

$$f(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-i)^l i^{l'} (2l'+1) Y_{lm}(\Omega_{\vec{k}'}') \sqrt{\frac{4\pi}{2l'+1}} \delta_{ll'} \delta_{m0} \\ \int r'^2 dr' V(r') j_l(kr') j_{l'}(kr').$$

Auswerten der Kronecker Deltas liefert:

$$f(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sqrt{4\pi(2l+1)} Y_{l0}(\Omega_{\vec{k}'}') \int r'^2 dr' V(r') (j_l(kr'))^2.$$

Jetzt verwenden wir den Zusammenhang (4.56) und erhalten:

$$f(\theta) = -\frac{2m}{\hbar^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \int r'^2 dr' V(r') (j_l(kr'))^2 P_l(\cos\theta). \quad (4.103)$$

Wir haben weiter vorne die Streuamplitude $f(\theta)$ als Funktion der Streuphase δ_l abgeleitet und (4.88) als Ergebnis erhalten. Vergleichen wir (4.103) mit (4.88) so erhalten wir:

$$f_l = \frac{1}{k} e^{i\delta_l} \sin \delta_l = -\frac{2m}{\hbar^2} \int r'^2 dr' V(r') (j_l(kr'))^2. \quad (4.104)$$

Im Grenzfall $\delta_l \ll 1$ können wir f_l wie folgt annähern:

$$f_l = \frac{1}{k} e^{i\delta_l} \sin \delta_l \approx \frac{\delta_l}{k} . \quad (4.105)$$

Umformen von (4.104) liefert mit der Näherung (4.105) die **1. Bornsche Näherung für die Streuphase δ_l** für kleines δ_l :

$$\delta_l = -\frac{2mk}{\hbar^2} \int r'^2 dr' V(r') (j_l(kr'))^2 . \quad (4.106)$$

Beispiel: Rotationssymmetrisches, konstantes Streuzentrum

Wir gehen von einem rotationssymmetrischen Potential der Form

$$V(r) = \begin{cases} \pm V_0 & r < a \\ 0 & r > a \end{cases}$$

aus und möchten die 1. Bornsche Näherung der Streuamplitude $f(\theta)$ für eine s -Welle ($l = 0$) berechnen. Mit (4.88) und (4.104) erhalten wir:

$$f(\theta) = f_0 = -\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^a r'^2 dr' (\pm V_0) (j_0(kr'))^2 .$$

Mit (4.67) erhalten wir für $j_0(kr) = \frac{\sin(kr)}{kr}$ und es ergibt sich:

$$f_0 = -\frac{2m}{\hbar^2} \int_0^a r'^2 dr' (\pm V_0) \frac{\sin^2(kr')}{k^2 r'^2} = \frac{2m}{\hbar^2} \frac{\mp V_0}{k^2} \int_0^a dr' \sin^2(kr') .$$

Lösen des Integrals mit $\int dr \sin^2(kr) = \frac{1}{2}r - \frac{1}{4k} \sin(2kr)$ liefert das gesuchte Ergebnis:

$$f_0 = \mp \frac{2m}{\hbar^2 k^2} V_0 \left(\frac{a}{2} - \frac{1}{4k} \sin(2ka) \right) \approx \frac{\delta_0}{k} . \quad (4.107)$$

Beachte: Die Bornsche Näherung liefert dann gute Werte, wenn das Streupotential V klein ist und $ka \gtrsim l$, wobei a die Reichweite des Potentials ist.

Kapitel 5

Relativistische Quantenmechanik

In diesem Kapitel werden wir eine relativistische Version der Schrödinger-Gleichung aufstellen, welche die relativistische Energie-Impuls-Beziehung

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4 \quad (5.1)$$

erfüllt und Lorentz-invariant ist.

5.1 Kurze Wiederholung: Lorentz-Transformation, Minkowski-Metrik, Viererschreibweise:

In der speziellen Relativitätstheorie wird die Viererschreibweise verwendet, welche die Zeit (oder besser das Produkt ct) als zusätzliche 4. Raumkomponente miteinbezieht. Dies ist notwendig, da bekanntermaßen die Relativitätstheorie die Vorstellung einer absoluten Zeit unabhängig vom Bezugssystem zunichte gemacht hat. Jedes Bezugssystem besitzt somit seine eigene Zeitkomponente, welche in den Vierervektor, ein verallgemeinerter Ortsvektor, miteinbezogen wird. Die kontravariante Form dieses Vierervektors x^μ wird als Spaltenvektor interpretiert:

$$x^\mu = \begin{pmatrix} ct \\ x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ct \\ \vec{r} \end{pmatrix}. \quad (5.2)$$

Der zu x^μ duale kovariante Vektor x_μ ergibt sich durch Transformation über den Metriktensor $g_{\mu\nu}$ der Minkowskimetrik und kann als Zeilenvektor interpretiert

werden:

$$x_\mu = g_{\mu\nu} x^\nu = (ct, -x, -y, -z) = (ct, -\vec{r}) \quad (5.3)$$

$$\text{mit } g_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (5.4)$$

Somit fließt der Metriktensor $g_{\mu\nu}$ aus (5.4) in die Definition des inneren Produktes (Längenquadrat, Viererabstand) mit ein:

$$x_\mu x^\mu = g_{\mu\nu} x^\nu x^\mu = c^2 t^2 - \vec{r}^2. \quad (5.5)$$

Eine Lorentztransformation

$$x'^\mu = L^\mu{}_\nu x^\nu \quad (5.6)$$

ist so definiert, dass das Längenquadrat $x_\mu x^\mu$ durch die Transformation aus (5.6) nicht verändert wird. Es muss also gelten:

$$x_\rho x^\rho = x'_\mu x'^\mu. \quad (5.7)$$

Einsetzen von (5.5) und (5.6) in die rechte Seite von (5.7) liefert:

$$\begin{aligned} x'_\mu x'^\mu &= g_{\mu\nu} x'^\nu x'^\mu = \underbrace{g_{\mu\nu} L^\nu{}_\rho}_{L_\rho{}^\nu g_{\nu\mu}} x^\rho L^\mu{}_\sigma x^\sigma \\ &= L_\rho{}^\nu g_{\nu\mu} L^\mu{}_\sigma x^\rho x^\sigma = x_\rho x^\rho = g_{\rho\sigma} x^\sigma x^\rho. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Diese Bedingung aus (5.8) ist nur erfüllbar wenn gilt:

$$L_\rho{}^\nu g_{\nu\mu} L^\mu{}_\sigma = g_{\rho\sigma}, \quad (5.9)$$

was in Matrixschreibweise lautet:

$$\boxed{L^T g L = g}. \quad (5.10)$$

Eine Lorentztransformation ist also jede Transformation, welche den Metriktensor $g_{\mu\nu}$ laut (5.10) invariant lässt.

Als eigentliche Lorentz-Transformation wird dabei ein Geschwindigkeits-Boost bezeichnet, welcher in x-Richtung folgende Form hat:

$$\Lambda_{v\nu}^\mu = \begin{pmatrix} \gamma & -\beta\gamma & 0 & 0 \\ -\beta\gamma & \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{mit } \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \text{und } \beta = \frac{v}{c}. \quad (5.11)$$

D.h. wir haben eine Transformation vom Inertialsystem S in ein mit der Geschwindigkeit v in x -Richtung relativ bewegtes Inertialsystem S' darstellt. Ausgehend von (5.11) können alle eigentlichen Lorentztransformationen Λ über eine Drehmatrix D , welche die Drehung des Geschwindigkeits-Boosts aus der x -Richtung beschreibt, dargestellt werden:

$$\Lambda = D^T \Lambda_v D \quad \text{mit } D = \begin{pmatrix} 1 & \\ & D_{3 \times 3} \end{pmatrix},$$

wobei $D_{3 \times 3}^T = D_{3 \times 3}^{-1}$ und $\det D_{3 \times 3} = 1$.

Beachte: Neben diesen eigentlichen Lorentztransformationen wird Gleichung (5.10) auch durch normale Raumspiegelungen, Ortsraumdrehungen oder Zeitumkehrungen erfüllt. Diese werden in den eigentlichen Lorentztransformationen nicht berücksichtigt.

Setzen wir die Matrix aus (5.11) in die Transformationsgleichung für den Vierervektor (5.6) ein, so erhalten wir die explizit bekannten Transformationen für die Komponenten für einen Geschwindigkeits-Boost in x -Richtung:

$$\begin{aligned} ct' &= \gamma(ct - \beta x) \\ x' &= \gamma(x - \beta ct) \\ y' &= y \\ z' &= z. \end{aligned}$$

Mit der Definition des Viererimpulses p^μ

$$p^\mu = \begin{pmatrix} \frac{E}{c} \\ \vec{p} \end{pmatrix} \quad (5.12)$$

kann man sein Längenquadrat $p_\mu p^\mu$ berechnen zu:

$$p_\mu p^\mu = \frac{E^2}{c^2} - \vec{p}^2 = m^2 c^2,$$

was der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung aus (5.1) entspricht.

5.2 Quantisierung der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung

Unser Ziel ist nun (wie bereits anfänglich erwähnt) eine zur Schrödinger-Gleichung analoge Gleichung zu finden, welche der relativistischen Energie-Impulsbeziehung

laut (5.1) genügt. Wir werden also im Folgenden versuchen, durch die Quantisierung

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (5.13)$$

$$\vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \quad (5.14)$$

eine geeignete Gleichung zu finden, welche die Physik richtig beschreibt.

5.2.1 1. Versuch: Widersprüche ergeben sich

Im 1. Versuch, dies erfolgreich zu tun, lösen wir vorerst die Gleichung (5.1) nach der Energie E auf und bilden die Quantisierung laut (5.13) und (5.14):

$$E = \pm \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \\ \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \vec{r}) = \pm \sqrt{-c^2 \hbar^2 \vec{\nabla}^2 + m^2 c^4} \psi(t, \vec{r}) . \quad (5.15)$$

Wir erkennen folgende Probleme:

- Zeit und Ort sind asymmetrisch, was der Relativitätstheorie grundlegend widerspricht.
- Es gibt Lösungen mit negativer Energie, welche noch dazu unbeschränkt nach $-\infty$ gehen. Dies ist unphysikalisch, da das hieße, dass man durch Beschleunigung eines Teilchens auf immer höhere Impulse unendlich viel Energie gewinnen könnte.
- Eine Taylorentwicklung der rechten Seite von (5.15) liefert

$$\sqrt{-c^2 \hbar^2 \vec{\nabla}^2 + m^2 c^4} \psi(t, \vec{r}) \approx m^2 c^2 - \frac{\hbar^2 \cancel{c^2} \vec{\nabla}^2}{2 m \cancel{c^2}} - \frac{\hbar^4 \cancel{c^4} \vec{\nabla}^4}{8 m^3 \cancel{c^6}} + O(\vec{\nabla}^6) + \dots$$

Man sieht, dass der Nabla-Operator hier in beliebigen Potenzen vorkommen kann. Dies verursacht ein hochgradig nicht-lokales Problem. Dies bedeutet, dass dadurch die Wellenfunktion an einem weit entfernten Ort immer noch beiträgt. Dies ist unphysikalisch und eine falsche Beschreibung der Realität. Wir konstatieren folglich: 1. Versuch gescheitert!!!

5.2.2 2. Versuch: Klein-Gordon-Gleichung

Wir versuchen nun direkt die relativistische Energie-Impulsbeziehung aus (5.1) mit Hilfe von (5.13) und (5.14) zu quantisieren. Dies liefert:

$$\begin{aligned}
 E^2 &= c^2 p^2 + m^2 c^4 \\
 \Rightarrow -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(t, \vec{r}) &= \left(-c^2 \hbar^2 \vec{\nabla}^2 + \frac{m^2 c^4}{\hbar^2} \right) \psi(t, \vec{r}) \\
 \Rightarrow - \underbrace{\left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \vec{\nabla}^2 \right)}_{\square \equiv \partial_\mu \partial^\mu} \psi(t, \vec{r}) &= \underbrace{\frac{m^2 c^4}{\hbar^2}}_{:= k_c^2} \psi(t, \vec{r}) \quad (5.16)
 \end{aligned}$$

Definiert man den verallgemeinerten Gradienten ∂^μ als

$$\partial^\mu := \begin{pmatrix} \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \\ -\vec{\nabla} \end{pmatrix}, \quad (5.17)$$

so ergibt sich für den allgemeinen Laplaceoperator $\partial_\mu \partial^\mu$:

$$\partial_\mu \partial^\mu = \left(\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}, \vec{\nabla} \right) \begin{pmatrix} \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \\ -\vec{\nabla} \end{pmatrix} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \vec{\nabla}^2 \equiv \square. \quad (5.18)$$

Dieses Ergebnis (5.18) ist auch bekannt als der D'Alembert-Operator \square .

Auch die Abhängigkeit der Wellenfunktion aus (5.16) $\psi(t, \vec{r})$ kann als Abhängigkeit vom 4er-Ortsvektor x^μ geschrieben werden. Gleichung (5.16) führt auf die **Klein-Gordon-Gleichung**:

$$\boxed{-\square \psi(t, \vec{r}) = k_c^2 \psi(t, \vec{r}) \quad \text{oder} \quad -\partial_\mu \partial^\mu \psi(x^\mu) = k_c^2 \psi(x^\mu)}. \quad (5.19)$$

Die Klein-Gordon-Gleichung wird durch eine ebene Welle gelöst. Wir können folglich schreiben:

$$\psi(t, \vec{r}) \sim e^{\pm \frac{i}{\hbar} (Et - \vec{p} \vec{r})}. \quad (5.20)$$

Dass diese ebenen Wellen laut (5.20) tatsächlich Lösungen sind, zeigt man durch Einsetzen in die Klein-Gordon-Gleichung (5.19):

$$\begin{aligned}
 - \left[\frac{1}{c^2} \left(\pm \frac{i}{\hbar} \right)^2 E^2 - \left(\pm \frac{i}{\hbar} \right)^2 \vec{p}^2 \right] \psi(t, \vec{r}) &= k_c^2 \psi(t, \vec{r}) \quad \text{mit} \quad k_c^2 = \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \\
 \Rightarrow - \left[-\frac{E^2}{c^2 \hbar^2} + \frac{\vec{p}^2}{\hbar^2} \right] \psi(t, \vec{r}) &= \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \psi(t, \vec{r}) \\
 \Rightarrow E^2 &= c^2 p^2 + m^2 c^4 \quad \text{q.e.d.}
 \end{aligned}$$

Die Klein-Gordon-Gleichung hat folgende Eigenschaften:

- Zeit und Ort werden hier äquivalent behandelt. Die Lösungen aus (5.20) könnten laut der Definition des Viererimpulses (5.12) auch als skalares Produkt im Minkowski-Raum geschrieben werden:

$$\psi(t, \vec{r}) \sim e^{\pm \frac{i}{\hbar} p_\mu x^\mu} . \quad (5.21)$$

Ein solches skalares Produkt ist per definitionem immer Lorentz-invariant. Die Klein-Gordon-Gleichung erfüllt somit die anfänglich geforderte Eigenschaft der Lorentz-Invarianz.

- Es gibt weiterhin Lösungen mit positiver und mit negativer Energie. Dieses Problem wurde erst später von Paul Dirac gelöst.
- Die Klein-Gordon-Gleichung ist tatsächlich die richtige Beschreibung für spinlose Teilchen oder auch Quantenfelder. Sie beschreibt jedoch leider keine Fermionen, da diese bekanntlich halbzahligen Spin besitzen. Deshalb muss es noch eine andere Möglichkeit der Beschreibung geben.

5.2.3 3. Versuch: Dirac-Gleichung

Seit jeher störte Dirac die zweite Zeitableitung $\frac{\partial^2}{\partial t^2}$, die bei der direkten Quantisierung zu Stande kommt. Ihm wäre eine zur Schrödingergleichung ($i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H\psi$) analoge Form mit einer einfachen Zeitableitung und ohne Zustände mit negativer Energie lieber gewesen. Er schlug daher eine Linearisierung durch die abstrakten Objekte $\vec{\alpha} = \alpha_i$ und β vor, was auf eine solche Form führt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \vec{r}) = \underbrace{[c\vec{\alpha}\vec{p} + \beta mc^2]}_{H_D} \psi(t, \vec{r}) \quad (5.22)$$

mit dem Dirac-Hamiltonoperator H_D :

$$H_D = c\vec{\alpha}\vec{p} + \beta mc^2 . \quad (5.23)$$

Wie wir sehen werden, kann man dies einfach so schreiben, wenn α_i und β eine bestimmte Algebra (eine sogenannte Clifford-Algebra) erfüllen. Wie wir aus (5.23) schon ersehen, müssen α_i und β hermitesch sein, damit der gesamte Dirac-Hamiltonoperator ebenfalls hermitesch ist. Weiters müssen sie vom Viererortsvektor x^μ (also sowohl von der Zeit als auch vom Ort) unabhängig sein. Die weiteren Eigenschaften ersehen wir aus der Forderung, dass für den stationären Fall

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = E\psi = H_D \psi$$



Abbildung 5.1: Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984) und William Kingdon Clifford (1845-1879).

die relativistische Energie-Impuls-Beziehung

$$E^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4$$

laut (5.1) erfüllt sein muss. Wir erhalten also für das Quadrat der Energie als Erwartungswert des Quadrats des Dirac-Hamiltonoperators H_D nach Einsetzen von (5.23):

$$\begin{aligned} E^2 \psi &= (H_D)^2 \psi = (c\alpha_i p_i + \beta m c^2) (c\alpha_j p_j + \beta m c^2) \psi \\ &= (c^2 \alpha_i p_i \alpha_j p_j + \beta^2 m^2 c^4 + m c^3 \alpha_i p_i \beta + m c^3 \beta \alpha_j p_j) \psi \end{aligned} \quad (5.24)$$

Da α_i und β von x^μ unabhängig sind, müssen sie mit dem Impulsoperator vertauschen:

$$[\alpha_i, p_j] = 0 \quad \text{und} \quad [\beta, p_i] = 0. \quad (5.25)$$

Anwenden von (5.25) in (5.24) liefert:

$$(5.24) = [c^2 \alpha_i \alpha_j p_i p_j + \beta^2 m^2 c^4 + m c^3 p_i (\alpha_i \beta + \beta \alpha_i)] \psi = E^2 \psi. \quad (5.26)$$

Die Forderung der Erfüllung von (5.1) liefert uns unter Berücksichtigung von (5.26) insgesamt die Beziehung:

$$[c^2 \alpha_i \alpha_j p_i p_j + \beta^2 m^2 c^4 + m c^3 p_i (\alpha_i \beta + \beta \alpha_i)] \psi \stackrel{!}{=} [c^2 p^2 + m^2 c^4 + 0] \psi. \quad (5.27)$$

Ein Vergleich in (5.27) liefert die folgenden Bedingungen für α_i und β :

$$\alpha_i \alpha_j + \alpha_j \alpha_i = 2\delta_{ij} , \quad (5.28)$$

$$\alpha_i \beta + \beta \alpha_i = 0 , \quad (5.29)$$

$$\beta^2 = 1 . \quad (5.30)$$

Diese Bedingungen (5.28), (5.29) und (5.30) bilden die bereits erwähnte **Clifford-Algebra**.

Eine mögliche Darstellung für die Objekte α_i und β ist in Form von Matrizen gegeben. Die erste Bedingung der Clifford-Algebra (5.28) ist (wie bereits aus Quantentheorie I bekannt) auch durch die Pauli-Matrizen

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} , \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} , \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.31)$$

erfüllt. Wie leicht nachzurechnen ist, gilt nämlich:

$$\sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i = 2\delta_{ij} . \quad (5.32)$$

Damit nun allerdings auch (5.29) und (5.30) erfüllt sind, benötigt man (mindestens) vierdimensionale Matrizen. Eine mögliche Darstellung für α_i und β ist die sogenannte **Pauli-Darstellung**:

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_i \\ \sigma_i & \mathbf{0} \end{pmatrix} , \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} . \quad (5.33)$$

Bildet man mit dieser Definition

$$\alpha_i \alpha_j = \begin{pmatrix} \sigma_i \sigma_j & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \sigma_i \sigma_j \end{pmatrix} ,$$

so sieht man dass (5.28) wegen (5.32) unmittelbar erfüllt ist.

Dass die Beziehungen (5.29) und (5.30) mit den Definitionen aus (5.33) ebenfalls stimmen, ist durch Einsetzen und Berücksichtigung von (5.31) leicht zu zeigen.

Die so linearisierte relativistische Energie-Impuls-Beziehung führt also (wie in (5.22) bereits angesetzt) auf die **Dirac-Gleichung**:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t, \vec{r}) = [c\vec{\alpha}\vec{p} + \beta mc^2] \psi(t, \vec{r}) . \quad (5.34)$$

Beachte:

- Andere Darstellungen für α_i und β folgen aus der Pauli-Darstellung (5.33) durch unitäre Operatoren U über die Transformationen

$$\alpha_i \rightarrow U\alpha_iU^{-1} \quad \text{und} \quad \beta \rightarrow U\beta U^{-1} .$$

- Weiters transformiert durch die Darstellung von α_i und β als 4×4 -Matrizen die Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$ zu einem vierdimensionalen Vektor (Spinor)

$$\psi(t, \vec{r}) = \begin{pmatrix} \psi_1(t, \vec{r}) \\ \psi_2(t, \vec{r}) \\ \psi_3(t, \vec{r}) \\ \psi_4(t, \vec{r}) \end{pmatrix} .$$

Dies liefert eine Erklärung für das Vorhandensein eines Spins. Er folgt unmittelbar aus der Linearisierung. Dies ist ein äußerst befriedigendes Ergebnis, mit dem so nicht zu rechnen war. In der bisherigen nicht-relativistischen Quantentheorie und beim Wasserstoffproblem hatte man den Spin aufgrund empirischer Erkenntnisse ja einfach postulieren müssen.

5.3 Lösung der Dirac-Gleichung für ein ruhendes Elektron

Im Folgenden wollen wir die Dirac-Gleichung (5.34) für ein ruhendes Elektron ohne Impuls $\vec{p} = 0$ lösen. Sie vereinfacht sich dann entsprechend zu:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_1(t, \vec{r}) \\ \psi_2(t, \vec{r}) \\ \psi_3(t, \vec{r}) \\ \psi_4(t, \vec{r}) \end{pmatrix} = mc^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1(t, \vec{r}) \\ \psi_2(t, \vec{r}) \\ \psi_3(t, \vec{r}) \\ \psi_4(t, \vec{r}) \end{pmatrix} . \quad (5.35)$$

Für die ersten beiden Komponenten $j = 1, 2$ liefert dies die partielle Differentialgleichung:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_j &= mc^2 \psi_j \\ \Rightarrow \frac{\partial \psi_j}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} mc^2 \psi_j , \end{aligned} \quad (5.36)$$

woraus durch Integration mit der Randbedingung $\psi_j(0, \vec{r}) = \psi_{j0}$ die Lösung:

$$\psi_j(t, \vec{r}) = \psi_{j0} e^{-\frac{i}{\hbar} mc^2 t}, \quad j = 1, 2 \quad (5.37)$$

folgt. Für die anderen beiden Komponenten $k = 3, 4$ des Vierer-Spinors erhalten wir aus

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_k = -mc^2 \psi_k \quad (5.38)$$

analog die Lösungen

$$\psi_k(t, \vec{r}) = \psi_{k0} e^{\frac{i}{\hbar} mc^2 t}, \quad k = 3, 4. \quad (5.39)$$

Insgesamt hat der Vierer-Spinor $\psi(t, \vec{r})$ also zwei mal zwei linear unabhängige Lösungen:

- Zunächst jene beiden mit dem aus der Eigenwertgleichung (5.36) ersichtlichen Energieeigenwert $E = mc^2$:

$$\psi(t, \vec{r}) = \psi_{10} e^{-\frac{i}{\hbar} mc^2 t} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \psi(t, \vec{r}) = \psi_{20} e^{-\frac{i}{\hbar} mc^2 t} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

- Des weiteren existieren nun noch 2 linear unabhängige Lösungen mit dem aus der Eigenwertgleichung (5.38) abzulesenden Energieeigenwert $E = -mc^2$:

$$\psi(t, \vec{r}) = \psi_{30} e^{\frac{i}{\hbar} mc^2 t} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \psi(t, \vec{r}) = \psi_{40} e^{\frac{i}{\hbar} mc^2 t} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Wir erhalten also insgesamt noch immer Lösungen mit positiver Energie und negativer Energie mit jeweils 2 verschiedenen Spinzuständen. Eigentlich wollte Dirac die negativen Lösungen loswerden, was ihm jedoch nicht gelang. Aber er lieferte für das Problem eine Erklärung: den Dirac-Fermi-See.

Beachte:

- Wir betonen noch einmal, dass die Dirac-Gleichung neben der vierdimensionalen Raumzeit auch noch einen Spinorraum involviert!

- Die Pauli-Darstellung aus (5.33) ist nur eine Darstellung von $\vec{\alpha}$ und β . Man benötigt mindestens Matrizen der Dimension 4. Dies führt auf einen vierdimensionalen Spinorraum, der 2 verschiedene Spinzustände für Teilchen und 2 weitere für Antiteilchen beschreibt. Insgesamt hat man dann also ein Spin- $\frac{1}{2}$ -Fermion beschrieben. Verallgemeinert man die Pauli-Darstellung auf höhere Dimensionen (z.B. achtdimensional), so können auch andere Fermionen (z.B. Spin- $\frac{3}{2}$ -Teilchen) beschrieben werden.

5.4 Dirac-Fermi-See

Dirac geht von der Annahme aus, dass der makroskopische Zustand des Vakuums dadurch gekennzeichnet ist, dass alle Zustände mit negativer Energie bereits besetzt sind. Jene mit positiver Energie sind dann unbesetzt. Da für Fermionen das Pauli-Prinzip gilt, ist es nicht möglich einen Zustand mit negativer Energie neu zu besetzen.

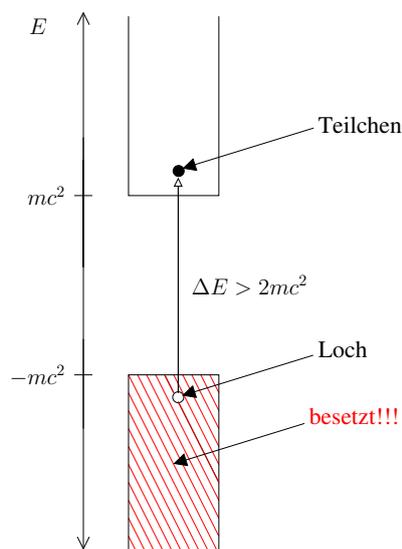


Abbildung 5.2: Veranschaulichung des Konzepts des Dirac-Fermi-Sees.

Bringt man nun allerdings eine Energie $E > 2mc^2$ auf, ist eine Teilchen-Loch-Anregung möglich. Dies bedeutet, dass ein Teilchen aus dem negativen in den positiven Energie-Bereich angeregt werden kann. Dort manifestiert es sich als die uns wohlbekannte Materie. Das entstandene Loch entspricht nun dem Antiteilchen.

Als Beispiel betrachten wir ein Elektronen-Loch. Es kann auch durch das Antiteilchen des Elektrons, das Positron, beschrieben werden.

Elektronen-Loch	Positron
fehlende Ladung $- e $	Ladung $+ e $
fehlende Ruheenergie $-mc^2$	Ruheenergie mc^2
fehlender Impuls \vec{p}	Impuls $-\vec{p}$
fehlender Spin z.B. $ \uparrow\rangle$	Spin z.B. $ \downarrow\rangle$

Diese Vielteilcheninterpretation erlaubt es, Fermionen richtig zu beschreiben und führt auf Antimaterie. Zu einer vollständigen Beschreibung fehlt allerdings noch die Quantisierung der elektromagnetischen Felder (\rightarrow Quantenfeldtheorie).

5.5 Lorentz-invariante Form der Dirac-Gleichung

Mit der Lorentz-Invarianz im Bezug auf die Dirac-Gleichung werden wir uns in Kapitel 6.2.4 noch eingehender beschäftigen. Im Folgenden wollen wir versuchen, die Dirac-Gleichung als skalares Viererprodukt zu schreiben. Zu diesem Zwecke bringen wir in (5.34), alle Terme auf die linke Seite, dividieren durch c und multiplizieren mit β von links:

$$\Rightarrow \left[\beta \frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} - \beta \vec{\alpha} \vec{p} - \underbrace{\beta^2}_{\mathbf{1}} mc \right] \psi = 0 \quad (5.40)$$

Bei Anwesenheit eines elektromagnetischen Feldes mit den Potentialen Φ und \vec{A} , müssen wir die kanonischen Transformationen

$$\begin{aligned} \frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} &\rightarrow \frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{e}{c} \Phi, \\ \vec{p} &\rightarrow \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \end{aligned}$$

durchführen. Dies macht aus (5.40):

$$\Rightarrow \left[\beta \left(\frac{i\hbar}{c} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{e}{c} \Phi \right) - \beta \vec{\alpha} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) - \mathbf{1} mc \right] \psi = 0. \quad (5.41)$$

Dies kann mit den Definitionen des Viererimpulses p^μ laut (5.12) und des elektromagnetischen Viererpotentials A^μ

$$A^\mu = \begin{pmatrix} \Phi \\ \vec{A} \end{pmatrix}$$

als skalares Viererprodukt geschrieben werden. Wir erhalten so durch Umschreiben von (5.41) also die **Lorentz-invariante Form der Dirac-Gleichung**:

$$\boxed{\left[\gamma_\mu \left(p^\mu - \frac{e}{c} A^\mu \right) - mc \right] \psi = 0,} \quad (5.42)$$

wobei die kontravariante Form der **Gamma-Matrizen** definiert wurde als

$$\boxed{\gamma^\mu = \begin{pmatrix} \beta \\ \beta \vec{\alpha} \end{pmatrix}.} \quad (5.43)$$

Ohne elektromagnetisches Feld und mit der Definition des verallgemeinerten Gradienten ∂^μ laut (5.17) kann die Dirac-Gleichung auch in der Form:

$$\boxed{[i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu - mc]\psi(ct, \vec{r}) = 0} \quad (5.44)$$

geschrieben werden.

Beachte: In der Schreibweise aus (5.41) ist der Operator, der auf die Wellenfunktion wirkt, wegen der Multiplikation mit β von links, nicht mehr hermitesch. Dies kann man wegen der Hermitizität von p_i , α_i und β folgendermaßen zeigen:

$$(\beta\alpha_i p_i)^\dagger = p_i^\dagger \alpha_i^\dagger \beta^\dagger = p_i \alpha_i \beta \quad (5.45)$$

Während p_i mit α_i und β kommutiert

$$[p_i, \alpha_i] = 0, \quad [p_i, \beta] = 0,$$

gilt für α_i und β die Eigenschaft der Cliffordalgebra aus (5.29), aus der folgt

$$\alpha_i \beta = -\beta \alpha_i.$$

Damit wird (5.45) zu

$$(5.45) = \alpha_i \beta p_i = -\beta \alpha_i p_i. \quad (5.46)$$

Der Operator aus (5.41) ist somit leider antihermitesch! Dies stört uns jedoch nicht weiter. Auch in der Schrödingergleichung könnten wir durch Multiplikation der gesamten Gleichung mit i den antihermiteschen Operator iH erzeugen.

Zusammenfassung

- Die Dirac-Gleichung liefert eine relativistische Beschreibung von Fermionen, jedoch für ein klassisches - d.h. nicht quantisiertes - elektromagnetisches Feld. Diese Quantisierung wird erst in der Quantenfeldtheorie berücksichtigt.
- Mit dem Dirac-Fermi-See benutzen wir eine Vielteilchentheorie, beschreiben aber keine Wechselwirkungen zwischen den Fermionen. Diese Wechselwirkungen sind laut Quantenfeldtheorie jedoch sehr wohl vorhanden.
- Für starke Potentiale $V(r) = q\Phi(r)$ erhält man teilweise merkwürdige Ergebnisse. So wird z.B. ein Potentialwall höher als $V > mc^2$ völlig durchlässig (transparent). Dieses als **Kleinsches Paradoxon** bekannte und unphysikalische Ergebnis, resultiert daher, dass bei so hohen Energien besagte Wechselwirkungen zwischen den Fermionen nicht mehr vernachlässigbar sind.
- Wenn $Z\alpha \approx 1$, d.h. ab einer Kernladungszahl von ungefähr $Z \approx 137$, werden die Lösungen des Wasserstoffproblems plötzlich singulär. Der Grund dafür ist abermals die Vernachlässigung der Wechselwirkungen zwischen den Elektronen.

5.6 Nicht-relativistischer Grenzfall der Dirac-Gleichung: Pauli-Gleichung

Im Folgenden betrachten wir ein **wasserstoffartiges Problem** mit dem bekannten Potential $V(r) = -\frac{Ze^2}{r} = -|e|\Phi(r)$. Zur Erinnerung (siehe Kapitel 2.3.2): Die Feinstrukturkonstante ist definiert als $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$. Nehmen wir das Wasserstoffatom mit $Z = 1$ können wir annehmen, dass das Elektron vom Kern weit entfernt ist und schwach angezogen wird. Seine Geschwindigkeit wird daher klein bleiben und relativistische Korrekturen sind klein. D.h. Gesamt-, kinetische ($1/2 mv^2$) und potentialle Energie sind $\sim (Z\alpha)^2$ (s. Quantentheorie 1), und für die Geschwindigkeit können wir

$$\beta = \frac{v}{c} \sim Z\alpha \ll 1$$

annehmen. Im Folgenden werden wir die Lösungen der Dirac-Glg. nur bis zur **Ordnung** $(Z\alpha)^2$ entwickeln.

Ausgehend von der Diracgleichung laut (5.34) betrachten wir den stationären

Fall mit den angekoppelten Potentialen $\Phi(r) = A_0$ und \vec{A} . Damit erhalten wir

$$\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) \psi = \left[c\vec{\alpha} \left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A} \right) + \beta mc^2 \right] \psi. \quad (5.47)$$

Führen wir nun die **Pauli-Zerlegung**

$$\psi = \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix}, \quad \Phi_1 = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}, \quad \Phi_2 = \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix},$$

durch, welche den vierdimensionalen Spinorraum in zwei zweidimensionale Spinräume für Teilchen (Φ_1) und Loch (Φ_2) zerlegt, so können wir die vierdimensionale Matrix β laut (5.33) schreiben als

$$\beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix}.$$

Durch diese Umformungen wird die Dirac-Gleichung für unser Problem aus (5.47) zu

$$\begin{aligned} & \left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix} \\ & = \left[c \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_i \\ \sigma_i & \mathbf{0} \end{pmatrix} \left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A} \right) + \begin{pmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & -\mathbf{1} \end{pmatrix} mc^2 \right] \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix}, \quad (5.48) \end{aligned}$$

woraus unmittelbar die beiden Gleichungen

$$\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) \Phi_1 = +mc^2\Phi_1 + c\vec{\sigma} \left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A} \right) \Phi_2 \quad (I)$$

$$\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) \Phi_2 = -mc^2\Phi_2 + c\vec{\sigma} \left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A} \right) \Phi_1 \quad (II)$$

folgen.

Beachte: Wir sehen bereits, dass für kleine Impulsterme und in nullter Ordnung von $Z\alpha$ diese beiden Gleichungen Zerlegungen der Form

$$\begin{aligned} E\Phi_1 &= +mc^2\Phi_1 && \text{Teilchen} \\ E\Phi_2 &= -mc^2\Phi_2 && \text{Loch} \end{aligned}$$

annehmen, was Teilchen und Loch mit ihren Ruheenergien $\pm mc^2$ beschreibt.

Wir suchen Lösungen für gebundene Teilchen in der Nähe der Ruheenergie:

$$E \approx mc^2 \Leftrightarrow |E - mc^2| \sim (Z\alpha)^2 \ll mc^2 .$$

Diese Näherung für die Energie verwenden wir, um nach Umformung in Gleichung (II) eine Abschätzung für Φ_2 durchzuführen:

$$\left(\underbrace{E + mc^2}_{2mc^2 + \mathcal{O}((Z\alpha)^2)} + \underbrace{\frac{Ze^2}{r}}_{\sim (Z\alpha)^2} \right) \Phi_2 = c\vec{\sigma} \left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A} \right) \Phi_1$$

$$\Rightarrow \Phi_2 \approx \frac{c\vec{\sigma}}{2mc^2} \left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A} \right) \Phi_1 \quad (IIa)$$

Wir haben dabei Terme $\sim (Z\alpha)^2$ auf der rechten Seite vernachlässigt, da diese in **Ordnung $\mathcal{O}((Z\alpha)^1)$** nicht beitragen, und wir wegen des Vorfaktors $p \sim Z\alpha$ vor Φ_2 in Glg. (I) nur Terme bis zu $(Z\alpha)^1$ benötigen.

Einsetzen von (IIa) in (I) liefert nun:

$$\underbrace{(E - mc^2)}_{\epsilon} \Phi_1 = \left[-\frac{Ze^2}{r} + \frac{\cancel{e^2}}{2m\cancel{e^2}} \vec{\sigma} \left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A} \right) \vec{\sigma} \left(\vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A} \right) \right] \Phi_1$$

$$= \left[-\frac{Ze^2}{r} + \underbrace{\frac{(\vec{\sigma}\vec{p})(\vec{\sigma}\vec{p})}{2m}}_{1.} + \underbrace{\frac{e^2}{2mc^2}(\vec{\sigma}\vec{A})(\vec{\sigma}\vec{A})}_{2.} - \underbrace{\frac{e}{2mc} [(\vec{\sigma}\vec{p})(\vec{\sigma}\vec{A}) + (\vec{\sigma}\vec{A})(\vec{\sigma}\vec{p})]}_{3.} \right] \Phi_1 . \quad (5.49)$$

Für die Berechnung der Terme **1.**, **2.** und **3.** aus (5.49) benötigen wir die aus Quantentheorie I bekannte Eigenschaft der Paulimatrizen:

$$(\vec{\sigma}\vec{a})(\vec{\sigma}\vec{b}) = ab\mathbf{1} + i\vec{\sigma}(\vec{a} \times \vec{b}) . \quad (5.50)$$

Daraus folgt:

$$\frac{(\vec{\sigma}\vec{p})(\vec{\sigma}\vec{p})}{2m} = \frac{p^2}{2m}\mathbf{1} + i\vec{\sigma}(\vec{p} \times \vec{p}) = \frac{p^2}{2m}\mathbf{1} , \quad (1.)$$

$$\frac{e^2}{2mc^2}(\vec{\sigma}\vec{A})(\vec{\sigma}\vec{A}) = \frac{\vec{A}^2 e^2}{2mc^2}\mathbf{1} , \quad (2.)$$

$$\frac{e}{2mc} [(\vec{\sigma}\vec{p})(\vec{\sigma}\vec{A}) + (\vec{\sigma}\vec{A})(\vec{\sigma}\vec{p})] = \underbrace{(\vec{p}\vec{A} + \vec{A}\vec{p})}_{3.a} \mathbf{1} + i\vec{\sigma} \underbrace{[\vec{p} \times \vec{A} + \vec{A} \times \vec{p}]}_{3.b} . \quad (3.)$$

Da es sich bei \vec{p} um einen Differentialoperator handelt, der auch auf $\vec{A}(\vec{r})$ wirkt, müssen wir - um den **3. Term** also noch weiter vereinfachen zu können - das

Vektorpotential \vec{A} genauer definieren. Für ein konstantes Magnetfeld \vec{B} ist eine mögliche Eichung des Vektorpotentials gegeben durch:

$$\vec{A} = \frac{1}{2} (\vec{B} \times \vec{r}) = \frac{1}{2} \epsilon_{ijk} B_j r_k . \quad (5.51)$$

Damit und mit der Definition des Impulsoperators $\vec{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$ berechnen sich die [Terme 3.a](#) und [3.b](#) zu:

$$\begin{aligned} \vec{p}\vec{A} + \vec{A}\vec{p} &= \frac{\hbar}{2i} \left[\vec{\nabla} (\vec{B} \times \vec{r}) + (\vec{B} \times \vec{r}) \vec{\nabla} \right] \\ &= \frac{\hbar}{2i} [\epsilon_{ijk} \partial_i B_j r_k + \epsilon_{ijk} B_j r_k \partial_i] \\ &= \frac{\hbar}{2i} \left[\epsilon_{ijk} \underbrace{(\partial_i r_k)}_{\delta_{ik}} + r_k \underbrace{\partial_i B_j}_0 + B_j r_k \partial_i \right] + \underbrace{\epsilon_{ijk}}_{\epsilon_{jki}} B_j r_k \partial_i \\ &= \frac{\hbar}{2i} \left[- B_j \underbrace{\epsilon_{jik} \delta_{ik}}_0 + 2 \cdot B_j \epsilon_{jki} r_k \partial_i \right] \\ &= \frac{\hbar}{i} B_j \epsilon_{jki} r_k \partial_i = \vec{B} \underbrace{\left(\vec{r} \times \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \right)}_{\vec{r} \times \vec{p} = \vec{L}} = \vec{B} \vec{L} , \end{aligned} \quad (3.a)$$

$$\begin{aligned} i\vec{\sigma} [\vec{p} \times \vec{A} + \vec{A} \times \vec{p}] &= i\vec{\sigma} \frac{\hbar}{2i} \left[\vec{\nabla} \times (\vec{B} \times \vec{r}) + (\vec{B} \times \vec{r}) \times \vec{\nabla} \right] \\ &= \vec{S} \left[\epsilon_{ijk} \partial_j \epsilon_{klm} B_l r_m + \epsilon_{ikj} \epsilon_{kml} B_m r_l \partial_j \right] \\ &= \vec{S} \left[\underbrace{\epsilon_{kij} \epsilon_{klm}}_{\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}} (B_l \underbrace{\partial_j r_m}_{\delta_{jm}} + r_m \underbrace{\partial_j B_l}_0 + B_l r_m \partial_j) + \underbrace{\epsilon_{kji} \epsilon_{kml}}_{\delta_{jm} \delta_{il} - \delta_{jl} \delta_{im}} B_m r_l \partial_j \right] \\ &= \vec{S} \left[(\delta_{il} \delta_{jm} - \delta_{im} \delta_{jl}) (B_l \delta_{jm} + B_l r_m \partial_j) + (\delta_{jm} \delta_{il} - \delta_{jl} \delta_{im}) (B_m r_l \partial_j) \right] \\ &= \vec{S} \left[B_i \underbrace{\delta_{jj}}_3 - \underbrace{B_j \delta_{ij}}_{B_i} + \underbrace{B_i r_j \partial_j}_3 - \underbrace{r_i B_j \partial_j}_{B_i} - \underbrace{B_i r_j \partial_j}_3 + \underbrace{r_i B_j \partial_j}_{B_i} \right] \\ &= 2 \vec{B} \vec{S} , \quad \text{mit } \vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \end{aligned} \quad (3.b)$$

Setzen wir nun die Ergebnisse aus [\(3.a\)](#) und [\(3.b\)](#) in [\(3.\)](#) ergibt sich der [3. Term](#) aus [\(5.49\)](#) zu:

$$\frac{e}{2mc} \left[(\vec{\sigma}\vec{p}) (\vec{\sigma}\vec{A}) + (\vec{\sigma}\vec{A}) (\vec{\sigma}\vec{p}) \right] = \frac{e}{2mc} \vec{B} (\vec{L} + 2\vec{S}) . \quad (3.)$$

Setzen wir nun noch (5.51) in (2.) und anschließend (1.), (2.) und (3.) noch in (5.49) ein, erhalten wir insgesamt die **Pauli-Gleichung**:

$$\epsilon\Phi_1 = \left[\frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} - \frac{e}{2mc} \vec{B} (\vec{L} + \underbrace{2}_{g_e} \vec{S}) + \frac{e^2}{8mc^2} (\vec{B} \times \vec{r})^2 \right] \Phi_1 . \quad (5.52)$$

Diese Gleichung beinhaltet nun den Term für die **kinetische Energie**, das Potential $-\frac{Ze^2}{r}$ und vor allem die **Kopplung von Bahndrehimpuls und Spin an das Magnetfeld**, wobei der gyromagnetische Faktor des Elektrons g_e mit 2 angenähert ist. Aus experimentellen Messungen und quantenfeldtheoretischen Korrekturen ergibt sich der Wert zu $g_e \approx 2.00232$.

Beachte: Würde man obige Entwicklung in analoger Form bis zur Ordnung $O((Z\alpha)^4)$ durchführen, erhielte man noch zusätzliche Terme, die den relativistischen Korrekturen aus Kapitel 2.3.2 entsprechen:

- Relativistische kinetische Energie,
- Darwin-Term und
- Spin-Bahn-Kopplung.

5.7 Physik Nobelpreis 2010: Graphen

Die Dirac-Glg. spielt auch eine Rolle in der Festkörperphysik, in **Graphen**, ein Material für dessen Entdeckung **Andre Geim** und **Konstantin Novoselov 2010** den Nobelpreises für Physik erhielten. Als Graphen bezeichnet man eine einzige Monolage Kohlenstoff im 2-dimensionalen (2D) Honigwabengitter, s. Fig. 5.3. Dies entspricht einer einzigen Lage Graphit, der normalen 3D Form von Kohlenstoff. Weitere verwandte Kohlenstoffstrukturen sind Fullerene (0D), für deren Herstellung Robert F. Curl, Harold W. Kroto und Richard E. Smalley den Chemie-Nobelpreis des Jahres 1996 erhalten haben, und 1D Kohlenstoff-Nanoröhren,

Lange Zeit ging man davon aus, dass eine einzelne Kristallschicht nicht existieren könne, da Landau und Peirls in theoretischen Rechnungen gezeigt hatten, dass diese Einzelschicht **thermodynamisch instabil** ist¹. Umso überraschender war es daher, dass Novoselov, Geim und Mitarbeiter 2004² eine 2D-Schicht Graphen experimentell fanden und charakterisieren konnten. Dabei war die Herstellung der Monolage das kleinere Problem. In jedem Bleistiftstrich befindet sich an einigen Stellen Graphen in zumindest wenigen Monolagen (Geim und Novoselov,

¹L. P. Landau, Phys. Z. Sowjetunion **11**, 26 (1937); R. E. Peirl, Ann I. H. Poincare **5**, 177 (1935)

²K.S. Kovolessov *et al.*, Science **306**, 6666 (2004)

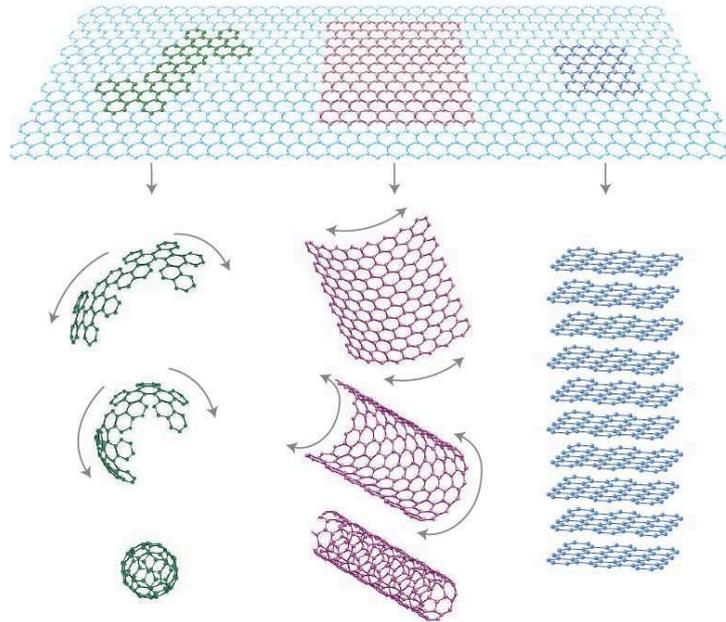


Abbildung 5.3: Oben: Graphen; Unten (von links nach rechts): Fullerene, Kohlenstoff-Nanoröhren und Graphit

aber auch bereits andere Wissenschaftler vor Ihnen, verwendeten einen Graphit-Kristall und eine Tape-Methode um dünnere Schichten zu erhalten). Das größere Problem ist es in diesen cm^2 großen Bereichen einzelne μm^2 große Monoschichten, also Graphen, zu identifizieren. Geim und Novoselov nutzten hierfür die Tatsache, dass die einzelne Graphen-Schicht optisch transparent ist, so dass man mit einem optischen Mikroskop zunächst Regionen vorselektieren konnte, bevor mit dem Rasterkraftmikroskop eine genauere Identifizierung erfolgte.

Warum ist Graphen interessant?

Zum einen verspricht man sich von Graphen zukünftige **Elektronik-Anwendungen**. Eine vielversprechende Eigenschaft ist die **hohe Mobilität** mit einer freien Weglänge $0.3\mu\text{m}$ bei 300K auch im dotierten Bereich (!). Da Graphen dünn und transparent ist, sind auch Plasma-Bildschirme und andere Anwendungen vorstellbar. Außerdem kann Graphen im Gegensatz zu Si oder GaAs bereits durch ein Elektrisches Feld nennenswert dotiert werden.

Neben diesen potentiellen, zukünftigen Anwendungen steht derzeit die **spannende, neue Physik** im Fokus, da die Niederenergie-Anregungen³ des Graphen-Festkörpers durch die **Dirac-Gleichung** beschrieben werden. Wir werden im folgenden kurz skizzieren, warum dies so ist.

Figur 5.4 stellt das Graphen-Honigwaben-Gitter dar. In der Nähe der Fermi-Energie, d.h. für die Anregungen bei niedrigen Energien, spielt nur ein Orbital, das

³d.h. Anregungen in der Nähe der Fermi-Energie

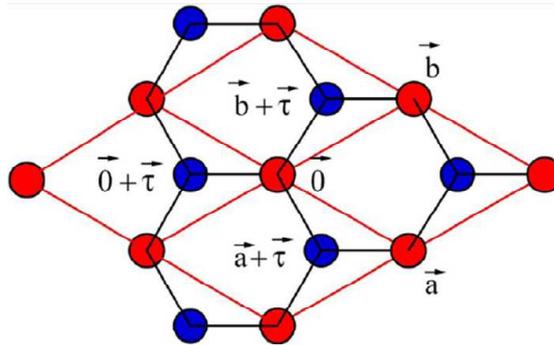


Abbildung 5.4: Das Honigwaben-Gitter von Graphen ist ein Hexagonales-Gitter mit Basis, d.h. wir haben zwei Atome in der Einheitszelle (rot und blau) die etwas versetzt sind und jeweils ein (rotes bzw. blaues) hexagonales Gitter bilden.

p_z -Orbital, eine Rolle. Die Bewegung der Elektronen auf dem Honigwaben-Gitter kann man sich so vorstellen, dass die Elektronen mit einer Amplitude t pro Zeiteinheit einen Gitterplatz (\vec{R} z.B. $\vec{0}$) verlassen und auf einen der drei benachbarten Gitterplätze hüpfen. Dies ist eine einfache, so-genannte “tight-binding” Beschreibung (s. Vorlesung Festkörperphysik II) und entspricht folgendem Hamiltonian (die Summe über \vec{R} erfasst dabei alle roten Gitterplätze, und der hermitesch konfigurierte Terme (h.c.) beschreibt das Hüpfen von blau nach rot):

$$H = -t \sum_{\vec{R}} (|\vec{R} + \vec{\tau}\rangle \langle \vec{R}| + |\vec{R} + \vec{b} + \vec{\tau}\rangle \langle \vec{R}| + |\vec{R} + \vec{a} + \vec{\tau}\rangle \langle \vec{R}| + h.c.). \quad (5.53)$$

Dieser Hamiltonian kann durch Fouriertransformation in den k -Raum diagonalisiert werden, d.h. wir führen Wellenfunktionen im k -Raum für die beiden Untergitter (A und B) ein

$$|\vec{k}A\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} |\vec{R}\rangle \quad (5.54)$$

$$|\vec{k}B\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} |\vec{R} + \vec{\tau}\rangle. \quad (5.55)$$

Die Fouriertransformation liefert dann⁴

$$H = \sum_{\vec{k}} \sum_{\mu=A,B} \sum_{\nu=A,B} |\vec{k}\mu\rangle h(\vec{k})_{\mu\nu} \langle \vec{k}\nu| \quad (5.56)$$

⁴s. z.B. die Vorlesung https://wiki.physics.udel.edu/phys824/Band_structure_of_graphene,_massless_Dirac_fermions_as_low-energy_quasiparticles,_Berry_phase,_and_all_that

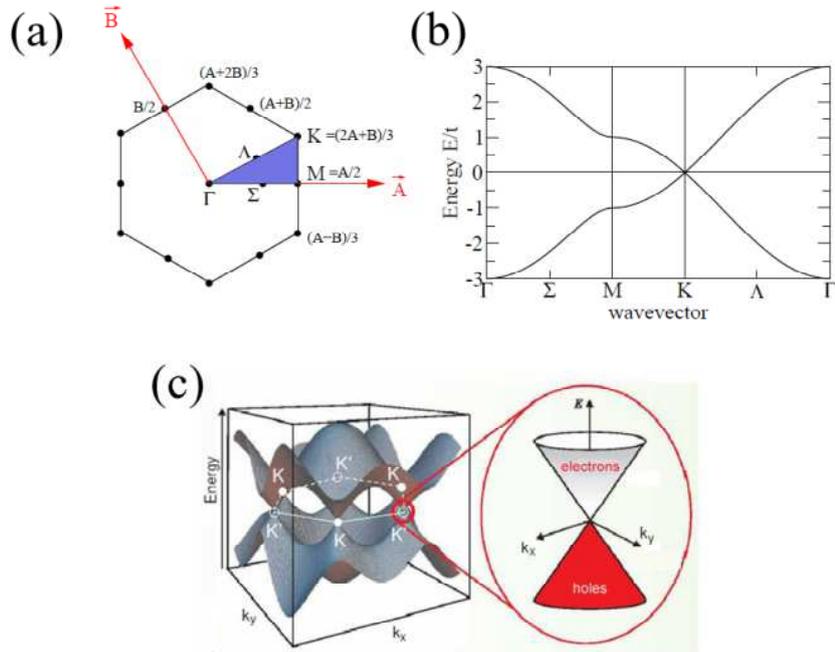


Abbildung 5.5: a) Die Brillouin-Zone des Hexagonalen-Gitters, d.h. alle unabhängigen k -Punkte; b) Energie-Eigenwerte entlang der in a) dargestellten Linie an k -Punkten; c) Energie-Eigenwerte für alle k -Punkte in der Ebene.

mit

$$h(\vec{k}) = \begin{pmatrix} 0 & h_{AB}(\vec{k}) \\ h_{AB}(\vec{k}) & 0 \end{pmatrix} \quad (5.57)$$

und $h_{AB}(\vec{k}) = -t(1 + e^{i\vec{a}\vec{k}} + e^{i\vec{b}\vec{k}})$. Dies liefert pro k -Punkt zwei Energie-Eigenwerte, die in Fig. 5.5 c) dargestellt sind. Die Fermi-Energie ist dabei Null, d.h. die Fermi-Energie (Fermi-Fläche) ist an den Punkte \vec{K} , \vec{K}' (jeweils drei gleiche, da 120 Grad Drehungen das hexagonale Gitter invariant lassen). In der Nähe der Punkte \vec{K} , \vec{K}' sieht man die Dirac-Kegel, d.h. eine Energie-Impuls-Beziehung $E = \Delta\sqrt{c_g^2 p^2}$ ($p = \hbar k$) wie in der Dirac-Glg. für masselose Fermionen, s. Fig. 5.5 c).

In der Nähe von \vec{K} , \vec{K}' (d.h. für die Differenzen $\delta k_{x/y} = k_{x/y} - K'_{x/y}$) können wir uns den Hamiltonian (5.57) noch einmal genauer anschauen. In linearer-Ordnung in $k_{x/y}$ erhält man:

$$h(\vec{k}) = -\frac{\sqrt{3}}{2}at\frac{1}{\hbar} \begin{pmatrix} 0 & \hbar(\delta k_x + i\delta k_y) \\ \hbar(\delta k_x - i\delta k_y) & 0 \end{pmatrix} = -\underbrace{\frac{\sqrt{3}}{2}at}_{c_g} \vec{\sigma} \vec{p}. \quad (5.58)$$

Hierbei ist der Impuls $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ auf die x-y-Ebene beschränkt. Diese Gleichung ist genau die 2D Dirac-Glg. masseloser Teilchen (Weyl-Glg., s. Übung). D.h. wir haben nicht nur die gleiche Energie-Impuls-Beziehung wie in der Dirac-Glg., bei kleinen Energien werden die Anregungen auch durch die gleiche Gleichung beschrieben. Insbesondere werden Teilchen oberhalb und Löcher unterhalb der Fermi-Energie entstehen durch die gleichen Linearkombinationen im Spinor-Raum beschrieben wie in der relativistischen Quantenmechanik. Allerdings ist im Fall von Graphen dieser Spinor nicht der relativistische, sondern ein **AB-Gitter-Pseudospin**. Man könnte vielleicht vermuten, dass weitere über das Nächst-Nachbar-Hüpfen hinausgehende Terme die Dirac-Kegel zerstören und wie in anderen Festkörpern zu anderen Energie-Impuls-Beziehungen führen. Dies ist aber nicht der Fall, die Kegel sind eine Konsequenz der Symmetrie des Honigwabengitters und bleiben auch bei genaueren Beschreibungen erhalten (s.a. 1. Übung Computational Materials Science WS 2010, wo Graphen in der lokalen Dichteannäherung berechnet wurde).

Was sind die Konsequenzen?

- Masselose Dirac-Fermionen haben **Chiralität** ± 1 (Eigenwerte zum Chiralitätsoperator: $\vec{\sigma}\vec{p}/|\vec{p}|$). D.h. der Spin (hier AB-Gitter-Pseudospin) zeigt immer entlang oder entgegengesetzt zum Impuls. Dies führte u.a. dazu, dass Geim und Novoselov einen besonderen Quanten-Hall-Effekt, den sogenannten Chiralen Quanten-Hall-Effekt messen konnten.
- Ebenfalls beobachtet wurde das **Kleinsche Paradoxon**, d.h. eine genügend hohe Potentialbarriere $V > mc^2$ (hier $m = 0!$) führt zur Vollständigen Transparenz für den Elektronentransport (s. Übung).
- Man erwartet, dass Quantenfeldtheoretische-Korrekturen (**QED-Effekte**) in Graphen sehr viel einfacher zu beobachten und sehr viel stärker ausgeprägt sind. Dies liegt daran, dass die "Lichtgeschwindigkeit" in Graphen sehr viel kleiner ist ($c_g = \sqrt{3}/2 at \approx c/300$), so dass die Feinstrukturkonstante $\alpha_g = e^2/hc_g \approx 1$. D.h. während in der normalen QED Korrekturen $\sim \alpha^n$ klein sind, erwartet man große Korrekturen in Graphen.

- Ein weiteres interessantes Phänomen ist, dass die **Leitfähigkeit** (nicht der Leitwert wie z.B. in einem Quantenpunkt!) quantisiert ist $4e^2/h\pi$ (Experiment) bzw. $4e^2/h$ (Theorie).
- noch viel mehr ist zu entdecken...

Mehr zu Graphen findet man in folgendem "Review"-Artike: A.K. Geim and K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, Nature Materials **6**, 183 (2007).

Kapitel 6

Symmetrien

Im folgenden Kapitel werden Symmetrieüberlegungen angestellt, die für komplizierte Rechnungen sehr nützlich sein können ("Symmetrien machen einem das Leben leichter").

Verschwindet für einen Symmetrieoperator G der Kommutator mit dem Hamiltonoperator H

$$[H, G] = 0,$$

so besitzen die beiden Operatoren ein gemeinsames System von Eigenfunktionen.¹ Die zum Operator G gehörige Größe ist somit eine Erhaltungsgröße.

Wir werden uns in der Folge also mit [Symmetrien](#), deren [Generatoren](#) und den entsprechenden [Erhaltungsgrößen](#) beschäftigen. Man findet u.a. zu folgenden kontinuierlichen Symmetrien die entsprechenden Erhaltungsgrößen:

¹Zur Erinnerung:

Ist $[H, G]=0$ und ψ_i Eigenfunktion (EF) zu H mit Eigenwert (EW) ϵ_i , so folgt

$$H(G\psi_i) \stackrel{[H,G]=0}{=} GH\psi_i \stackrel{\text{EF zu H}}{=} \epsilon_i(G\psi_i).$$

1. Fall: Eigenwert ϵ_i entartet, so folgt $G\psi_i \sim \psi$ da dies bis auf Vorfaktor die gleiche EF zu H sein muss. Also ist ψ_i EF von G .

2. Fall n -fach entarteter EW mit n EF $\{\psi_i\}$ zu $\epsilon_i \equiv \epsilon$: So folgt $G\psi_j$ ist ebenfalls EF von H mit EW ϵ also eine Linearkombination der ψ_i (!). Diagonalisieren der Matrix $\langle \psi_i | G | \psi_j \rangle$ mit unitärer Transformation U (d.h. $U^\dagger G U = G_{\text{diag}}$) liefert

$$\tilde{\psi}_i = \sum_j U_{ij} \psi_j.$$

Dies sind EF zu H mit EW ϵ und zu G mit EW $(G_{\text{diag}})_{ii}$. Da diese EF zu G auch EF zu H sind, lässt die Zeitentwicklung $e^{iHt/\hbar}$ den Erwartungswert $\langle G \rangle$ invariant.

- Translation \leftrightarrow Impuls
- Drehung \leftrightarrow Drehimpuls \vec{L} bzw. relativistisch $J \equiv \vec{S} + \vec{L}$
- Zeit-Translation \leftrightarrow Energie

Des Weiteren existieren folgende drei diskrete Symmetrieoperationen:

- Zeitumkehr \mathcal{T} : $t \leftrightarrow -t$
- Parität \mathcal{P} (Raumspiegelung): $\vec{r} \leftrightarrow -\vec{r}$
- Ladungskonjugation \mathcal{C} : $e \leftrightarrow -e$

Beachte:

- In der klassischen Mechanik und Elektrodynamik, aber auch noch in der Quantenmechanik (also jene Gebiete, die nur die Gravitation und die elektromagnetische Wechselwirkung beschreiben) sind alle Systeme symmetrisch bezüglich allen drei diskreten Transformationen. Es lässt also sowohl eine Zeitumkehr \mathcal{T} als auch eine Spiegelung \mathcal{P} genauso wie eine Ladungskonjugation \mathcal{C} physikalische Prozesse unverändert. Das System ist auch bezüglich jeder Kombination dieser Symmetrieoperationen symmetrisch.
- In der Quantenfeldtheorie entdeckt man, dass z.B. bei schwacher Wechselwirkung nur noch eine \mathcal{CPT} -Symmetrie existiert, was bedeutet, dass nur noch alle 3 diskreten Symmetrieoperationen in Serie eine Symmetrie darstellen.
- Eine solche \mathcal{CPT} -Transformation liefert den Übergang von Materie zu Antimaterie.

6.1 Diskrete Symmetrien der Dirac-Gleichung

Wir werden nun mit Parität, Zeitumkehr und Ladungskonjugation beginnen und die Symmetrie der Dirac-Gleichung unter solchen diskreten Symmetrieoperationen untersuchen bzw. wie die zugehörigen Operatoren \mathcal{P} , \mathcal{T} und \mathcal{C} aussehen müssen, damit die Invarianz der Dirac-Gleichung gewährleistet ist.

6.1.1 Parität \mathcal{P}

Wir untersuchen nun, das Verhalten der Dirac-Gleichung unter einer Paritätsoperation $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. Wir betrachten also die Transformation der Wellenfunktion:

$$\psi \rightarrow \psi' = \mathcal{P}\psi$$

Beachte: Die Diracgleichung impliziert, wie in Kapitel 5.3 schon vermerkt, neben der vierdimensionalen Raum-Zeit noch einen vierdimensionalen Spinorraum! Eine Paritätstransformation nimmt daher üblicherweise nicht nur eine Transformation im Ort-Zeit-Raum, sondern auch im Spinorraum vor. Offensichtlich wird eine solche Paritätstransformation im Ort-Zeit-Raum durch einen Operator $P^\nu{}_\mu$ beschreiben mit den Eigenschaften:

$$x'^\nu = P^\nu{}_\mu x^\mu \quad \text{mit} \quad P^\nu{}_\mu = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = (P^{-1})^\nu{}_\mu. \quad (6.1)$$

Die Paritätstransformation im Spinorraum werden wir zukünftig dann durch den Operator \mathbf{P} beschreiben.

In der nicht-relativistischen Quantenmechanik könnten wir für die Paritätstransformation \mathcal{P} schreiben:

$$\psi'(\vec{r}) = (\mathcal{P}\psi)(\vec{r}) = \psi(-\vec{r}).$$

Relativistisch führen wir die Spiegelung im Ortsraum und im Spinorraum separat durch. Die passive Spiegelung im Ortsraum erfolgt, wie wir in (6.25) im Zusammenhang mit der eigentlichen Drehung noch explizit sehen werden, durch die inverse Operation P^{-1} im Argument. Da jedoch die inverse Spiegelung gleich der Spiegelung ist, spielt das Argument bzgl. aktive/passive Operation hier noch keine Rolle. Wichtig ist hingegen die zusätzliche Paritätstransformation \mathbf{P} im Spinorraum, so dass sich für den Gesamt-Paritätsoperator ergibt:

$$\psi'(x^\nu) = (\mathcal{P}\psi)(x^\nu) = \mathbf{P}\psi\left(\underbrace{(P^{-1})^\nu{}_\mu}_{P^\nu{}_\mu} x^\mu\right). \quad (6.2)$$

Unser Ziel ist es nun, den **Paritätsoperator im Spinorraum \mathbf{P}** zu identifizieren. Dies tun wir, indem wir die Invarianz der Dirac-Gleichung unter der gesamten Paritätstransformation \mathcal{P} fordern. Daraus ersehen wir dann, wie sich der Spinorraum verändern muss.

Fordern wir, dass der Kommutator von \mathcal{P} mit der Dirac-Glg. verschwindet, so ergibt sich

$$\mathcal{P} (i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu - mc) = \mathbf{P} (i\hbar[\gamma^0(\partial_0) + \gamma^i(-\partial_i)] - mc) \underbrace{\mathcal{P}}_{x^\mu\text{Trafo}} \quad (6.3)$$

$$\stackrel{!}{=} (i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu - mc) \mathcal{P} \quad (6.4)$$

Was äquivalent dazu ist, dass mit $\psi(x^\nu)$ auch $\psi'(x^\nu) = \mathcal{P}\psi(x^\nu)$ die Dirac-Glg. löst.

Damit Glg. (6.4) erfüllt ist, muss gelten:

$$\mathbf{P}\gamma^0\mathbf{P}^{-1} = \gamma^0, \quad (6.5)$$

$$\mathbf{P}\gamma^i\mathbf{P}^{-1} = -\gamma^i. \quad (6.6)$$

Diese Eigenschaften (6.5) und (6.6) stimmen (wie leicht nachzurechnen ist) genau für folgende Definition des **Paritätsoperators im Spinorraum \mathbf{P}** :

$$\mathbf{P} = \gamma^0 = \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \mathbf{P}^{-1}. \quad (6.7)$$

Explizit sieht die gesamte **Paritätstransformation \mathcal{P}** für einen Viererspinor $\psi(ct, \vec{r})$ also folgendermaßen aus:

$$\psi'(ct, \vec{r}) = (\mathcal{P}\psi)(ct, \vec{r}) = \gamma^0\psi(ct, -\vec{r}) = \begin{pmatrix} \psi_1(ct, -\vec{r}) \\ \psi_2(ct, -\vec{r}) \\ -\psi_3(ct, -\vec{r}) \\ -\psi_4(ct, -\vec{r}) \end{pmatrix}. \quad (6.8)$$

Beachte:

- Zweimalige Anwendung von \mathcal{P} muss wieder auf die ursprüngliche Wellenfunktion führen, weshalb gilt:

$$\mathcal{P}^2 = \mathbb{1}.$$

Daraus folgt, dass die Eigenwerte von \mathcal{P} ± 1 sein müssen. Teilchen besitzen per definitionem den Eigenwert $+1$ (gerade Parität), Löcher den Eigenwert -1 (ungerade Parität) bezüglich des Paritätsoperators.

- Die Paritätstransformation aus (6.8) ist aber nur bis auf einen Phasenfaktor $e^{i\phi}$ bestimmt. Man könnte z.B. den Phasenfaktor $e^{i\pi} = -1$ wählen, dann wären die Paritäten für Teilchen und Loch vertauscht (ungerade Parität für Teilchen, gerade Parität für Löcher).

6.1.2 Zeitumkehr \mathcal{T}

Um zu sehen, wie sich eine Zeitumkehr auf die Wellenfunktion auswirkt, betrachten wir zunächst den nicht-relativistischen Fall der Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = H\psi(\vec{r}, t),$$

welche durch komplexe Konjugation übergeht in

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\vec{r}, t) = H^* \psi^*(\vec{r}, t). \quad (6.9)$$

Da ohne elektromagnetisches Feld $H^* = H$ gilt, erhalten wir durch Zeitumkehr $t \rightarrow -t$ aus (6.9)

$$\begin{aligned} -i\hbar \frac{\partial}{\partial(-t)} \psi^*(\vec{r}, -t) &= H\psi^*(\vec{r}, -t) \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(\vec{r}, -t) &= H\psi^*(\vec{r}, -t) \end{aligned} \quad (6.10)$$

Dies bedeutet, dass $\psi^*(\vec{r}, -t)$ dieselbe Schrödingergleichung löst wie $\psi(\vec{r}, t)$. Übertragen auf die Dirac-Gleichung, findet die Transformation im Ort-Zeit-Raum $(ct, \vec{r}) \rightarrow (-ct, \vec{r})$ über den Tensor $T^\nu{}_\mu$ mit

$$x^\nu \rightarrow x'^\nu = T^\nu{}_\mu x^\mu, \quad T^\nu{}_\mu = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

statt, wobei noch die komplexe Konjugation der Wellenfunktion hinzukommt. Beschreiben wir die Zeitumkehrtransformation im Spinorraum wieder durch einen Operator \mathbf{T} , so können wir in Analogie zu (6.10) und (6.2) die gesamte Zeitumkehrtransformation \mathcal{T} wieder schreiben als:

$$\psi'(x^\nu) = (\mathcal{T}\psi)(x^\nu) = \mathbf{T}\psi^*\left(\underbrace{(T^{-1})^\nu{}_\mu}_{T^\nu{}_\mu} x^\mu\right) = \mathbf{T}\psi^*(-ct, \vec{r}). \quad (6.11)$$

Invarianz unter Zeitumkehr bedeutet nun wieder (analog zu Kapitel 6.1.1), das Verschwinden des Kommutators von \mathcal{T} mit der Dirac-Glg. d.h.

$$\mathcal{T} (i\hbar\gamma^\mu \partial_\mu - mc) = \mathbf{T} (i\hbar[\gamma^0(-\partial_0) + (\gamma^i)^*(\partial_i)] - mc) \underbrace{\mathcal{T}}_{x^\mu \text{ Trafo}} \quad (6.12)$$

$$\stackrel{!}{=} (i\hbar\gamma^\mu \partial_\mu - mc) \mathcal{T} \quad (6.13)$$

Wenn man Zeitumkehrinvarianz für die Diracgleichung fordert, folgen die notwendige Eigenschaften für \mathbf{T} :

$$\mathbf{T}(\gamma^0)^*\mathbf{T}^{-1} = \gamma^0 , \quad (6.14)$$

$$\mathbf{T}(\gamma^i)^*\mathbf{T}^{-1} = -\gamma^i . \quad (6.15)$$

Diese Eigenschaften (6.14) und (6.15) können laut den Definitionen der Gamma-Matrizen (5.43) wegen

$$\gamma^0\gamma^0\gamma^0 = \beta^2\beta = \mathbb{1}\beta = \beta = \gamma^0 \quad \text{mit (5.30)} ,$$

$$\gamma^0\gamma^i\gamma^0 = \beta^2\alpha_i\beta = \mathbb{1}\alpha_i\beta = -\beta\alpha_i = -\gamma^i \quad \text{mit (5.29)}$$

auch geschrieben werden als

$$\mathbf{T}^{-1}(\gamma^\mu)^*\mathbf{T} = \gamma^0\gamma^\mu\gamma^0 \quad (6.16)$$

Diese Eigenschaft (6.16) ist, wie man leicht nachrechnen kann, genau erfüllt für die Standard-Repräsentation des **Zeitumkehroperators im Spinorraum \mathbf{T}**

$$\boxed{\mathbf{T} = i\gamma^1\gamma^3 .} \quad (6.17)$$

Explizit sieht die gesamte **Zeitumkehrtransformation \mathcal{T}** für einen Viererspinor $\psi(ct, \vec{r})$ folgendermaßen aus:

$$\boxed{\psi'(ct, \vec{r}) = (\mathcal{T}\psi)(ct, \vec{r}) = i\gamma^1\gamma^3\psi^*(-ct, \vec{r}) .} \quad (6.18)$$

6.1.3 Ladungskonjugation \mathcal{C}

Eine solche Ladungskonjugation ändert per definitionem das Vorzeichen der Ladung. Dies ist äquivalent zu einer Vorzeichenänderung des elektromagnetischen Feldes, d.h. statt $e \rightarrow -e$ können wir auch die Felder wie folgt ändern:

$$\mathcal{C}\vec{E}\mathcal{C}^{-1} = -\vec{E} \quad (6.19)$$

$$\mathcal{C}\vec{B}\mathcal{C}^{-1} = -\vec{B} \quad (6.20)$$

Analoge Überlegungen wie in Kapitel 6.1.1 und 6.1.2 führen (ohne Beweis) für die **gesamte Ladungskonjugation \mathcal{C}** auf folgende Transformation:

$$\boxed{\psi'(ct, \vec{r}) = (\mathcal{C}\psi)(ct, \vec{r}) = i\gamma^2\psi^*(ct, \vec{r}) .} \quad (6.21)$$

Die **Ladungskonjugation im Spinorraum \mathbf{C}** ist somit definiert als

$$\boxed{\mathbf{C} = i\gamma^2 .} \quad (6.22)$$

Beachte: Wie bereits erwähnt, gilt im Allgemeinen laut Quantenfeldtheorie nur eine CPT -Invarianz. Für die Diracgleichung haben wir die einzelnen Invarianzen nachgewiesen. Dabei stellte sich heraus, dass die Dirac-Glg. ohne eine zusätzliche Transformation im Spinorraum nicht invariant ist. Nur die zusammengesetzte Operation im Ort-Zeit- *und* Spinorraum ist eine Erhaltungsgröße. Aufgrund Ihrer Transformationseigenschaften im Ort-Zeit-Raum nennen wir die gemeinsame Operation Parität, Zeitumkehr bzw. Ladungskonjugation.

Alle drei Transformation zusammen ergeben

$$(CPT)\psi(ct, \vec{r}) = (i)^2 \gamma^2 \gamma^0 \gamma^1 \gamma^3 \psi(-ct, -\vec{r})$$

Diese CPT gilt auch über die Dirac-Gleichung hinaus, z.B. für die schwache Wechselwirkung, die die Parität alleine nicht erhält.

6.2 Kontinuierliche Symmetrien

6.2.1 Zeit- und Raumtranslationen

Wenden wir uns nun den kontinuierlichen Symmetrien zu. Wir betrachten einen Operator $G_{\vec{\xi}, \tau}$, der eine räumliche Translation um den Vektor $\vec{\xi}$ und eine zeitliche Translation um τ darstellt:

$$G_{\vec{\xi}, \tau} : (\vec{r}, t) \longrightarrow (\vec{r} + \vec{\xi}, t + \tau)$$

Man sieht, dass jede Wechselwirkung $U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$, welche nur von der Ortsdifferenz $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$ zweier Positionen abhängt, unter solchen Transformationen $G_{\vec{\xi}, \tau}$ unverändert bleibt. Dies ist der Fall für alle Zweikörperprobleme (auch die Coulombwechselwirkung ist so ein Zweikörperproblem). Somit wird jedes System, das durch ein solches Potential $U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ beschrieben werden kann, unter Raum- und Zeittranslationen invariant sein.

6.2.2 Galilei- bzw. Lorentz-Transformation

Auch eine Galilei-Transformation in ein mit der konstanten Geschwindigkeit \vec{v} gegenüber dem Ruhesystem S bewegtes Bezugssystem S' lässt sich durch solch einen Symmetrieoperator

$$G_{\vec{v}} : (\vec{r}, t) \longrightarrow (\vec{r} + \vec{v}t, t)$$

beschreiben. Analog kann auch ein Operator eine Lorentztransformation beschreiben:

$$G_v : (x, y, z, t) \longrightarrow \left(\gamma(x - vt), y, z, \gamma\left(t - \frac{v}{c^2}x\right) \right) \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}},$$

wobei die x -Richtung parallel zu \vec{v} gewählt wurde.

Beachte: Eine Lorentztransformation wird natürlich in der Relativitätstheorie sinnvoller Weise im Minkowski-Raum in Viererschreibweise durch den Operator L^ν_μ (siehe Kapitel 5.1) beschrieben mit der Transformationsgleichung (5.6).

6.2.3 Rotationen

Zur Beschreibung von Rotationen definiert man den Operator G_D :

$$G_D : (\vec{r}, t) \longrightarrow (D\vec{r}, t),$$

wobei D die orthogonale Drehmatrix mit $D^{-1} = D^T$ und $\det D = 1$ darstellt. Weiters ist zu sagen, dass eine solche Drehung um einen beliebigen Winkel Θ nur in einem kontinuierlichen Medium bzw. in einem kugelsymmetrischen Potential das System invariant lässt. In kristallinen Festkörpern mit einem Atomgitter ist nicht mehr jede Richtung gleichberechtigt. Es lassen dann nur diskrete Drehungen das System unverändert. Z.B. sind in einem kubischen Gitter nur diskrete Drehungen um z.B. 90° zulässig (Insgesamt gibt es dann 48 zulässige Rotationen im kubischen Gitter).

Weiters unterscheidet man aktive und passive Translation/Drehung:

- aktiv: Dies entspricht einer Translation/Drehung des Objektes im fixen Koordinatensystem.

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = D\vec{r}$$

- passiv: Hier wird das Objekt fix belassen und das Koordinatensystem gedreht/translatiert.

$$\vec{r} = \vec{r}' \rightarrow D^{-1}\vec{r}'$$

Beachte: Bis auf die Drehrichtung ist dies die gleiche Beschreibung.

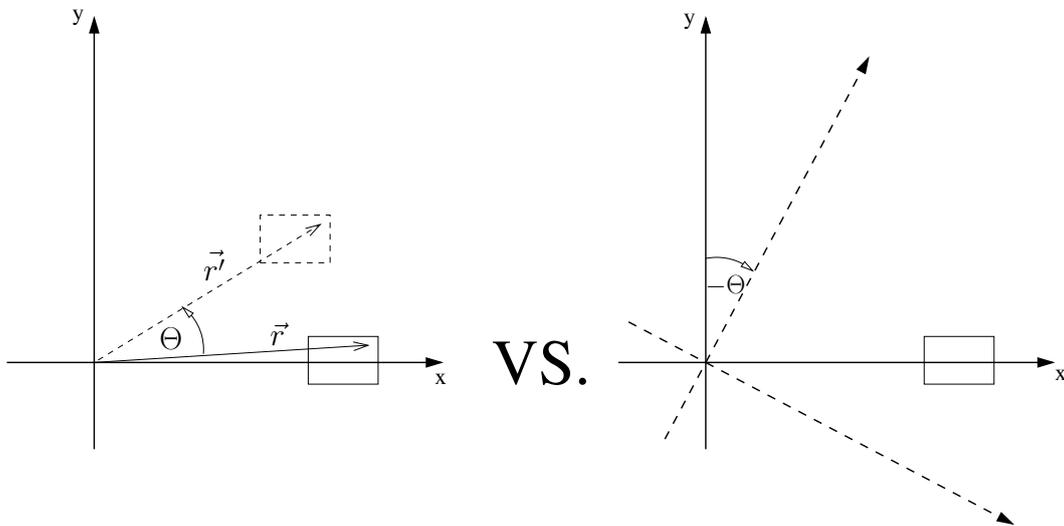


Abbildung 6.1: aktive vs. passive Drehung

Beispiele

Wir beschreiben z.B. eine aktive Drehung der Position \vec{r} um den Winkel Θ zur neuen Position \vec{r}' über die Drehmatrix $D(\Theta)$ durch die Transformation

$$\vec{r}' = D\vec{r},$$

was explizit für eine Drehung um die z-Achse um den Winkel Θ wie folgt aussieht:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \Theta & -\sin \Theta & 0 \\ \sin \Theta & \cos \Theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Betrachten wir eine Wellenfunktion $\psi(\vec{r})$ im Ortsraum, so ist es unmittelbar einleuchtend, dass eine aktive und passive Drehung zugleich, den Wert der Wellenfunktion unverändert lassen muss (Dreht man zuerst das Objekt um Θ und danach das Koordinatensystem ebenfalls um Θ , so ist logischerweise die Ausgangssituation wiederhergestellt). Betrachtet man also die selbe Wellenfunktion im passiv gedrehten Koordinatensystem ($\psi \rightarrow \psi'$) an der aktiv gedrehten Position \vec{r}' , so erhalten wir die wichtige Identität:

$$\psi'(\vec{r}') = \psi(\vec{r}). \quad (6.23)$$

Eine passive Drehung des Systems an der Position \vec{r} entspricht einer aktiven Drehung der Position \vec{r} in die Gegenrichtung $-\Theta$. Eine solche wird durch die inverse Drehmatrix D^{-1} beschrieben:

$$\psi'(\vec{r}) = \psi(D^{-1}\vec{r}) \quad (6.24)$$

Beachte: Schreibt man statt \vec{r} wieder \vec{r}' erhält man wegen der Transformation $\vec{r} = D^{-1}\vec{r}'$ wieder die Identität aus (6.23)

Gleichung (6.24) kann man mit $\vec{r}' = \vec{r}$ und mit der Anwendung des Operators G_D auf die Wellenfunktion schreiben als:

$$\boxed{\psi'(\vec{r}) = (G_D\psi)(\vec{r}) = \psi(D^{-1}\vec{r}) ,} \quad (6.25)$$

beziehungsweise für eine Translation:

$$\boxed{\psi'(\vec{r}) = (G_{\vec{\xi}}\psi)(\vec{r}) = \psi(\vec{r} - \vec{\xi}) .} \quad (6.26)$$

Im Folgenden wollen wir nun zeigen, dass man einen Drehoperator G_D als **Funktion des Drehimpulsoperators \vec{L}** schreiben kann. Führen wir zunächst explizit eine Drehung um die z-Achse laut Gleichung (6.25) durch, so erhalten wir durch Einsetzen mit

$$D^{-1} = D^T = \begin{pmatrix} \cos \Theta & \sin \Theta & 0 \\ -\sin \Theta & \cos \Theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = D(-\Theta) :$$

$$(G_D\psi)(\vec{r}) = \psi(D^{-1}\vec{r}) = \psi(x \cos \Theta + y \sin \Theta, -x \sin \Theta + y \cos \Theta, z) . \quad (6.27)$$

Für kontinuierliche Transformationen können wir infinitesimale Drehungen betrachten mit

$$\Theta \rightarrow \eta \ll 1 \Rightarrow \cos \eta \rightarrow 1, \sin \eta \rightarrow \eta ,$$

wodurch sich (6.27) mit anschließender Taylorentwicklung vereinfacht zu:

$$\begin{aligned} (G_D\psi)(\vec{r}) &\stackrel{\eta \ll 1}{\approx} \psi(x + y\eta, -x\eta + y, z) \\ &= \psi(x, y, z) + y\eta \frac{\partial \psi}{\partial x}(x, y, z) - x\eta \frac{\partial \psi}{\partial y} + \cancel{O(\eta^2)} \\ &\approx \underbrace{\left[1 + \eta \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) \right]}_{G_D} \psi(x, y, z) . \end{aligned}$$

Insgesamt erhalten wir also für den Operator G_D den Ausdruck:

$$G_D(\eta) = \left[1 + \eta \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) \right] . \quad (6.28)$$

Mit der Definition des Drehimpulses

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \vec{r} \times \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$$

ergibt sich für dessen z-Komponente:

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

was durch Einsetzen in (6.28) folgenden Ausdruck für G_D liefert:

$$G_D = \left[1 - \frac{i}{\hbar} \eta L_z \right]. \quad (6.29)$$

Diese Gleichung (6.29) lässt sich auf beliebige Drehachsen, welche durch ihren Einheitsvektor \vec{e}_D beschrieben werden, verallgemeinern auf:

$$G_D = \left[1 - \frac{i}{\hbar} \eta \left(\vec{e}_D \cdot \vec{L} \right) \right]. \quad (6.30)$$

Wir stellen also abschließend fest, dass der Drehimpulsoperator der Generator einer infinitesimal kleinen Drehung ist. Wir können solche infinitesimale Drehungen $\eta = \frac{\Phi}{n}$ im Grenzwert $n \rightarrow \infty$ als Stückelung einer endlichen Drehung um den Winkel Φ in unendlich viele Teile betrachten. Um also diese endliche Drehung zu beschreiben, muss der Drehoperator aus (6.30) n mal angewandt werden und wir erhalten für den Drehoperator der endlichen Drehung um den Winkel Φ :

$$G_D(\Phi) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(G_D(\eta = \frac{\Phi}{n}) \right)^n = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{i}{\hbar} \frac{\Phi}{n} \vec{e}_D \cdot \vec{L} \right)^n \quad (6.31)$$

Das Ergebnis aus (6.31) liefert mit dem bekannten Grenzwert $\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{x}{n} \right)^n = e^{-x}$ folgenden Ausdruck für den **Drehoperator G_D der endlichen Drehung um den Winkel Φ** :

$$\boxed{G_D = e^{-\frac{i}{\hbar} \Phi \vec{e}_D \cdot \vec{L}}}. \quad (6.32)$$

Obige Überlegungen bezogen sich auf die nicht-relativistische Quantenmechanik. In der relativistischen Quantenmechanik muss man noch einen entsprechenden Operator im Spinor-Raum ergänzen bzw. in Glg. (6.32) \vec{L} durch $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ mit

$$S = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \sigma \end{pmatrix} \quad (6.33)$$

mit Pauli-Matrizen σ ersetzen. J nicht L ist die Erhaltungsgröße.

Ein analoges Ergebnis erhält man auch für den **Operator $G_{\vec{\xi}}$** , welcher eine **räumliche Translation um den Vektor $\vec{\xi}$** beschreibt:

$$\boxed{G_{\vec{\xi}} = e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{P} \cdot \vec{\xi}}}. \quad (6.34)$$

6.2.4 Lorentz-Invarianz

Wir wollen in diesem Kapitel die Invarianz der Diracgleichung bezüglich Lorentz-Transformationen kurz ansprechen. Wir kennen bereits die Lorentz-Transformation im Ort-Zeit-Raum:

$$x^\nu \rightarrow x'^\nu = L^\nu{}_\mu x^\mu . \quad (6.35)$$

Wir wollen nun noch die **Lorentztransformation im Spinorraum \mathbf{L}** miteinbeziehen. Die gesamte Lorentztransformation \mathcal{L} sieht also folgendermaßen aus:

$$\psi(x^\nu) \rightarrow \psi'(x^\nu) = (\mathcal{L}\psi)(x^\nu) = \mathbf{L}\psi\left(\left(L^{-1}\right)^\nu{}_\mu x^\mu\right) . \quad (6.36)$$

Analoge Überlegungen wie in den vorgehenden Kapiteln führen (ohne Beweis) auf folgende Form der **Lorentztransformation im Spinorraum \mathbf{L}** :

$$\boxed{\mathbf{L} = e^{-\frac{i}{2}\lambda\vec{e}_k\sigma^{0k}} ,} \quad (6.37)$$

wobei λ aus der Geschwindigkeit v über folgende Definition folgt:

$$\begin{aligned} \cosh \lambda = \gamma \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{v}{c}, \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \\ \Rightarrow \sinh \lambda = \beta\gamma \quad \text{wegen} \quad \cosh^2(\lambda) - \sinh^2(\lambda) = 1 . \end{aligned}$$

Damit können wir die Lorentz-Transformation z.B. für einen Geschwindigkeits-Boost in x-Richtung laut (5.11) beschreiben durch

$$x'^\nu = L^\nu{}_\mu x^\mu = \begin{pmatrix} \cosh \lambda & -\sinh \lambda & 0 & 0 \\ -\sinh \lambda & \cosh \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} ct \\ x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Weiters beschreibt der Einheitsvektor

$$\vec{e}_k = \frac{\vec{v}}{v}$$

die Richtung des Geschwindigkeits-Boosts und σ^{0k} ist gegeben durch

$$\sigma^{0k} = i\alpha_k .$$

6.3 Eichinvarianz

Aus der Elektrodynamik definiert man das elektromagnetische Feld in Viererschreibweise durch den Feldstärketensor $F_{\mu\nu}$, der über das Viererpotential $A_\nu = (\Phi, -\vec{A})$ definiert ist durch:

$$F_{\mu\nu} = \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu, \quad (6.38)$$

was dann explizit lautet:

$$F_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{E_x}{c} & -\frac{E_y}{c} & -\frac{E_z}{c} \\ \frac{E_x}{c} & 0 & -B_z & B_y \\ \frac{E_y}{c} & B_z & 0 & -B_x \\ \frac{E_z}{c} & -B_y & B_x & 0 \end{pmatrix}.$$

Eicht man nun das Viererpotential A_μ durch den negativen Gradienten eines zweimal stetig differenzierbaren Eichpotentials Λ um

$$G_\Lambda : A_\mu \rightarrow A'_\mu = A_\mu - \partial_\mu \Lambda, \quad (6.39)$$

so lässt dies den Feldstärketensor $F_{\mu\nu}$ laut der Definition (6.38) und somit auch die elektromagnetischen Felder \vec{E} und \vec{B} unverändert:

$$\begin{aligned} F'_{\mu\nu} &= \partial_\mu A'_\nu - \partial_\nu A'_\mu = \partial_\mu (A_\nu - \partial_\nu \Lambda) - \partial_\nu (A_\mu - \partial_\mu \Lambda) \\ &= \partial_\mu A_\nu - \partial_\nu A_\mu - \cancel{\partial_\mu \partial_\nu \Lambda} + \cancel{\partial_\nu \partial_\mu \Lambda} = F_{\mu\nu}. \end{aligned}$$

Die Bewegungsgleichungen müssen daher invariant bezüglich einer solchen Eichtransformation sein.

In der Quantenmechanik reicht eine bloße Umeichung des Viererpotentials laut (6.39) nicht aus, um eine Invarianz der Dirac-Gleichung zu garantieren. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten $|\psi'|^2 = |\psi|^2$ sowie physikalische Observablen sollten sich jedoch nicht ändern. Es scheint daher sinnvoll, eine reine Phase, welche vom Eichpotential Λ abhängt, einzufügen:

$$\boxed{\tilde{G}_\Lambda : \psi \rightarrow \psi' = e^{i\frac{e}{\hbar c}\Lambda}\psi.} \quad (6.40)$$

Wir haben nun noch die Invarianz der Dirac-Gleichung unter Eichtransformationen zu zeigen. Ausgehend von der kovarianten Form der Lorentz-invarianten Dirac-Gleichung (5.44), führen wir die Eichtransformation $A^\mu \rightarrow A'^\mu$ laut (6.39) und die Transformation für die Wellenfunktion gemäß (6.40) durch und multiplizieren von links mit dem Phasenfaktor $e^{-i\frac{e}{\hbar c}\Lambda}$:

$$\begin{aligned} &e^{-i\frac{e}{\hbar c}\Lambda} \left[\gamma^\mu \left(i\hbar \partial_\mu - \frac{e}{c} A'_\mu \right) - mc \right] \psi' = 0 \\ \Rightarrow &e^{-i\frac{e}{\hbar c}\Lambda} \left[\gamma^\mu \left(i\hbar \partial_\mu - \frac{e}{c} (A_\mu - \partial_\mu \Lambda) \right) - mc \right] e^{i\frac{e}{\hbar c}\Lambda} \psi = 0. \end{aligned} \quad (6.41)$$

Lässt man nun den verallgemeinerten Gradienten ∂_μ wirken, erhält man nach Anwenden der Produktregel und Zusammenfassen:

$$\underbrace{e^{-i\frac{e}{\hbar c}\Lambda} e^{i\frac{e}{\hbar c}\Lambda}}_1 \left[\gamma^\mu \left(i\hbar\partial_\mu - \frac{e}{c}A_\mu + \cancel{\frac{e}{c}\partial_\mu\Lambda} + i\hbar\cancel{\frac{ie}{\hbar c}\partial_\mu\Lambda} \right) - mc \right] \psi = 0$$

$$\Rightarrow \left[\gamma^\mu \left(i\hbar\partial_\mu - \frac{e}{c}A_\mu \right) - mc \right] \psi = 0$$

Hieraus sehen wir, dass - sofern ψ die Dirac-Gleichung löst - ψ' aus (6.40) die eichtransformierte Dirac-Gleichung löst. Oder etwas philosophischer, dass sich eine Welt mit Feldern A_μ genauso verhält (beschrieben durch $|\psi^2|$) wie eine Welt mit eichtransformierten Feldern A'_μ (beschrieben durch $|\psi'^2|$). Somit haben wir die **Eichinvarianz der Dirac-Gleichung** gezeigt. Alternativ hätten wir -wie in den vorangehenden Unterkapiteln- mit praktisch der gleichen Rechnung auch zeigen können, dass $[H_D, \mathcal{G}_\Lambda] = 0$, wobei sich der Gesamt-Operator für die Eichtransformation zusammensetzt aus $\mathcal{G}_\Lambda = \tilde{G}_\Lambda G_\Lambda^{-1}$.

6.3.1 Aharonov-Bohm-Effekt

Wir betrachten einen Ring, in dessen Inneren ein Magnetfeld \vec{B} herrscht. Im Ring selbst, verschwindet es jedoch: $\vec{B} = 0$. Schickt man nun Elektronenstrahlen (Ströme) an den verschiedenen Seiten des Loches vorbei, ergeben sich Interferenzerscheinungen zwischen diesen. Klassisch sollten diese jedoch unabhängig

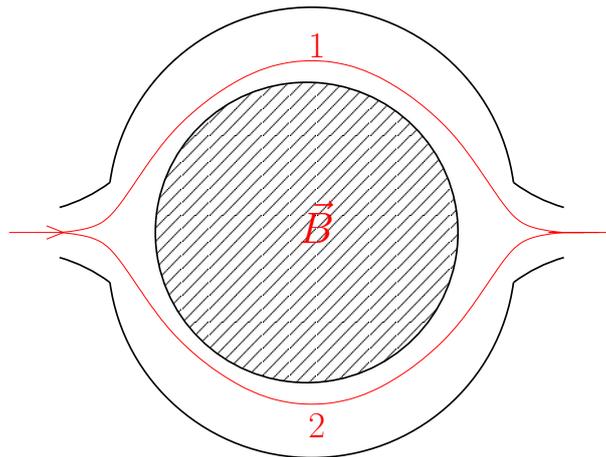


Abbildung 6.2: Aharonov-Bohm-Ring

davon sein, ob das Magnetfeld, welches das Loch des Ringes durchdringt, an-

oder ausgeschaltet ist. In der Realität ist jedoch eine solche Abhängigkeit der Interferenzmuster sehr wohl zu beobachten. Der Grund dafür ist, dass die Phasen der Wellenfunktion vom Vektorpotential \vec{A} abhängen, welches im Ring im Gegensatz zum Magnetfeld nicht notwendigerweise verschwindet. Die Eichpotentiale Λ_1 und Λ_2 ergeben sich durch das Linienintegral des Vektorpotentials entlang der unterschiedlichen Wege durch den Ring:

$$\Lambda_1 = \int_1 \vec{A} d\vec{s},$$

$$\Lambda_2 = \int_2 \vec{A} d\vec{s}.$$

Diese Eichpotentiale sind laut (6.40) ausschlaggebend für den Phasenfaktor, der durch die Eichung des Vektorpotentials \vec{A} zur Wellenfunktion hinzukommt. Wie wir später (Kapitel 8.5) sehen werden, hängt die Phasendifferenz entscheidend vom magnetischen Fluss $\Phi = \vec{B} \cdot \vec{A}$ durch den Ring ab (wobei \vec{A} hier den Normalvektor auf die Fläche darstellt):

$$\frac{e}{\hbar c} (\Lambda_1 - \Lambda_2) = \frac{e}{\hbar c} \Phi .$$

Der magnetische Fluss Φ ist daher entscheidend für die Interferenzerscheinungen zwischen den Elektronenstrahlen. Dieser quantenmechanische Effekt heißt Aharonov-Bohm-Effekt.

Kapitel 7

Vielteilchensysteme - Quantentheorie identischer Teilchen

In diesem Kapitel werden wir uns mit den Eigenschaften von quantenmechanischen Vielteilchensystemen beschäftigen. Dabei werden wir zunächst Operatoren wie den [Symmetrisierungsoperator \$\mathcal{S}\$](#) und den [Antisymmetrisierungsoperator \$\mathcal{A}\$](#) kennenlernen, welche die das System beschreibende Gesamtwellenfunktion Ψ auf Teilräume abbilden. Dies bietet einen formalen Zugang zum Begriff der [Bosonen](#) und [Fermionen](#).

Im Anschluss daran, werden wir die [Hartree-](#) sowie [Hartree-Fock-Approximation](#) zur Beschreibung von Vielteilchensystemen diskutieren. Der [Besetzungszahlformalismus](#), welcher in der Folge eingeführt wird, stellt ein elegantes Werkzeug zur Beschreibung von Vielteilchensystemen dar. In diesem Zusammenhang werden wir dann auch die [zweite Quantisierung](#) besprechen und anhand des [H₂-Moleküls](#) erlernen diese anzuwenden.

Motivation

Als Einstiegspunkt für unsere Betrachtung der Vielteilchensysteme möchten wir ein klassisches System von zwei identischen Teilchen betrachten. Die Trajektorien der beiden Teilchen sind in [Abbildung 7.1](#) dargestellt.

Beachte: Die Newtonschen Bewegungsgleichungen sind invariant unter der Vertauschung der beiden Teilchen.

Obwohl die Teilchen identisch sind, kann man sie aufgrund der Anfangsbedingungen unterscheiden, indem man die Trajektorien zurückverfolgt. Diese Möglichkeit haben wir für quantenmechanische Teilchen nicht. Aus diesem Grund suchen wir

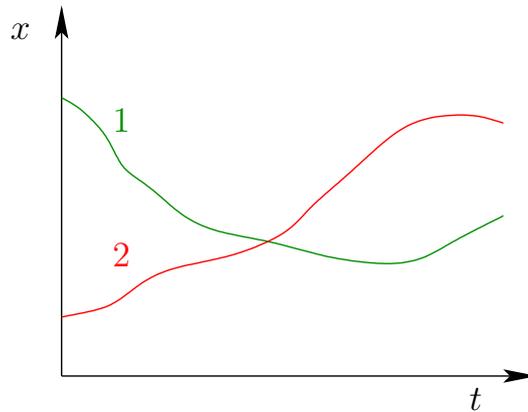


Abbildung 7.1: Zeit - Ort Diagramm zweier identischer Teilchen in einer Dimension.

nun nach Methoden um Systeme von identischen Teilchen quantenmechanisch zu beschreiben.

7.1 Bosonen und Fermionen

Da die Beschreibung eines quantenmechanischen Vielteilchensystems im nichtrelativistischen Fall mit Hilfe der Schrödingergleichung erfolgt, überlegen wir uns zunächst wie ein Hamiltonoperator eines derartigen Systems aussehen muss.

Dieser enthält neben den kinetischen und potentiellen Energien der N Teilchen auch noch deren gegenseitige Wechselwirkung $U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$, welche zum Beispiel für den Fall von Elektronen durch die gegenseitige Coulombabstoßung gegeben ist:

$$H = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_i V(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) . \quad (7.1)$$

Der so definierte Hamiltonoperator ist invariant unter der Vertauschung zweier Teilchen. Deshalb möchten wir als nächstes den **Vertauschungoperator** \mathcal{P}_{ij} einführen, der zwei Teilchen miteinander vertauscht und wie folgt auf die Gesamtwellenfunktion Ψ des Systems wirkt:

$$\mathcal{P}_{ij} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) . \quad (7.2)$$

Auf Grund der Invarianz des Hamiltonoperators unter der Vertauschung zweier Teilchen besitzen H und \mathcal{P}_{ij} eine gemeinsame Eigenbasis und es gilt:

$$[\mathcal{P}_{ij}, H] = 0 . \quad (7.3)$$

Zweimaliges Vertauschen der beiden Teilchen i und j miteinander liefert wieder den Ausgangszustand:

$$\mathcal{P}_{ij}^2 \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) . \quad (7.4)$$

Damit erhalten wir für die Eigenwerte von \mathcal{P}_{ij} die Werte ± 1 .

Im Weiteren wollen wir uns mit dem einfachen Fall eines Systems zweier Teilchen beschäftigen und unsere Resultate dann auf ein System vieler Teilchen verallgemeinern.

Die Vertauschung zweier Teilchen ist, wie oben eingeführt, durch den Vertauschungsoperator $\mathcal{P}_{12} = \mathcal{P}$ gegeben:

$$\mathcal{P} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) . \quad (7.5)$$

Wir haben zuvor gesehen, dass der Vertauschungsoperator die Eigenwerte ± 1 besitzt. Die Wellenfunktion Ψ des Systems ist also entweder symmetrisch (Eigenwert $+1$) oder antisymmetrisch (Eigenwert -1) bezüglich des Vertauschens der beiden Teilchen.

Dies veranlasst uns dazu zwei Operatoren einzuführen, die eine Projektion auf den symmetrischen, bzw. antisymmetrischen Teilraum des Gesamthilbertraums \mathcal{H} bewirken (Abbildung 7.2).

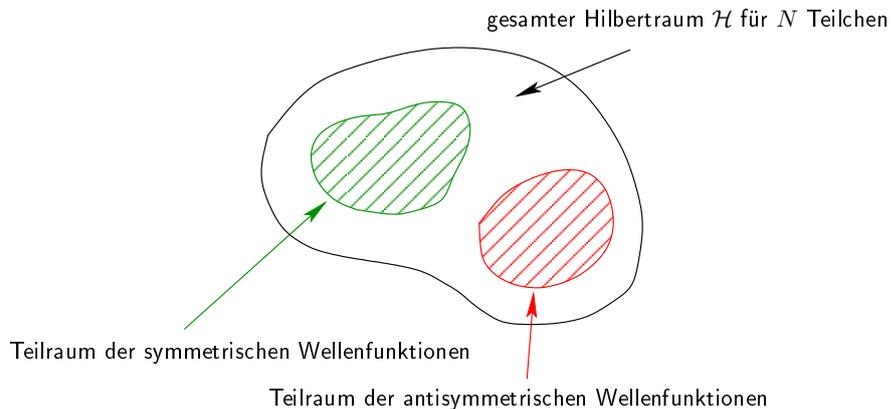


Abbildung 7.2: Darstellung der Teilräume im Gesamthilbertraum \mathcal{H} . Für $N > 2$ Teilchen wird nicht der gesamte Hilbertraum durch vollständig symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktionen aufgespannt.

Symmetrisierungsoperator \mathcal{S}

Wir führen den **Symmetrisierungsoperator** \mathcal{S} , der die Gesamtwellenfunktion auf den Teilraum der symmetrischen Wellenfunktionen abbildet wie folgt ein:

$$\boxed{\mathcal{S} = \frac{1}{2}(1 + \mathcal{P})} . \quad (7.6)$$

Wir werden nun zeigen, dass dieser Operator sowohl die Projektionseigenschaft $\mathcal{S}^2 = \mathcal{S}$ erfüllt, als auch tatsächlich auf den Raum der symmetrischen Wellenfunktionen abbildet. Zunächst erfolgt der Beweis der Projektionseigenschaft:

$$\mathcal{S}^2 = \frac{1}{4}(1 + \mathcal{P})(1 + \mathcal{P}) = \frac{1}{4}(1 + 2\mathcal{P} + \underbrace{\mathcal{P}^2}_1) = \frac{1}{2}(1 + \mathcal{P}) = \mathcal{S} . \quad (7.7)$$

Um zu zeigen, dass \mathcal{S} tatsächlich auf den Raum der symmetrischen Wellenfunktionen abbildet, wenden wir einfach den Vertauschungsoperator \mathcal{P} auf eine Wellenfunktion an, auf die wir zunächst \mathcal{S} angewendet haben:

$$\mathcal{P}\mathcal{S}\Psi = \frac{1}{2}(\mathcal{P} + \mathcal{P}^2)\Psi = \frac{1}{2}(\mathcal{P} + 1)\Psi = (+1)\mathcal{S}\Psi . \quad (7.8)$$

Wir sehen, dass der Vertauschungsoperator den Eigenwert $+1$ liefert, womit wir gezeigt haben, dass \mathcal{S} auf den Raum der symmetrischen Wellenfunktionen abbildet.

Beachte: Die Anwendung des Symmetrisierungsoperators \mathcal{S} ist wie jede Projektion nicht normerhaltend.

Antisymmetrisierungsoperator \mathcal{A}

Analog führen wir den **Antisymmetrisierungsoperator** \mathcal{A} ein und überprüfen wieder die Projektionseigenschaft $\mathcal{A}^2 = \mathcal{A}$ sowie, ob der Operator tatsächlich auf den Teilraum der antisymmetrischen Wellenfunktionen abbildet.

$$\boxed{\mathcal{A} = \frac{1}{2}(1 - \mathcal{P})} . \quad (7.9)$$

$$\mathcal{A}^2 = \frac{1}{4}(1 - \mathcal{P})(1 - \mathcal{P}) = \frac{1}{4}(1 - 2\mathcal{P} + \underbrace{\mathcal{P}^2}_1) = \frac{1}{2}(1 - \mathcal{P}) = \mathcal{A} . \quad (7.10)$$

$$\mathcal{P}\mathcal{A}\Psi = \frac{1}{2}(\mathcal{P} - \mathcal{P}^2)\Psi = \frac{1}{2}(\mathcal{P} - 1)\Psi = (-1)\mathcal{A}\Psi . \quad (7.11)$$

Permutationsoperator P_p

Für die Beschreibung von N Teilchen definieren wir zunächst den **Permutationsoperator** P_p . Dabei verwenden wir, dass wir ganz allgemein jede beliebige Permutation P_p durch n_p Vertauschungsoperationen erhalten können.

Als Beispiel betrachten wir für den Spezialfall einer symmetrischen Wellenfunktion die Permutation $123 \rightarrow 312$, die wir durch zweimaliges Anwenden des Vertauschungsoperators erhalten¹:

$$P_{312} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \mathcal{P}_{12} \mathcal{P}_{23} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = \Psi(\vec{r}_3, \vec{r}_1, \vec{r}_2) .$$

Es ist offensichtlich, dass wir, sobald wir den Vertauschungsoperator anwenden, dessen Eigenwerte berücksichtigen müssen. Für identische Teilchen ergeben sich zwei Fälle:

- **Total symmetrischer Fall:** Der Vertauschungsoperator liefert stets den Eigenwert +1:

$$P_p |\Psi_S\rangle = (+1)^{n_p} |\Psi_S\rangle . \quad (7.12)$$

Man spricht in diesem Fall von **Bose-Teilchen (Bosonen)**.

- **Total antisymmetrischer Fall:** Der Vertauschungsoperator liefert stets den Eigenwert -1:

$$P_p |\Psi_A\rangle = (-1)^{n_p} |\Psi_A\rangle . \quad (7.13)$$

In diesem Fall handelt es sich um **Fermi-Teilchen (Fermionen)**.

Das **Spin-Statistik-Theorem** der lokalen relativistischen Quantenfeldtheorie in vier Dimensionen besagt, dass man für Teilchen mit ganzzahligem Spin den total symmetrischen Fall erhält und es sich bei den Teilchen deswegen um Bosonen handelt. Für Teilchen mit halbzahligem Spin ist man mit dem total antisymmetrischen Fall konfrontiert, weswegen die Teilchen Fermionen sind.

Verallgemeinerung auf N Teilchen

Den oben für ein System aus zwei Teilchen eingeführten Symmetrisierungsoperator \mathcal{S} können wir mit Hilfe des Permutationsoperators P_p schreiben als:

$$\mathcal{S} = \frac{1}{2} (1 + \mathcal{P}) = \frac{1}{2} (P_{12} + P_{21}) . \quad (7.14)$$

¹Es ist auch möglich eine Vertauschung mit Hilfe des Permutationsoperators zu schreiben: $\mathcal{P}_{23} = P_{132}$.

Dieses Ergebnis legt es nahe den **Symmetrisierungsoperator \mathcal{S} für ein System aus N Teilchen** als Summe über alle möglichen Permutationen zu definieren:

$$\mathcal{S} = \frac{1}{N!} \sum_p P_p . \quad (7.15)$$

Analoges gilt für den **Antisymmetrisierungsoperator \mathcal{A} für ein System aus N Teilchen**:

$$\mathcal{A} = \frac{1}{N!} \sum_p (-1)^{n_p} P_p . \quad (7.16)$$

Dabei ist zu beachten, dass der Faktor $(-1)^{n_p} = +1$ für Permutationen, die eine gerade Anzahl an Vertauschungen erfordern, sowie -1 im Fall ungerader Permutationen ergibt.

Als nächstes müssen wir zeigen, dass die so definierten Operatoren auf vollständig symmetrische (7.12) bzw. antisymmetrische Wellenfunktion (7.13) projizieren, die Projektionseigenschaft, sowie $\mathcal{S}\mathcal{A} = 0$ erfüllen². Um (7.12) zu beweisen wenden wir irgendeine Permutation P_{p_0} auf die symmetrisierte Wellenfunktion $|\Psi_S\rangle = \mathcal{S}|\Psi\rangle$ an:

$$\begin{aligned} P_{p_0} |\Psi_S\rangle &= P_{p_0} \mathcal{S} |\Psi\rangle = \frac{1}{N!} \sum_p P_{p_0} P_p |\Psi\rangle = \frac{1}{N!} \sum_{p'} P_{p'} |\Psi\rangle \\ &= \mathcal{S} |\Psi\rangle = |\Psi_S\rangle . \end{aligned}$$

Dabei haben wir verwendet, dass das Produkt $P_{p_0} P_p$ einen neuen Permutationsoperator $P_{p'}$ ergibt und somit wieder eine Summe über alle möglichen Permutationen gebildet wird.

Für den Fall des Antisymmetrisierungsoperators \mathcal{A} ergibt sich beim Beweis von (7.13):

$$\begin{aligned} P_{p_0} |\Psi_A\rangle &= P_{p_0} \mathcal{A} |\Psi\rangle = (-1)^{n_{p_0}} \frac{1}{N!} \sum_p (-1)^{n_p + n_{p_0}} P_{p_0} P_p |\Psi\rangle \\ &= (-1)^{n_{p_0}} \frac{1}{N!} \sum_{p'} (-1)^{n_{p'}} P_{p'} |\Psi\rangle = (-1)^{n_{p_0}} \mathcal{A} |\Psi\rangle \\ &= (-1)^{n_{p_0}} |\Psi_A\rangle . \end{aligned}$$

²Die Beweise für die Projektionseigenschaft $\mathcal{A}^2 = \mathcal{A}$, $\mathcal{S}^2 = \mathcal{S}$ und $\mathcal{S}\mathcal{A} = 0$ erfolgen in den zur Lehrveranstaltung gehörenden Übungen.

7.2 Hartree- und Hartree-Fock-Approximation

In diesem Abschnitt werden wir nun zwei Verfahren kennenlernen um die Energie eines Vielteilchensystems aus identischen Teilchen näherungsweise zu berechnen. Dabei handelt es sich einerseits um die [Hartree-](#) und andererseits um die [Hartree-Fock-Approximation](#).

Hartree-Approximation

Die Hartree-Näherung beruht auf einem Produktansatz für die Gesamtwellenfunktion Ψ_H , mit dem wir die Schrödingergleichung des Vielteilchensystems lösen können. Die eigentliche Näherung stellt ein Variationsverfahren für die Einteilchenwellenfunktionen des Gesamtsystems Ψ_H dar.

Betrachten wir zunächst den Hamiltonoperator ohne Wechselwirkung

$$H_0 = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_i V(\vec{r}_i), \quad (7.17)$$

so lässt sich dieser mit Hilfe des folgenden Produktansatzes lösen: Der [Hartree-Ansatz](#) lautet:

$$\Psi_H(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_{\alpha_i}(\vec{r}_i). \quad (7.18)$$

Dabei lösen die Einteilchenwellenfunktionen φ_{α_i} die Einteilchenschrödingergleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \varphi_{\alpha_i}(\vec{r}) = \varepsilon_{\alpha_i} \varphi_{\alpha_i}(\vec{r}). \quad (7.19)$$

Beachte: Nicht jede (Wellen-)Funktion lässt sich als Produkt schreiben³.

³Es gilt: $f(x, y) \stackrel{i.A.}{\neq} f_1(x)f_2(y)$. Beispiel: $f(x, y) = xy + \frac{1}{4} \frac{1}{y}$.

Wenden wir aber den wechselwirkungsfreien Hamiltonoperator H_0 auf die Produktwellenfunktion (7.18) an, so erhalten wir einen Eigenzustand:

$$\begin{aligned}
H_0 \Psi_H(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) &= \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\vec{r}_i) \right] \prod_{j=1}^N \varphi_{\alpha_j}(\vec{r}_j) \\
&= \underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}_1) \right] \varphi_{\alpha_1}(\vec{r}_1)}_{\varepsilon_{\alpha_1} \varphi_{\alpha_1}} \prod_{j=2}^N \varphi_{\alpha_j}(\vec{r}_j) \\
&\quad + \varphi_{\alpha_1} \underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}_2) \right] \varphi_{\alpha_2}(\vec{r}_2)}_{\varepsilon_{\alpha_2} \varphi_{\alpha_2}} \prod_{j=3}^N \varphi_{\alpha_j}(\vec{r}_j) \\
&\quad + \dots + \prod_{j=1}^{N-1} \varphi_{\alpha_j}(\vec{r}_j) \underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}_N) \right] \varphi_{\alpha_N}(\vec{r}_N)}_{\varepsilon_{\alpha_N} \varphi_{\alpha_N}} \\
&= (\varepsilon_{\alpha_1} + \varepsilon_{\alpha_2} + \dots + \varepsilon_{\alpha_N}) \prod_{j=1}^N \varphi_{\alpha_j}(\vec{r}_j) \\
&= \sum_{i=1}^N \varepsilon_{\alpha_i} \Psi_H(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi_H(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) .
\end{aligned}$$

Die Gesamtenergie eines Systems aus nicht wechselwirkenden identischen Teilchen ergibt sich also, wie zu erwarten war, als Summe der Einzelenergien.

Als nächstes werden wir die Energie eines Systems aus *wechselwirkenden* Teilchen näherungsweise bestimmen. Der Hamiltonoperator des Systems lautet:

$$H = H_0 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) . \quad (7.20)$$

Die Idee der Hartree-Approximation beruht auf dem Ritzschen Variationsverfahren, wobei nach den auf 1 normierten φ_{α_i} des Produktansatzes variiert wird. Die Energie des Systems ergibt sich als der mit dem Hartree-Ansatz gebildete Erwartungswert des Hamiltonoperators:

$$E = \langle \Psi_H | H | \Psi_H \rangle . \quad (7.21)$$

Unter Berücksichtigung der Orthogonalität der Einteilchenzustände $\langle \varphi_{\alpha_i} | \varphi_{\alpha_j} \rangle = \delta_{ij}$ werden wir diesen Erwartungswert nun in Ortsdarstellung berechnen:

$$\begin{aligned}
 (7.21) &= \sum_i \langle \varphi_{\alpha_i} | H_0 | \varphi_{\alpha_i} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \varphi_{\alpha_i} | \langle \varphi_{\alpha_j} | U | \varphi_{\alpha_j} \rangle | \varphi_{\alpha_i} \rangle \\
 &= \sum_i \int d^3 r \varphi_{\alpha_i}^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) \varphi_{\alpha_i}(\vec{r}) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d^3 r \int d^3 r' U(|\vec{r} - \vec{r}'|) |\varphi_{\alpha_i}(\vec{r})|^2 |\varphi_{\alpha_j}(\vec{r}')|^2 .
 \end{aligned}$$

Im nächsten Schritt minimieren wir die Energie, wobei wir die Normierungen $\langle \varphi_{\alpha_i} | \varphi_{\alpha_i} \rangle = 1$ als Nebenbedingungen mit den Lagrange Parametern ε_{α_i} berücksichtigen. Im Prinzip müssten wir die Variation sowohl bezüglich des Real- wie auch des Imaginärteils von φ_{α_i} durchführen. Weil jedoch gilt:

$$\begin{pmatrix} \varphi_{\alpha_i} \\ \varphi_{\alpha_i}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & i \\ 1 & -i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{Re } \varphi_{\alpha_i} \\ \text{Im } \varphi_{\alpha_i} \end{pmatrix} , \quad (7.22)$$

können wir auch nach φ_{α_i} bzw. $\varphi_{\alpha_i}^*$ variieren. Wir minimieren nach den konjugierten Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_{\alpha_k}^*$ um die N Hartree-Gleichungen für die Einteilchenwellenfunktionen φ_{α_k} zu erhalten:

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_{\alpha_k}^*} \left[\langle \Psi_H | H | \Psi_H \rangle - \sum_i \varepsilon_{\alpha_i} (\langle \varphi_{\alpha_i} | \varphi_{\alpha_i} \rangle - 1) \right] = 0 . \quad (7.23)$$

Um die Minimierung im Ortsraum durchführen zu können schreiben wir (7.23) im Ortsraum:

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta}{\delta \varphi_{\alpha_k}^*(\vec{r})} &\left[\sum_i \int d^3 r' \varphi_{\alpha_i}^*(\vec{r}') \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}') \right) \varphi_{\alpha_i}(\vec{r}') \right. \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d^3 r' \int d^3 r'' U(|\vec{r}' - \vec{r}''|) |\varphi_{\alpha_i}(\vec{r}')|^2 |\varphi_{\alpha_j}(\vec{r}'')|^2 \\
 &\quad \left. - \sum_i \varepsilon_{\alpha_i} \left(\int d^3 r' |\varphi_{\alpha_i}(\vec{r}')|^2 - 1 \right) \right] = 0 .
 \end{aligned}$$

Bei der Funktionalableitung⁴ verwenden wir, dass gilt:

$$\frac{\delta \varphi_{\alpha_i}^*(\vec{r}')}{\delta \varphi_{\alpha_k}^*(\vec{r})} = \delta^{(3)}(\vec{r}' - \vec{r}) \delta_{ik} . \quad (7.24)$$

Damit ergibt sich:

$$\begin{aligned} & \int d^3 r' \delta^{(3)}(\vec{r}' - \vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}') \right) \varphi_{\alpha_k}(\vec{r}') \\ & + \frac{1}{2} \left[\sum_{j(\neq k)} \int d^3 r' \int d^3 r'' U(|\vec{r}' - \vec{r}''|) \delta^{(3)}(\vec{r}' - \vec{r}) \varphi_{\alpha_k}(\vec{r}') |\varphi_{\alpha_j}(\vec{r}'')|^2 \right. \\ & \left. + \sum_{i(\neq k)} \int d^3 r' \int d^3 r'' U(|\vec{r}' - \vec{r}''|) |\varphi_{\alpha_i}(\vec{r}')|^2 \delta^{(3)}(\vec{r}'' - \vec{r}) \varphi_{\alpha_k}(\vec{r}'') \right] \\ & - \varepsilon_{\alpha_k} \int d^3 r' \delta^{(3)}(\vec{r}' - \vec{r}) \varphi_{\alpha_k}(\vec{r}') = 0 . \end{aligned}$$

Auswerten der Integrale liefert:

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) \varphi_{\alpha_k}(\vec{r}) \\ & + \frac{1}{2} \left[\sum_{j(\neq k)} \int d^3 r'' U(|\vec{r} - \vec{r}''|) \varphi_{\alpha_k}(\vec{r}) |\varphi_{\alpha_j}(\vec{r}'')|^2 \right. \\ & \left. + \sum_{i(\neq k)} \int d^3 r' U(|\vec{r}' - \vec{r}|) |\varphi_{\alpha_i}(\vec{r}')|^2 \varphi_{\alpha_k}(\vec{r}) \right] \\ & - \varepsilon_{\alpha_k} \varphi_{\alpha_k}(\vec{r}) = 0 . \end{aligned}$$

Im ersten Term der Klammer können wir nun den Summationsindex auf i umbenennen sowie im Integral eine Variablentransformation $\vec{r}'' \rightarrow \vec{r}'$ durchführen und erkennen, dass die beiden Ausdrücke in der Klammer äquivalent sind. Bringen

⁴Ganz allgemein gilt bei der Funktionalableitung:

Sei $F[\psi(x)]$ ein Funktional. Dann ergibt sich die Ableitung von $F[\psi(x)]$ nach $\psi(y)$ zu:

$$\frac{\delta F[\psi(x)]}{\delta \psi(y)} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{F[\psi(x) + \varepsilon \delta(x - y)] - F[\psi(x)]}{\varepsilon} .$$

wir nun noch den Term $\varepsilon_{\alpha_k} \varphi_{\alpha_k}(\vec{r})$ nach rechts so erhalten wir:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) + \sum_{i(\neq k)} \int d^3r' U(|\vec{r}' - \vec{r}|) |\varphi_{\alpha_i}(\vec{r}')|^2 \right] \varphi_{\alpha_k}(\vec{r}) = \varepsilon_{\alpha_k} \varphi_{\alpha_k}(\vec{r}) . \quad (7.25)$$

Wir führen nun das **effektive Potential** $V_{eff}(\vec{r})$

$$V_{eff}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \sum_{i(\neq k)} \int d^3r' U(|\vec{r}' - \vec{r}|) |\varphi_{\alpha_i}(\vec{r}')|^2 \quad (7.26)$$

ein in dem sich das Teilchen bewegt. Das effektive Potential besteht aus dem Einteilchenpotential $V(\vec{r})$ und dem von den restlichen Teilchen des Systems gebildeten Wechselwirkungspotential. Damit erhalten wir die **Hartree-Gleichungen**:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_{\alpha_k}(\vec{r}) = \varepsilon_{\alpha_k} \varphi_{\alpha_k}(\vec{r}) . \quad (7.27)$$

Hartree-Fock-Approximation

In der Folge wollen wir Fermionen betrachten. Diese gehorchen dem Pauli-Prinzip. Im Hartree-Ansatz kann dies berücksichtigt werden indem man keinen Zustand α_i doppelt besetzt. Allerdings liefert der Hartree-Ansatz damit noch keine vollständig antisymmetrische Gesamtwellenfunktion Ψ_H , und es gilt *nicht*:

$$\Psi_H(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = (-1) \Psi_H(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) . \quad (7.28)$$

Um eine vollständig antisymmetrische Wellenfunktion zu erhalten, welche eine Lösung der Schrödingergleichung für nichtwechselwirkende Teilchen mit dem Hamiltonoperator (7.17) darstellt, wenden wir den Antisymmetrisierungsoperator \mathcal{A} auf den Hartree-Ansatz $|\Psi_H\rangle$ an. Diese Idee liefert mit der entsprechenden Normierung den **Hartree-Fock-Ansatz**:

$$|\Psi_{HF}\rangle = \sqrt{N!} \mathcal{A} |\Psi_H\rangle . \quad (7.29)$$

Setzt man den Antisymmetrisierungsoperator \mathcal{A} ein, so erhält man beispielsweise für ein System zweier Teilchen die Hartree-Fock-Wellenfunktion Ψ_{HF} :

$$\begin{aligned} \Psi_{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^{n_p} P_p \Psi_H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) - \varphi_2(\vec{r}_1) \varphi_1(\vec{r}_2)] . \end{aligned} \quad (7.30)$$

Beachte: Sei $\Psi_H(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ gegeben durch $\Psi_H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_1(\vec{r}_2)$. Dann gilt:

$$\begin{aligned}\Psi_{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \sqrt{2} \mathcal{A} \Psi_H(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ &= \sqrt{2} \mathcal{A} [\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_1(\vec{r}_2)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_1(\vec{r}_2) - \varphi_1(\vec{r}_2)\varphi_1(\vec{r}_1)] \\ &= 0.\end{aligned}$$

Man erkennt sofort, dass die Antisymmetrisierung der Wellenfunktion dem Pauliprinzip Rechnung trägt. Da zwei Fermionen nicht den selben Zustand besetzen dürfen verschwindet die Hartree-Fock-Wellenfunktion Ψ_{HF} .

Beachte: Die total antisymmetrische Hartree-Fock-Wellenfunktion Ψ_{HF} kann auch als *Slaterdeterminante* geschrieben werden:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\alpha_1}(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_{\alpha_1}(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{\alpha_N}(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_{\alpha_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (7.31)$$

Die **Hartree-Fock-Approximation** ist nun analog zur Hartree-Approximation eine Variation der Einteilchenzustände des Produktansatzes und liefert damit wieder eine obere Schranke für die (Grundzustands-) Energie des Systems der wechselwirkenden Fermionen.

Im ersten Schritt berechnen wir nun analog zur Hartree-Approximation den mit den Hartree-Fock-Zuständen gebildeten Erwartungswert des Hamiltonoperators (7.20):

$$\begin{aligned}E &= \langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle \\ &= \langle \Psi_{HF} | \left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\vec{r}_i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right] | \Psi_{HF} \rangle \\ &= \sum_i \int d^3r_i \varphi_{\alpha_i}^*(\vec{r}_i) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\vec{r}_i) \right) \varphi_{\alpha_i}(\vec{r}_i) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d^3r_i \int d^3r_j \varphi_{\alpha_i}^*(\vec{r}_i) \varphi_{\alpha_j}^*(\vec{r}_j) U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \varphi_{\alpha_j}(\vec{r}_j) \varphi_{\alpha_i}(\vec{r}_i) \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d^3r_i \int d^3r_j \varphi_{\alpha_i}^*(\vec{r}_i) \varphi_{\alpha_j}^*(\vec{r}_j) U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \varphi_{\alpha_j}(\vec{r}_i) \varphi_{\alpha_i}(\vec{r}_j).\end{aligned}$$

Um eine zur Ableitung der Hartree-Gleichungen äquivalente Rechnung zu erhalten führen wir nun eine Variablentransformation $\vec{r}_i \rightarrow \vec{r}'$ und $\vec{r}_j \rightarrow \vec{r}''$ durch:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle = & \\ & \sum_i \int d^3 r' \varphi_{\alpha_i}^*(\vec{r}') \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}') \right) \varphi_{\alpha_i}(\vec{r}') \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d^3 r' \int d^3 r'' \varphi_{\alpha_i}^*(\vec{r}') \varphi_{\alpha_j}^*(\vec{r}'') U(|\vec{r}' - \vec{r}''|) \varphi_{\alpha_j}(\vec{r}'') \varphi_{\alpha_i}(\vec{r}') \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int d^3 r' \int d^3 r'' \varphi_{\alpha_i}^*(\vec{r}') \varphi_{\alpha_j}^*(\vec{r}'') U(|\vec{r}' - \vec{r}''|) \varphi_{\alpha_j}(\vec{r}') \varphi_{\alpha_i}(\vec{r}'') . \end{aligned}$$

Die Minimierung der Energie erfolgt analog zur Hartree-Approximation unter der Zwangsbedingung $\langle \varphi_{\alpha_i} | \varphi_{\alpha_i} \rangle = \int d^3 r' |\varphi_{\alpha_i}|^2 = 1$, welche die Normierung der Wellenfunktion sicher stellt:

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_{\alpha_k}^*(\vec{r})} \left[\langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle - \sum_i \varepsilon_{\alpha_i} \left(\int d^3 r' |\varphi_{\alpha_i}|^2 - 1 \right) \right] = 0 . \quad (7.32)$$

Die Funktionalableitung erfolgt analog zur Berechnung der Hartree-Gleichungen und liefert die **Hartree-Fock-Gleichungen**:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \varphi_{\alpha_k}(\vec{r}) + \sum_{i(\neq k)} \int d^3 r' U(|\vec{r}' - \vec{r}|) |\varphi_{\alpha_i}(\vec{r}')|^2 \varphi_{\alpha_k}(\vec{r}) \\ - \sum_{i(\neq k)} \int d^3 r' \varphi_{\alpha_i}(\vec{r}')^* U(|\vec{r}' - \vec{r}|) \varphi_{\alpha_k}(\vec{r}') \varphi_{\alpha_i}(\vec{r}) \\ = \varepsilon_{\alpha_k} \varphi_{\alpha_k}(\vec{r}) . \end{aligned}$$

Vergleichen wir nun die Hartree-Fock-Gleichungen mit den Hartree-Gleichungen (7.27), so stellen wir fest, dass diese sich nur in einem einzigen Term unterscheiden. Dieser zusätzliche Term

$$- \sum_{i(\neq k)} \int d^3 r' \varphi_{\alpha_i}(\vec{r}')^* U(|\vec{r}' - \vec{r}|) \varphi_{\alpha_k}(\vec{r}') \varphi_{\alpha_i}(\vec{r}) \quad (7.33)$$

ist der so genannte **Austauschterm**.

Beachte: Die Hartree-Fock-Gleichungen stellen eine komplizierte Integrodifferentialgleichung für die Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_{\alpha_k}(\vec{r})$ dar. Eine Möglichkeit diese Gleichungen zu vereinfachen ist es die beiden Terme für $i = k$

in der Summe mitzunehmen. Trotz aller Bemühungen liefern die Hartree-Fock-Gleichungen nur eine grobe Näherung für die Gesamtwellenfunktion Ψ_{HF} . Lediglich für den Fall $U = 0$ ist Ψ_{HF} eine korrekte Lösung der Vielteilchenschrödingergleichung.

Abweichungen von Hartree-Fock werden als **Korrelationen** bezeichnet. So ist beispielsweise die Abweichung der Energie eines Systems von der Hartree-Fock-Energie die Korrelationsenergie. Die Korrelationen sind für viele Effekte von besonderer Bedeutung:

- Massenrenormierung⁵ in der Festkörper- und Elementarteilchenphysik,
- Verschränkung von quantenmechanischen Zuständen,
- Quantenkritikalität,
- eventuell Supraleitung.

Als einfachstes Beispiel für eine Wellenfunktion die nicht durch Hartree-Fock beschrieben werden kann, möchten wir folgende Wellenfunktion angeben:

$$\Psi = \frac{1}{2} [\varphi_0(\vec{r}_1)\varphi_1(\vec{r}_2) + \varphi_2(\vec{r}_1)\varphi_0(\vec{r}_2) - \varphi_0(\vec{r}_2)\varphi_1(\vec{r}_1) - \varphi_2(\vec{r}_2)\varphi_0(\vec{r}_1)] . \quad (7.34)$$

Es handelt sich hierbei um einen *verschränkten* (d.h. korrelierten) Zustand.

7.3 Besetzungszahlformalismus und zweite Quantisierung

7.3.1 Besetzungszahlformalismus

Einen eleganten Weg zur Beschreibung von Vielteilchensystemen stellt der so genannte **Besetzungszahlformalismus** dar.

Wir gehen von einem Einteilchenhilbertraum \mathcal{H}_1 aus, dessen Basis durch $B_1 = \{|\varphi_i\rangle\}$ gegeben ist. Nun suchen wir nach einer Basis B_N für einen N -Teilchen Hilbertraum \mathcal{H}_N . Dieser N -Teilchen Hilbertraum entsteht als Tensorprodukt der N Einteilchenhilberträume, wobei wir nur den vollständig symmetrischen bzw. vollständig antisymmetrischen Teilraum betrachten:

$$\mathcal{H}_N = \underbrace{\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1 \otimes \cdots \otimes \mathcal{H}_1}_{N\text{-mal}} . \quad (7.35)$$

⁵Durch die Wechselwirkung eines Elektrons mit einem von ihm selbst erzeugten Teilchen-Loch-Paar (virtuelle Teilchen) kommt es zu einer Veränderung seiner Masse. Die Masse muss daher renormiert werden.

Die Basis B_N des entsprechenden Teilraums ergibt sich unter Anwendung des entsprechenden Symmetrieoperators $\mathcal{O} = \mathcal{S}$ (oder \mathcal{A}) zu:

$$B_N = \left\{ \mathcal{O} \frac{\sqrt{N!}}{\sqrt{n_1! \cdot n_2! \dots}} |\varphi_{\alpha_1}\rangle |\varphi_{\alpha_2}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_N}\rangle \right\}, \quad (7.36)$$

wobei n_i die Anzahl an Teilchen ist, die den i -ten Zustand besetzen. Für Fermionen kann jeder Zustand nur einmal besetzt werden, weswegen $n_i = 0, 1$ gilt. Da diese Darstellung für viele Teilchen sehr kompliziert ist, sucht man nach einer einfacheren Darstellung dieser Basis. Die Idee ist nicht jedem einzelnen Teilchen einen bestimmten Zustand zuzuordnen, sondern lediglich abzuzählen wieviele Teilchen in einem bestimmten Zustand sind. Die entsprechende Anzahl an Teilchen n_i im Zustand i spiegelt dann in der **Besetzungszahldarstellung** die gleiche Basisfunktion wieder:

$$|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \equiv \mathcal{O} \frac{\sqrt{N!}}{\sqrt{n_1! \cdot n_2! \dots}} |\varphi_{\alpha_1}\rangle |\varphi_{\alpha_2}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_N}\rangle. \quad (7.37)$$

Da die Teilchen ununterscheidbar sind, ist der Zustand eindeutig durch die Besetzungen festgelegt. Als Beispiel betrachten wir einen Zustand zweier Bosonen in Ortsdarstellung:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \mathcal{S} \psi_1(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) = \frac{1}{2} [\psi_1(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) + \psi_1(\vec{r}_2) \psi_1(\vec{r}_1)] \hat{=} |2, 0, 0, \dots\rangle.$$

Die Besetzungszahldarstellung ist eine natürliche Darstellung, da wir jetzt nur noch daran interessiert sind wieviele Teilchen einen Zustand besetzen und wir nicht wie in der Produktdarstellung jedes einzelne Teilchen mit genau einem Zustand identifizieren.

Ist die Besetzungszahldarstellung bekannt, so ist auch die Produktwellenfunktion bis auf das Vorzeichen für Fermionen bestimmt. Betrachten wir beispielsweise einen Produktzustand $|\varphi_1\rangle |\varphi_2\rangle$, so gilt:

$$\mathcal{A}|\varphi_1\rangle |\varphi_2\rangle = -\mathcal{A}|\varphi_2\rangle |\varphi_1\rangle. \quad (7.38)$$

Es ist daher wichtig auf eine beliebige, aber *fixe* Reihenfolge der Zustände i zu achten.

Die Besetzungszahldarstellung bildet eine vollständige und orthogonale Basis:

$$\langle n'_1, n'_2, \dots, n'_i, \dots | n_1, n_2, \dots, n_i, \dots \rangle = \delta_{n'_1 n_1} \delta_{n'_2 n_2} \dots \delta_{n'_i n_i} \dots, \quad (7.39)$$

was direkt aus der Orthonormalität der $|\varphi_i\rangle$ folgt. Aus diesem Grund können wir einen Zustand $|\Psi\rangle$ als Linearkombination der einzelnen Basisvektoren mit entsprechenden Parametern $\lambda(n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$ schreiben (mit $\sum_i n_i = N$):

$$|\Psi\rangle = \sum_{n_1, n_2, n_3, \dots} \lambda(n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle . \quad (7.40)$$

7.3.2 Zweite Quantisierung

Im Rahmen der Vorlesung Quantentheorie I haben wir die so genannte erste Quantisierung kennengelernt, die im wesentlichen auf einer Quantisierung verschiedener kontinuierlicher Größen wie zum Beispiel Orts- und Impulsvektor⁶

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r}, \quad \vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$$

beruht und einen Übergang von der klassischen Mechanik zu den Operatoren der Quantenmechanik bewirkt.

Das Ziel der **zweiten Quantisierung** ist es nun auch Vektor- und Skalarfelder wie beispielsweise das Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r})$ oder die Wellenfunktion $\psi(\vec{r})$ durch Operatoren (Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren) darzustellen.

Harmonischer Oszillator

Zunächst möchten wir uns an den in der Quantentheorie I besprochenen harmonischen Oszillator erinnern. Wir wissen, dass das Potential des eindimensionalen harmonischen Oszillators durch folgenden Ausdruck gegeben ist (siehe auch Abbildung 7.3):

$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 . \quad (7.41)$$

Des Weiteren erinnern wir uns daran, dass wir in der formalen Beschreibung des harmonischen Oszillators den Hamiltonoperator schreiben können als:

$$H = \hbar \omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) . \quad (7.42)$$

Hierbei haben wir zum ersten Mal den Erzeugungsoperator a^\dagger und den Vernichtungsoperator a verwendet. Mit diesen sogenannten Leiteroperatoren können wir nun durch n -fache Anwendung des Erzeugers a^\dagger auf den Grundzustand $|\psi_0\rangle \equiv |0\rangle$

⁶Die Beispiele beziehen sich auf die Ortsraumdarstellung.

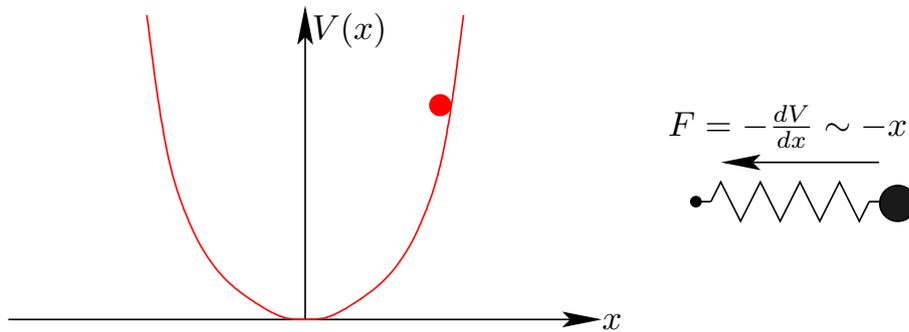


Abbildung 7.3: Skizze des bekannten Oszillatorpotentials, sowie schematische Darstellung der auf ein im Oszillatorpotential befindliches Teilchen rücktreibend wirkenden Kraft F .

und entsprechendes Normieren den n -ten angeregten Zustand $|\psi_n\rangle \equiv |n\rangle$ erzeugen. Es gilt:

$$\boxed{|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^\dagger)^n |0\rangle .} \quad (7.43)$$

Die Leiteroperatoren erfüllen folgende bekannte Gleichungen:

$$a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle , \quad (7.44)$$

$$a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle . \quad (7.45)$$

Anwenden des Hamiltonoperators H (7.42) auf den n -ten angeregten Zustand $|n\rangle$ liefert:

$$H|n\rangle = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right) |n\rangle = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) |n\rangle , \quad (7.46)$$

wobei das zweite Gleichheitszeichen auch direkt aus der **bosonischen Kommutatorrelation**

$$\boxed{[a, a^\dagger] = aa^\dagger - a^\dagger a = 1} \quad (7.47)$$

folgt.

Beachte: Der Zustand $|n\rangle$ kann als n Phononanregungen interpretiert werden⁷.

Verallgemeinerung auf N Bosonen

Unser Ziel die oben wiederholten Ergebnisse auf ein System von N Teilchen anzuwenden erfordert die Einführung des so genannten **Fock-Raums** \mathcal{H}^{Fock} . Dieser

⁷Der harmonische Oszillator entspricht Schwingungen um den Ursprung.

Hilbertraum entsteht als Summe der einzelnen Hilberträume für kein Teilchen (\mathcal{H}_0), ein Teilchen (\mathcal{H}_1), zwei Teilchen (\mathcal{H}_2), usw.:

$$\mathcal{H}^{Fock} = \mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2 \oplus \dots \mathcal{H}_N \oplus \dots \quad (7.48)$$

Dabei ist im Falle des oben diskutierten harmonischen Oszillators der Grundzustand ohne Phononen $|0\rangle$ die Basis des Raums \mathcal{H}_0 . Bei der Verallgemeinerung auf N Teilchen tritt an die Stelle dieses Zustandes der **Vakuuzustand** $|vac\rangle$:

$$\boxed{|vac\rangle = |0, 0, \dots, 0, \dots\rangle \equiv |0\rangle} \quad (7.49)$$

Beachte: Der Vakuuzustand $|vac\rangle$ ist normiert und es gilt:

$$\langle vac|vac\rangle = 1 \quad (7.50)$$

Der Vakuuzustand $|vac\rangle$ ist jedoch *nicht* das Nullelement des Vektorraums:

$$|vac\rangle = |0\rangle \neq 0 \cdot |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \quad (7.51)$$

Wir definieren nun die **Basisoperatoren der zweiten Quantisierung**. Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren a_i^\dagger und a_i :

$$a_i^\dagger |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle \equiv \sqrt{n_i + 1} |n_1, \dots, n_i + 1, \dots\rangle \quad (7.52)$$

$$a_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle \equiv \sqrt{n_i} |n_1, \dots, n_i - 1, \dots\rangle \quad (7.53)$$

Beachte: Anwenden des Vernichters a_i auf den Vakuuzustand $|0\rangle$ liefert nach (7.53) das Nullelement des Hilbertraums, da $\sqrt{0} = 0$:

$$a_i |0, \dots, 0, \dots\rangle = 0 \quad (7.54)$$

Nun überlegen wir uns was passiert, wenn wir $a_i^\dagger a_i$ bzw. $a_i a_i^\dagger$ auf den Zustand $|n_1, \dots, n_i, \dots\rangle$ anwenden:

$$\begin{aligned} a_i^\dagger a_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle &= \sqrt{n_i} a_i^\dagger |n_1, \dots, n_i - 1, \dots\rangle \\ &= n_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_i a_i^\dagger |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle &= \sqrt{n_i + 1} a_i |n_1, \dots, n_i + 1, \dots\rangle \\ &= (n_i + 1) |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle \end{aligned}$$

Kombinieren wir unsere beiden Ergebnisse, so erhalten wir die bereits eingangs angeführte Kommutatorrelation:

$$\begin{aligned} [a_i, a_i^\dagger] |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle &= (a_i a_i^\dagger - a_i^\dagger a_i) |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle \\ &= (n_i + 1 - n_i) |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle \\ &= 1 |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle \end{aligned}$$

Als nächstes überlegen wir uns die Eigenwerte des Kommutators $[a_i, a_j^\dagger]$ für den Fall $i \neq j$. Es gilt:

$$\begin{aligned} [a_i, a_j^\dagger] |n_1, \dots, n_i, \dots, n_j, \dots\rangle &= (a_i a_j^\dagger - a_j^\dagger a_i) |n_1, \dots, n_i, \dots, n_j, \dots\rangle \\ &= \sqrt{n_j + 1} a_i |n_1, \dots, n_i, \dots, n_j + 1, \dots\rangle \\ &\quad - \sqrt{n_i} a_j^\dagger |n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_j, \dots\rangle \\ &= 0. \end{aligned}$$

Fassen wir die beiden letzten Ergebnisse zusammen, so erhalten wir ganz allgemein den **Kommutator** $[a_i, a_j^\dagger]$ als:

$$\boxed{[a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij}.} \quad (7.55)$$

Als nächstes möchten wir den Kommutator $[a_i, a_j]$ betrachten:

$$\begin{aligned} [a_i, a_j] |n_1, \dots, n_i, \dots, n_j, \dots\rangle &= (a_i a_j - a_j a_i) |n_1, \dots, n_i, \dots, n_j, \dots\rangle \\ &= \sqrt{n_j} a_i |n_1, \dots, n_i, \dots, n_j - 1, \dots\rangle \\ &\quad - \sqrt{n_i} a_j |n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_j, \dots\rangle \\ &= 0. \end{aligned}$$

Eine analoge Rechnung liefert das gleiche Ergebnis für $[a_i^\dagger, a_j^\dagger]$. Erneut tragen wir unsere Ergebnisse zusammen und erhalten:

$$\boxed{[a_i, a_j] = [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = 0.} \quad (7.56)$$

Die Gleichungen (7.55) und (7.56) bilden zusammen die **Bose Algebra**.

Als nächstes möchten wir zeigen, dass a_i und a_i^\dagger zueinander konjugiert sind:

$$\begin{aligned} \langle \dots, n'_i, \dots | a_i | \dots, n_i, \dots \rangle &= \sqrt{n_i} \delta_{n_i - 1, n'_i} \\ &= \sqrt{n'_i + 1} \delta_{n_i, n'_i + 1} \\ &= \langle \dots, n_i, \dots | a_i^\dagger | \dots, n'_i, \dots \rangle \\ &= \left(\langle \dots, n_i, \dots | a_i^\dagger | \dots, n'_i, \dots \rangle \right)^* . \end{aligned}$$

Dabei haben wir im zweiten Schritt verwendet, dass uns das Kronecker Symbol die Gleichung $n_i - 1 = n'_i$ liefert. Umformen dieser Beziehung ermöglicht uns über den Vorfaktor $\sqrt{n'_i + 1}$ eine Verknüpfung zum Erzeugungsoperator a_i^\dagger herzustellen. Im letzten Schritt nützen wir aus, dass das Matrixelement eine rein

reelle Größe darstellt, und eine komplexe Konjugation des Terms die Gleichung nicht verändert. Damit ist gezeigt, dass gilt: $(a_i^\dagger)^\dagger = a_i$.

Betrachten wir nun eine beliebige Basisfunktion $|n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle$, so können wir diese mit Hilfe des Erzeugers schreiben als:

$$|n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = \prod_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{n_i!}} (a_i^\dagger)^{n_i} |vac\rangle. \quad (7.57)$$

Beachte: In der zweiten Quantisierung wird immer mit Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren und einem Startzustand (z.B.: Vakuumzustand, Fermi-Dirac-See) gearbeitet.

Ableitung allgemeiner Einteilchenoperatoren für Bosonen

Da in der zweiten Quantisierung stets mit Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren gearbeitet wird, suchen wir als nächstes eine Darstellung eines allgemeinen Operators $F^{(1)}$ durch a und a^\dagger , wobei der Operator $F^{(1)}$ als Summe von Einteilchenoperatoren $f_i^{(1)}$ gegeben sei:

$$F^{(1)} = f_1^{(1)} + f_2^{(1)} + \dots + f_i^{(1)} + \dots + f_N^{(1)}. \quad (7.58)$$

Ein Beispiel für den Operator $F^{(1)}$ wäre ein Hamiltonoperator H_V , der sich als Summe der Einteilchenpotentiale $V(\vec{r}_i)$ ergibt. Dann gilt:

$$F^{(1)} = H_V = \sum_i V(\vec{r}_i). \quad (7.59)$$

Die Matrixelemente eines Einteilchenoperators $f^{(1)}$ ergeben sich in der Basis $B_1 = \{|\varphi_i\rangle\}$ zu:

$$f_{\alpha'\alpha}^{(1)} = \langle\varphi_{\alpha'}|f^{(1)}|\varphi_\alpha\rangle. \quad (7.60)$$

Damit können wir den Einteilchenoperator $f_i^{(1)}$ als Matrix anschreiben:

$$f_i^{(1)} = \sum_{\alpha'\alpha} f_{\alpha'\alpha}^{(1)} |\varphi_{\alpha'}\rangle_i \langle\varphi_\alpha|_i. \quad (7.61)$$

Dabei sind die $|\varphi_\alpha\rangle_i$ die Basisvektoren bezüglich des i -ten Einteilchenoperators $f_i^{(1)}$. Nun können wir den Operator $F^{(1)}$ schreiben als:

$$F^{(1)} = \sum_{\alpha'\alpha} f_{\alpha'\alpha}^{(1)} \sum_{i=1}^N |\varphi_{\alpha'}\rangle_i \langle\varphi_\alpha|_i. \quad (7.62)$$

Die Matrixelemente $f_{\alpha'\alpha}^{(1)}$ konnten in der letzten Gleichung vor die über alle Teilchen laufende i -Summe gebracht werden, da sie von den einzelnen Teilchen unabhängig sind.

Als nächstes überlegen wir uns wie der soeben aufgestellte Operator $F^{(1)}$ auf den Zustand $|n_1, \dots, n_\alpha, \dots, n_{\alpha'}, \dots\rangle$ wirkt:

$$F^{(1)}|n_1, \dots, n_\alpha, \dots, n_{\alpha'}, \dots\rangle = \sum_{\alpha'\alpha} f_{\alpha'\alpha}^{(1)} \sum_{i=1}^N |\varphi_{\alpha'}\rangle_i \langle \varphi_\alpha |_i |n_1, \dots, n_\alpha, \dots, n_{\alpha'}, \dots\rangle. \quad (7.63)$$

Setzen wir die Definition der Besetzungszahldarstellung (7.37) ein, so ergibt sich:

$$(7.63) = \sum_{\alpha'\alpha} f_{\alpha'\alpha}^{(1)} \sum_{i=1}^N |\varphi_{\alpha'}\rangle_i \langle \varphi_\alpha |_i \frac{\sqrt{N!}}{\sqrt{n_1! \cdot n_2! \cdot \dots}} \mathcal{S} |\varphi_{\alpha_1}\rangle |\varphi_{\alpha_2}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_N}\rangle, \quad (7.64)$$

wobei sich $|\varphi_{\alpha_1}\rangle$ auf Teilchen 1, $|\varphi_{\alpha_2}\rangle$ auf Teilchen 2 usw. bezieht (also eigentlich $|\varphi_{\alpha_1}\rangle_1$).

An dieser Stelle möchten wir darauf hinweisen, dass beim Übergang vom Besetzungszustand zum Produktzustand, berücksichtigt werden muss, dass der Zustand $|\varphi_i\rangle$ in den $|\varphi_{\alpha_i}\rangle$ n_i mal vorkommt.

Im nächsten Schritt setzen wir für den Symmetrisierungsoperator \mathcal{S} (7.15) ein:

$$(7.64) = \sum_{\alpha'\alpha} f_{\alpha'\alpha}^{(1)} \sum_{i=1}^N |\varphi_{\alpha'}\rangle_i \langle \varphi_\alpha |_i \frac{1}{\sqrt{N! \cdot n_1! \cdot n_2! \cdot \dots}} \sum_p P_p |\varphi_{\alpha_1}\rangle |\varphi_{\alpha_2}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_N}\rangle. \quad (7.65)$$

Nun können wir die Summe über alle p Permutationen mit der Summe über alle i Zustände vertauschen. Außerdem können wir den kombinatorischen Faktor vorziehen:

$$(7.65) = \frac{1}{\sqrt{N! \cdot n_1! \cdot n_2! \cdot \dots}} \sum_{\alpha'\alpha} f_{\alpha'\alpha}^{(1)} \sum_p P_p \sum_{i=1}^N |\varphi_{\alpha'}\rangle_i \langle \varphi_\alpha |_i |\varphi_{\alpha_1}\rangle |\varphi_{\alpha_2}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_N}\rangle. \quad (7.66)$$

Nun wenden wir uns der i -Summe zu. Für das Produkt der Zustände ergeben sich zwei Fälle:

- Existiert kein α_i , so dass gilt $\alpha_i = \alpha$, dann ergibt das Produkt Null.
- Falls ein $\alpha_i = \alpha$ ist, so wird dieses α_i durch α' ersetzt. Hierzu ein Beispiel:

$$|\varphi_{\alpha'}\rangle_2 \langle \varphi_\alpha |_2 |\varphi_{\alpha_1}\rangle \underbrace{|\varphi_{\alpha_2}\rangle}_{=|\varphi_\alpha\rangle} \dots |\varphi_{\alpha_N}\rangle = |\varphi_{\alpha_1}\rangle |\varphi_{\alpha'}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_N}\rangle.$$

Wir haben also das Teilchen i (im Beispiel Teilchen 2) aus dem Zustand φ_α genommen und in den Zustand $\varphi_{\alpha'}$ transferiert.

Dieses Verhalten können wir in der Besetzungszahldarstellung wie folgt beschreiben:

$$(7.66) = \sum_{\alpha'\alpha} f_{\alpha'\alpha}^{(1)} n_\alpha \frac{\sqrt{n_{\alpha'} + 1}}{\sqrt{n_\alpha}} |n_1, \dots, (n_\alpha - 1), \dots, (n_{\alpha'} + 1), \dots\rangle. \quad (7.67)$$

Die Vorfaktoren ergeben sich wie folgt:

- Der Vorfaktor n_α stammt von der Summe über alle i Teilchen. Wir haben zuvor gesehen, dass immer dann, wenn $\alpha_i = \alpha$ gilt, das i -te Teilchen aus dem Zustand α genommen und in den Zustand α' gesetzt wird. Der i -te Summand liefert dann eine Produktwellenfunktion, in der α_i zu α' wurde (ansonsten 0). Da die Besetzungszahl n_α angibt, wieviele der N Teilchen sich im Zustand α befinden, können wir daraus ablesen, wieviele Summanden ungleich Null sind, nämlich n_α .
- Die Vorfaktoren $\sqrt{n_{\alpha'} + 1}$ und $\frac{1}{\sqrt{n_\alpha}}$ werden benötigt, um die richtige Normierung des neuen Zustandes $|n_1, \dots, (n_\alpha - 1), \dots, (n_{\alpha'} + 1), \dots\rangle$ mit Hilfe der Definition (7.37) zu erzielen.

Fassen wir die Terme noch zusammen, so erhalten wir:

$$(7.67) = \sum_{\alpha'\alpha} f_{\alpha'\alpha}^{(1)} \sqrt{n_\alpha} \sqrt{n_{\alpha'} + 1} |n_1, \dots, (n_\alpha - 1), \dots, (n_{\alpha'} + 1), \dots\rangle. \quad (7.68)$$

Nun erinnern wir uns an die Gleichungen für die Erzeugungsoperatoren a_i^\dagger (7.52) und die Vernichtungsoperatoren a_i (7.53) und erkennen, dass wir (7.68) auch mit Hilfe von Erzeuger und Vernichter schreiben können:

$$(7.68) = \sum_{\alpha'\alpha} f_{\alpha'\alpha}^{(1)} a_{\alpha'}^\dagger a_\alpha |n_1, \dots, n_\alpha, \dots, n'_\alpha, \dots\rangle. \quad (7.69)$$

Auf diesem Weg haben wir die **Darstellung eines Operators $F^{(1)}$ in zweiter Quantisierung** erhalten:

$$F^{(1)} = \sum_{\alpha'\alpha} f_{\alpha'\alpha}^{(1)} a_{\alpha'}^\dagger a_\alpha. \quad (7.70)$$

An dieser Stelle möchten wir zwei Beispiele für Operatoren in zweiter Quantisierung angeben.

- *Kinetische Energie T :*

Da die kinetische Energie T im Impulsraum diagonal ist gilt⁸:

$$T = \sum_{\vec{p}} \frac{p^2}{2m} a_{\vec{p}}^\dagger a_{\vec{p}} .$$

- *Potentielle Energie H_V :*

Sei die potentielle Energie eines Systems gegeben durch:

$$H_V = \sum_{i=1}^N V(\vec{r}_i) .$$

Dann gilt in der Ortsraumdarstellung:

$$H_V = \int d^3r V(\vec{r}) a_{\vec{r}}^\dagger a_{\vec{r}} .$$

Beachte: Man verwendet auch gerne die so genannten *Feldoperatoren*:

$$\Psi^\dagger(\vec{r}) \equiv a_{\vec{r}}^\dagger , \quad (7.71)$$

$$\Psi(\vec{r}) \equiv a_{\vec{r}} . \quad (7.72)$$

Dabei erzeugt $\Psi^\dagger(\vec{r})$ ein Teilchen am Ort \vec{r} , während $\Psi(\vec{r})$ ein Teilchen am Ort \vec{r} vernichtet.

Im oben genannten Beispiel des Operators der potentiellen Energie H_V kann man also schreiben:

$$H_V = \int d^3r V(\vec{r}) \Psi^\dagger(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) .$$

Die Feldoperatoren sind *keine* Wellenfunktionen!

Diskussion eines allgemeinen Zweiteilchenoperators für Bosonen

Als nächstes möchten wir den Operator $F^{(2)}$ betrachten, der die Zweiteilchenwechselwirkung beschreibt. Es gilt:

$$F^{(2)} = \sum_{i \neq j} f_{ij}^{(2)} . \quad (7.73)$$

⁸Die Ableitung erfolgt in den zur Lehrveranstaltung gehörigen Übungen.

Die Zweiteilchenoperatoren $f_{ij}^{(2)}$ können zum Beispiel durch das Wechselwirkungspotential $U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ gegeben sein:

$$f_{ij}^{(2)} = \frac{1}{2} U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) . \quad (7.74)$$

Die Matrixelemente eines Zweiteilchenoperators $f^{(2)}$ ergeben sich dann zu:

$$f_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4}^{(2)} = \langle \varphi_{\alpha_1} | \langle \varphi_{\alpha_2} | f_{ij}^{(2)} | \varphi_{\alpha_3} \rangle | \varphi_{\alpha_4} \rangle_{ij} . \quad (7.75)$$

Dabei beziehen sich die Indizes i und j auf das i -te und j -te Teilchen. Damit können wir den Operator $F^{(2)}$ wieder als Matrix darstellen, was der Darstellung in erster Quantisierung entspricht:

$$F^{(2)} = \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4} \sum_{i \neq j} f_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4}^{(2)} | \varphi_{\alpha_1} \rangle | \varphi_{\alpha_2} \rangle \langle \varphi_{\alpha_3} | \langle \varphi_{\alpha_4} |_{ij} . \quad (7.76)$$

Die Ableitung der **Darstellung des Operators $F^{(2)}$ in zweiter Quantisierung**⁹ erfolgt nun analog zur Ableitung von $F^{(1)}$ und es ergibt sich:

$$F^{(2)} = \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4} f_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4}^{(2)} a_{\alpha_1}^\dagger a_{\alpha_2}^\dagger a_{\alpha_3} a_{\alpha_4} . \quad (7.77)$$

Für das Beispiel des Wechselwirkungspotentials $U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ erhalten wir in Ortsdarstellung eine diagonale Form mit $\alpha_2 = \alpha_3$ und $\alpha_1 = \alpha_4$ (Dies ist eine Folge dessen, dass U \vec{r}_i und \vec{r}_j unverändert lässt.):

$$F^{(2)} = \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \Psi^\dagger(\vec{r}) \Psi^\dagger(\vec{r}') U(|\vec{r} - \vec{r}'|) \Psi(\vec{r}') \Psi(\vec{r}) . \quad (7.78)$$

Bedeutung der zweiten Quantisierung

Die zweite Quantisierung bildet den ersten Schritt zu einer Quantenfeldtheorie. So werden beispielsweise in der relativistischen Quantenfeldtheorie die elektrischen und magnetischen Felder quantisiert. Als Beispiel möchten wir das Vektorpotential $\vec{A}(\vec{r}, t)$ angeben:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}, \omega} \sqrt{\frac{2\pi \hbar c^2}{L^3 \omega}} \left[\vec{a}_{\vec{k}} e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} + \vec{a}_{\vec{k}}^\dagger e^{-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \right] . \quad (7.79)$$

Dabei werden vom Operator $\vec{a}_{\vec{k}}^\dagger$ Photonen erzeugt, während vom Operator $\vec{a}_{\vec{k}}$ Photonen vernichtet werden. Hierbei wurden eine $L \times L \times L$ Box und daher diskrete \vec{k} -Vektoren betrachtet.

Beachte: Die zweite Quantisierung bildet die Grundlage für die Quantisierung von Vektorfeldern.

⁹Die Ableitung erfolgt im Rahmen der zur Lehrveranstaltung gehörigen Übungen.

Fermionen

Wie bei der Betrachtung der Bosonen erhalten wir eine Algebra für die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren. Diese möchten wir in der Folge motivieren. Analog zu den Bosonen gilt:

$$\boxed{|n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = \prod_{i=1}^{\infty} (a_i^\dagger)^{n_i} |vac\rangle .} \quad (7.80)$$

Da Fermionen vollkommen antisymmetrische Wellenfunktionen besitzen, kommt es wie im Kapitel über den Besetzungszahlformalismus bereits erwähnt wurde auf die Reihenfolge an, in der die Zustände im Rahmen der zweiten Quantisierung durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren verändert werden. Hierzu ein Beispiel:

$$a_1^\dagger a_2^\dagger |vac\rangle \hat{=} \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_2(\vec{r}_1)\varphi_1(\vec{r}_2) - \varphi_2(\vec{r}_2)\varphi_1(\vec{r}_1)] , \quad (7.81)$$

$$a_2^\dagger a_1^\dagger |vac\rangle \hat{=} \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) - \varphi_1(\vec{r}_2)\varphi_2(\vec{r}_1)] . \quad (7.82)$$

Wir erkennen also, dass gilt:

$$a_1^\dagger a_2^\dagger = -a_2^\dagger a_1^\dagger . \quad (7.83)$$

Allgemein gilt für den **Antikommutator** $\{a_i^\dagger, a_j^\dagger\}$:

$$\boxed{\{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} = a_i^\dagger a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i^\dagger = 0 .} \quad (7.84)$$

Mit der gleichen Argumentation erhalten wir für den **Antikommutator** $\{a_i, a_j\}$:

$$\boxed{\{a_i, a_j\} = a_i a_j + a_j a_i = 0 .} \quad (7.85)$$

Betrachten wir nun die Antikommutatorrelation (7.84) für den Fall $i = j$ so erhalten wir:

$$a_i^\dagger a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i^\dagger = 2a_i^\dagger a_i^\dagger = 0 . \quad (7.86)$$

Wir sehen, dass so in der zweiten Quantisierung dem Pauliprinzip Rechnung getragen wird. Da jeder Zustand maximal von einem Teilchen besetzt werden kann führt eine Doppelbesetzung zum Verschwinden des Zustandes des Gesamtsystems.

Als nächstes betrachten wir den Antikommutator $\{a_i, a_j^\dagger\}$ für die beiden Fälle $i = j$ und $i \neq j$:

- $i = j$:

$$\begin{aligned} \{a_i, a_i^\dagger\} |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle &= [a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i] |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle \\ &= 1 |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle . \end{aligned} \quad (7.87)$$

Da für Fermionen $n_i = 0, 1$ gilt, und $a|0\rangle = 0$, sowie $a^\dagger|1\rangle = 0$ liefert, trägt entweder der erste oder der zweite Term der Summe bei. Unabhängig davon ob zuerst erzeugt oder vernichtet wird, führen beide Terme am Ende wieder zum Ausgangszustand n_i .

- $i \neq j$:

$$\begin{aligned} \{a_i, a_j^\dagger\} |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle &= [a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i] |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle \\ &= 0 . \end{aligned} \quad (7.88)$$

Dieses Ergebnis ist für die Fälle $n_i = 0$ bzw. $n_j = 1$ direkt zu sehen. Wir möchten nun den Beweis für den Fall $n_i = 1, n_j = 0$ erbringen. Um diesen Fall zu verwirklichen wenden wir zuerst den Erzeuger a_i^\dagger auf den Vakuumzustand $|vac\rangle$ an, um dann den Antikommutator wirken zu lassen:

$$\{a_i, a_j^\dagger\} a_i^\dagger |vac\rangle = [a_i a_j^\dagger a_i^\dagger + a_j^\dagger a_i a_i^\dagger] |vac\rangle . \quad (7.89)$$

An dieser Stelle verwenden wir die Eigenschaft (7.84) also, dass $a_j^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_j^\dagger$:

$$(7.89) = \left[- \underbrace{a_i a_i^\dagger}_{1-a_i^\dagger a_i} a_j^\dagger + a_j^\dagger \underbrace{a_i a_i^\dagger}_{1-a_i^\dagger a_i} \right] |vac\rangle , \quad (7.90)$$

wobei wir die in (7.87) gezeigte Eigenschaft $\{a_i, a_i^\dagger\} = 1$ verwendet haben. Da das Anwenden des Vernichters a_i auf den Vakuumzustand $|vac\rangle$ Null liefert erhalten wir sofort:

$$(7.90) = [-a_j^\dagger + a_j^\dagger] |vac\rangle = 0 . \quad (7.91)$$

Tragen wir die Ergebnisse (7.87) und (7.88) zusammen, so erhalten wir für den **Antikommutator** $\{a_i, a_j^\dagger\}$ die Beziehung:

$$\boxed{\{a_i, a_j^\dagger\} = \delta_{ij} .} \quad (7.92)$$

Die Gleichungen (7.84), (7.85) und (7.92) bilden zusammen die **Fermi-Algebra**.

Die Ableitung der Operatoren für Fermionen liefert zu den Bosonen äquivalente Ausdrücke, wobei darauf geachtet werden muss, dass die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Fermionen jetzt der eben eingeführten Fermi-Algebra gehorchen. Für einen Operator F , der sowohl die Einteilchenoperatoren, wie die Zweiteilchenwechselwirkung berücksichtigt gilt:

$$F = \sum_{\alpha\alpha'} f_{\alpha'\alpha}^{(1)} a_{\alpha'}^\dagger a_\alpha + \sum_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4} f_{\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4}^{(2)} a_{\alpha_1}^\dagger a_{\alpha_2}^\dagger a_{\alpha_3} a_{\alpha_4} . \quad (7.93)$$

Anwendung der zweiten Quantisierung in der Statistischen Physik

Als Anwendungsbeispiel zur zweiten Quantisierung möchten wir in diesem Abschnitt die [Fermi-Dirac-Statistik](#) ableiten und die [Bose-Einstein-Statistik](#) kurz besprechen. Dazu betrachten wir die Zustandssumme Z des großkanonischen Ensembles, in dem die Teilchenzahl nicht erhalten ist:

$$Z = \text{Spur} \left(e^{-\beta(H_0 - \mu\hat{N})} \right) . \quad (7.94)$$

Dabei haben wir $\beta = \frac{1}{k_B T}$ verwendet. μ ist das chemische Potential und \hat{N} ist der Teilchenzahloperator des Ensembles:

$$\hat{N} = \sum_{\vec{k}\sigma} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} . \quad (7.95)$$

Die Summe läuft über alle Zustände $\vec{k}\sigma$, wobei der Index σ für den Spin steht. Der Hamiltonoperator für wechselwirkungsfreie Teilchen H_0 hat in zweiter Quantisierung die Form:

$$H_0 = \sum_{\vec{k}\sigma} \varepsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} . \quad (7.96)$$

Die $\varepsilon_{\vec{k}}$ sind die Energieeigenwerte zum Impuls $\hbar\vec{k}$ und sind vom Spin unabhängig. Die großkanonische Zustandssumme (7.94) wird nun durch Bildung der Spur berechnet, wobei wir anmerken möchten, dass die Bildung der Spur in einer Basis erfolgt, in der H_0 und \hat{N} diagonal sind:

$$(7.94) = \sum_{n_1, \dots, n_i, \dots=0}^1 \langle n_1, \dots, n_i, \dots | e^{-\beta \sum_{\vec{k}\sigma} (\varepsilon_{\vec{k}} - \mu) c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma}} | n_1, \dots, n_i, \dots \rangle . \quad (7.97)$$

In der von uns gewählten Basis entspricht der Index i einem bestimmten Zustand $\vec{k}\sigma$. Anwenden der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $c_{\vec{k}\sigma}^\dagger$ und $c_{\vec{k}\sigma}$ liefert:

$$(7.97) = \sum_{n_1, \dots, n_i, \dots=0}^1 \langle n_1, \dots, n_i, \dots | e^{-\beta \sum_{\vec{k}\sigma} (\varepsilon_{\vec{k}} - \mu) n_{\vec{k}\sigma}} | n_1, \dots, n_i, \dots \rangle . \quad (7.98)$$

Nun können wir die Exponentialfunktion (7.98) als Produkt gemäß $e^{a+b} = e^a e^b$ darstellen und erhalten:

$$(7.98) = \prod_{\vec{k}\sigma} \left(\sum_{n_{\vec{k}\sigma}=0}^1 e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{k}}-\mu) n_{\vec{k}\sigma}} \right). \quad (7.99)$$

Auswerten der Summe liefert die gesuchte **großkanonische Zustandssumme** Z :

$$Z = \prod_{\vec{k}\sigma} (1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{k}}-\mu)}) . \quad (7.100)$$

Um nun daraus das statistische Verhalten für Fermionen ableiten zu können, bilden wir den Erwartungswert des Teilchenzahloperators \hat{N} . Dazu verwenden wir, dass der Dichteoperator $\hat{\rho}$ des großkanonischen Ensembles durch

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta(H_0 - \mu \hat{N})} \quad (7.101)$$

gegeben ist. Damit ergibt sich der Erwartungswert von \hat{N} zu:

$$\langle \hat{N} \rangle = \text{Spur} \left(\hat{N} \frac{1}{Z} e^{-\beta(H_0 - \mu \hat{N})} \right). \quad (7.102)$$

Den Term auf der rechten Seite können wir auch durch Differentiation von $\ln Z$ nach μ und anschließender Multiplikation mit $k_B T$ erhalten:

$$\begin{aligned} (7.102) &= k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z = k_B T \sum_{\vec{k}\sigma} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln (1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{k}}-\mu)}) \\ &= k_B T \sum_{\vec{k}\sigma} \beta \frac{e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{k}}-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\vec{k}}-\mu)}}. \end{aligned} \quad (7.103)$$

Erweitern wir nun mit $e^{\beta(\varepsilon_{\vec{k}}-\mu)}$ so erhalten wir:

$$\langle \hat{N} \rangle = \sum_{\vec{k}\sigma} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{k}}-\mu)} + 1} = \sum_{\vec{k}\sigma} \langle \hat{n}_{\vec{k}\sigma} \rangle. \quad (7.104)$$

In dieser Gleichung haben wir den Operator $\hat{n}_{\vec{k}\sigma} = c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma}$ eingeführt. Für die Besetzung eines Zustandes $\langle \hat{n}_{\vec{k}\sigma} \rangle$ erhalten wir damit die **Fermi-Dirac-Statistik**:

$$\langle \hat{n}_{\vec{k}\sigma} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{k}}-\mu)} + 1}. \quad (7.105)$$

Die Ableitung der **Bose-Einstein-Statistik** erfolgt analog, wobei bei Bosonen zu beachten ist, dass $n_i = 0, 1, \dots, \infty$ gilt. Es ergibt sich:

$$\langle \hat{n}_{\vec{k}\sigma} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\vec{k}}-\mu)} - 1}. \quad (7.106)$$

7.3.3 Anwendungsbeispiel: H₂-Molekül

In der Folge möchten wir uns mit einem sehr einfachen Mehrteilchensystem, dem H₂-Molekül, beschäftigen.

Dazu überlegen wir uns als erstes den Hamiltonoperator in erster Quantisierung. In unserem Ansatz nehmen wir an, dass die Atomkerne an den Positionen \vec{R}_1 und \vec{R}_2 ruhen, was auf Grund der großen Massendifferenz zwischen Kern und Elektron möglich ist. Dies ist die so genannte Born-Oppenheimer-Näherung. Der Hamiltonoperator H beinhaltet die kinetische Energie der beiden Elektronen, mit den Ortsvektoren \vec{r}_1 und \vec{r}_2 , die Coulombabstoßung der beiden Kerne, die Coulombabstoßung der beiden Elektronen, sowie die Coulombanziehung zwischen den Elektronen und den Kernen:

$$H = \sum_{i=1}^2 -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{|\vec{R}_1 - \vec{R}_2|} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - \sum_{i,j=1}^2 \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right]. \quad (7.107)$$

Um den Hamiltonoperator nun in zweiter Quantisierung aufstellen zu können, nehmen wir zunächst an, dass die beiden H-Atome weit voneinander entfernt sind. Diese Situation ist in Abbildung 7.4 dargestellt.

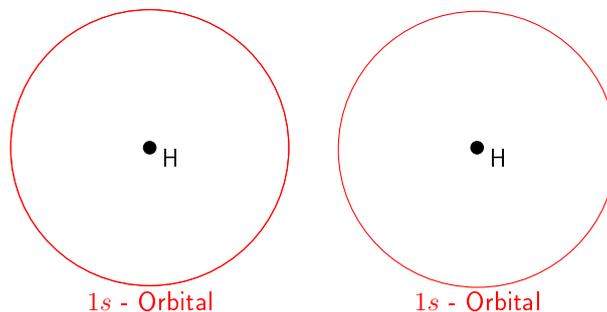


Abbildung 7.4: Wir betrachten die H-Atome zunächst als weit voneinander entfernt, so dass wir zwei voneinander unabhängige Wasserstoffprobleme erhalten.

Wir erhalten dann zwei ungestörte Wasserstoffprobleme mit den Energieeigenwerten ϵ_i und den Eigenfunktionen $|\psi_i^{(1)}\rangle$ bzw. $|\psi_i^{(2)}\rangle$, wobei sich die Hochzahlen in Klammer auf den Ortsvektor \vec{R}_1 bzw. \vec{R}_2 der Kerne beziehen. Es gilt:

$$\langle \vec{r} | \psi_i^{(1)} \rangle = \psi_i(\vec{r} - \vec{R}_1), \quad (7.108)$$

wobei letztere die aus der Quantentheorie I bekannte Eigenfunktion ist.

Zusätzlich möchten wir uns in unserer Näherung auf kleine Energien beschränken. Die Elektronen sollen sich also nur in Zuständen in der Nähe des Grundzustands (ϵ_0) befinden.

Der **Hamiltonoperator** H_0 für große Abstände und kleine Energien ergibt sich in zweiter Quantisierung bei Beschränkung auf den Grundzustand zu:

$$H_0 = \sum_{\sigma} \varepsilon_0 c_{1\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_0 c_{2\sigma}^{\dagger} c_{2\sigma} . \quad (7.109)$$

Dabei erzeugt der Operator $c_{1\sigma}^{\dagger}$ den Grundzustand $|\psi_0^{(1)}\rangle$ wie folgt:

$$c_{1\sigma}^{\dagger} |vac\rangle \hat{=} |\psi_0^{(1)}\rangle . \quad (7.110)$$

Analog gilt für $c_{2\sigma}^{\dagger}$:

$$c_{2\sigma}^{\dagger} |vac\rangle \hat{=} |\psi_0^{(2)}\rangle . \quad (7.111)$$

Im nächsten Schritt nähern wir die beiden Atome einander so weit an, dass es zu einer Überlappung der s -Orbitale kommt. Dadurch kann es zu einem Elektronenhüpfen von einem Orbital in das Orbital des anderen Atoms kommen. Diese Situation ist schematisch in Abbildung 7.5 dargestellt.

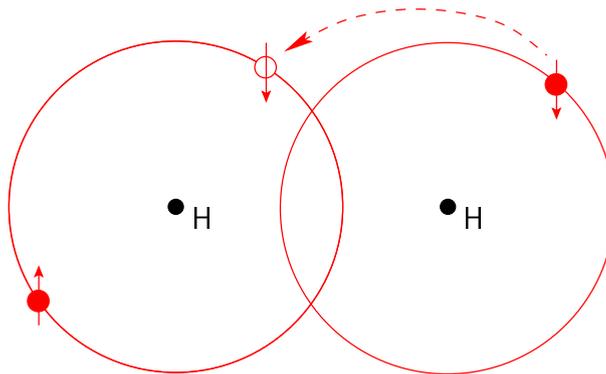


Abbildung 7.5: Annähern der beiden Atome führt zum Überlappen der s -Orbitale und es besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit, dass eines der beiden Elektronen in das Orbital des anderen Atoms "hüpft".

Wir werden in der Folge die **tight-binding-Näherung** verwenden, in der der so entstandene Überlapp der s -Orbitale als eine Konstante t definiert wird:

$$-t \equiv \langle \psi_0^{(2)} | H | \psi_0^{(1)} \rangle . \quad (7.112)$$

Im **Hamiltonoperator** H wird nun sowohl das "Hüpfen" als auch die Coulombwechselwirkung der beiden Elektronen, wenn sie im gleichen Orbital sitzen, berücksichtigt:

$$H = H_0 - t \sum_{\sigma} c_{2\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma} - t \sum_{\sigma} c_{1\sigma}^{\dagger} c_{2\sigma} + U \sum_{i=1}^2 c_{i\uparrow}^{\dagger} c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^{\dagger} c_{i\downarrow} . \quad (7.113)$$

Beachte: Dies stellt das einfachste Modell für zwei nichtrelativistische wechselwirkende Teilchen dar.

- H_0 beschreibt die unabhängigen H-Atome.
- Die t -Terme berücksichtigen das Hüpfen von einem Elektron zum anderen H-Atom.
- Die U -Terme berücksichtigen die Wechselwirkung der beiden Elektronen im s -Orbital des selben H-Atoms.

Würden wir jetzt die Atome noch weiter zusammenbringen, müssten weitere Coulombwechselwirkungsterme berücksichtigt werden, insbesondere die Wechselwirkung zweier Elektronen auf verschiedenen H-Atomen.

Als Nebenbemerkung möchten wir kurz auf die Verallgemeinerung dieses Modells auf ein Atomgitter eingehen. Diese Verallgemeinerung ist das *Hubbard-Modell*, in dem man üblicherweise die Grundzustandsenergie $\varepsilon_0 = 0$ setzt. Der Hamiltonoperator wird dahingehend vereinfacht, dass man nur ein Nachbarhüpfen berücksichtigt, was wir durch die Notation $\langle ij \rangle$ verdeutlichen möchten:

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} .$$

Lösung für ein Elektron - H_2^+ -Molekülion

Nach diesem Exkurs möchten wir nun die [Eigenenergie für das \$H_2^+\$ -Molekülion](#) mit Hilfe des Hamiltonoperators H (7.113), der sich in diesem Fall vereinfacht, da der Term der Coulombwechselwirkung wegfällt, berechnen. Da H_0 aus vier Termen besteht und vier Hüpfsterme existieren überlegen wir uns zunächst welche Terme des Hamiltonoperators H überhaupt zu einem nichtverschwindenden Matrixelement

$$\langle vac | c_{j\sigma'} H c_{i\sigma}^\dagger | vac \rangle$$

führen. Aufgrund der Diagonalität im Spinraum werden alle Terme mit $\sigma \neq \sigma'$ Null ergeben. Nun bilden wir die nicht verschwindenden Matrixelemente:

$$\langle vac | c_{j\sigma'} H c_{i\sigma}^\dagger | vac \rangle = \langle vac | c_{j\sigma'} \left(\varepsilon_0 c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} - t c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \right) c_{i\sigma}^\dagger | vac \rangle . \quad (7.114)$$

Wir müssen jedoch beachten, dass im Hüpfsterm des Hamiltonoperators $i \neq j$ gilt. Dieser Tatsache wird später durch einen Term $1 - \delta_{ij}$ Rechnung getragen. Wir möchten den Hüpfsterm nun näher betrachten, wobei wir für die Erzeugungs-

und Vernichtungsoperatoren die Fermi-Algebra verwenden müssen. Insbesondere gilt $\{a_i, a_j^\dagger\} = \delta_{ij}$, womit für $i \neq j$ folgt:

$$-\langle vac | c_{j\sigma'} t c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} c_{i\sigma}^\dagger | vac \rangle = -\langle vac | c_{j\sigma'} t c_{j\sigma}^\dagger (1 - c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) | vac \rangle . \quad (7.115)$$

Anwenden des Vernichters $c_{i\sigma}$ auf den Vakuumzustand $|vac\rangle$ liefert Null, für den zweiten Term der Klammer und es ergibt sich:

$$(7.115) = -\langle vac | c_{j\sigma'} t c_{j\sigma}^\dagger | vac \rangle . \quad (7.116)$$

Die Orthogonalität der Besetzungszustände bewirkt, dass das Matrixelement für $\sigma \neq \sigma'$ verschwindet, was in der Rechnung zu einem Kronecker Symbol $\delta_{\sigma\sigma'}$ führt:

$$\begin{aligned} (7.116) &= -t \delta_{\sigma\sigma'} \langle vac | c_{j\sigma} c_{j\sigma}^\dagger | vac \rangle \\ &= -t \delta_{\sigma\sigma'} \langle vac | (1 - c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma}) | vac \rangle = -t \delta_{\sigma\sigma'} . \end{aligned} \quad (7.117)$$

Nun wollen wir die Matrixelemente von H_0 berechnen:

$$\begin{aligned} \langle vac | c_{j\sigma'} H_0 c_{i\sigma}^\dagger | vac \rangle &= \langle vac | c_{j\sigma'} \varepsilon_0 c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} c_{i\sigma}^\dagger | vac \rangle \\ &= \langle vac | c_{j\sigma'} \varepsilon_0 c_{i\sigma}^\dagger (1 - c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) | vac \rangle . \end{aligned} \quad (7.118)$$

Auswerten liefert:

$$(7.118) = \varepsilon_0 \langle vac | c_{j\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger | vac \rangle = \varepsilon_0 \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{ij} . \quad (7.119)$$

Fassen wir unsere Teilergebnisse zusammen, so erhalten wir für die Matrixelemente des Hamiltonoperators H :

$$\langle vac | c_{j\sigma'} H c_{i\sigma}^\dagger | vac \rangle = \varepsilon_0 \delta_{\sigma\sigma'} \delta_{ij} - t \delta_{\sigma\sigma'} [1 - \delta_{ij}] . \quad (7.120)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung können wir nun in der Basis $\{c_{1\sigma}^\dagger | vac \rangle, c_{2\sigma}^\dagger | vac \rangle\}$ die Schrödingergleichung in Matrixform darstellen:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_0 & -t \\ -t & \varepsilon_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} . \quad (7.121)$$

Nun müssen wir das Eigenwertproblem lösen, die Eigenwerte lassen sich leicht zu $E_{1,2} = \varepsilon_0 \mp t$ berechnen. Wir erhalten also einen bindenden Zustand mit der Eigenenergie $E_1 = \varepsilon_0 - t$, bei dem Energie gewonnen wird und einen antibindenden Zustand $E_2 = \varepsilon_0 + t$. Die Energieaufspaltung ist in Abbildung 7.6 dargestellt.

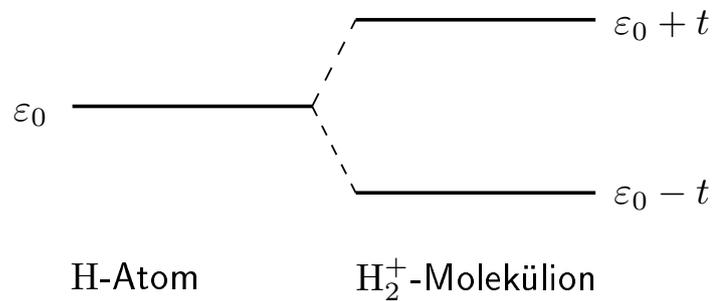


Abbildung 7.6: Darstellung der Energieaufspaltung zwischen $|\psi^{bind}\rangle$ und $|\psi^{anti}\rangle$.

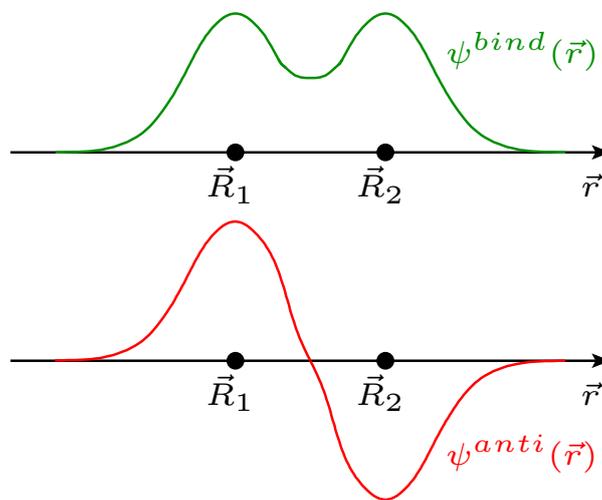


Abbildung 7.7: Darstellung der Wellenfunktionen $\psi^{bind}(\vec{r})$ und $\psi^{anti}(\vec{r})$.

Die entsprechenden Eigenzustände ergeben sich zu:

$$|\psi^{bind}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{1\sigma}^\dagger + c_{2\sigma}^\dagger) |vac\rangle, \quad (7.122)$$

$$|\psi^{anti}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{1\sigma}^\dagger - c_{2\sigma}^\dagger) |vac\rangle. \quad (7.123)$$

Die Wellenfunktionen dieser Zustände sind in Abbildung 7.7 dargestellt. Man erkennt, dass sich für den antibindenden Zustand die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Kernen zu Null ergibt, während sich beim bindenden Zustand für diesen Bereich eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit ergibt.

Lösung für zwei Elektronen - H₂-Molekül

Jetzt möchten wir uns dem **H₂ - Molekül** widmen und dessen Eigenenergien bestimmen. Wir haben es in diesem Fall mit einem Zweielektronensystem zu tun. Deshalb überlegen wir uns als erstes, dass es $\frac{4 \cdot 3}{2} = 6$ unterschiedliche Zustände gibt. Diese möchten wir nun in Tabelle 7.1 zusammenfassen.

$c_i^\dagger c_j^\dagger vac\rangle$	$ n_{1\uparrow}, n_{1\downarrow}, n_{2\uparrow}, n_{2\downarrow}\rangle$	$\langle S_z \rangle$
$c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger vac\rangle$	$ 1, 0, 1, 0\rangle$	\hbar
$c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger vac\rangle$	$ 0, 1, 0, 1\rangle$	$-\hbar$
$c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger vac\rangle$	$ 1, 0, 0, 1\rangle$	0
$c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger vac\rangle$	$ 0, 1, 1, 0\rangle$	0
$c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger vac\rangle$	$ 1, 1, 0, 0\rangle$	0
$c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger vac\rangle$	$ 0, 0, 1, 1\rangle$	0

Tabelle 7.1: Die Tabelle enthält eine Auflistung der möglichen Zustände in zweiter Quantisierung sowie in der Besetzungszahldarstellung. In der dritten Spalte sind die Erwartungswerte $\langle S_z \rangle$ der z -Komponente des Gesamtspins des Systems angegeben.

Der Gesamtspin des Systems in z -Richtung wird durch den Operator S_z repräsentiert, der in zweiter Quantisierung folgende Gestalt annimmt:

$$S_z = \frac{\hbar}{2} \sum_{i=1}^2 \left(c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \right). \quad (7.124)$$

Dieser Operator liefert für die möglichen Elektronenzustände die in Tabelle 7.1 aufgelisteten Eigenwerte. Da der Kommutator unseres Hamiltonoperators (7.113) mit dem Operator des Gesamtspins in z -Richtung S_z verschwindet

$$[H, S_z] = 0, \quad (7.125)$$

besitzen die beiden Operatoren eine gemeinsame Eigenbasis. Die beiden Zustände, welche einen Erwartungswert für den Gesamtspin $\langle S_z \rangle \neq 0$ liefern sind somit Eigenzustände des Hamiltonoperators H und wir können sofort deren Eigenenergien berechnen. Wir erinnern uns an den Hamiltonoperator H aus (7.113):

$$H = H_0 - t \sum_{\sigma} c_{2\sigma}^\dagger c_{1\sigma} - t \sum_{\sigma} c_{1\sigma}^\dagger c_{2\sigma} + U \sum_{i=1}^2 c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}.$$

Für den Zustand $c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger |vac\rangle \hat{=} \Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{\uparrow\uparrow}$ (in 1. Quantisierung und Ortsdarstellung)¹⁰ ergibt sich damit:

$$H c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger |vac\rangle = 2\varepsilon_0 c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger |vac\rangle = E_{\uparrow\uparrow} c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger |vac\rangle . \quad (7.126)$$

Dieses Ergebnis können wir wie folgt begründen:

- Der Hamiltonoperator des nicht wechselwirkenden Systems H_0 (7.109) ist durch

$$H_0 = \sum_{\sigma} \varepsilon_0 c_{1\sigma}^\dagger c_{1\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_0 c_{2\sigma}^\dagger c_{2\sigma} .$$

gegeben. Da nur die beiden Zustände mit Spin \uparrow besetzt sind liefert das Anwenden dieses Operators für die beiden besetzten Zustände je den Wert ε_0 .

- Der Hüpfterm muss den Wert Null liefern, da sich beide Elektronen im gleichen Spinzustand befinden und daher ein Elektronenhüpfen durch das Pauli-Verbot ausgeschlossen ist. Es würde zu zwei Elektronen mit gleichem Spin im gleichen $1s$ -Orbital führen. Wir können das Verschwinden des Hüpfterms auch formal durch Verwenden der Fermi-Algebra und der Identität $c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}^\dagger |vac\rangle = 0$ begründen.
- Der Term der Coulombabstoßung liefert nur dann einen Wert, wenn sich beide Elektronen beim selben Atom befinden, was bei diesem Zustand nicht der Fall ist.

Für den Zustand $c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |vac\rangle \hat{=} \Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{\downarrow\downarrow}$ erhalten wir den gleichen Energieeigenwert $E_{\downarrow\downarrow} = 2\varepsilon_0$.

Für alle anderen Zustände ist der Gesamtspin in z -Richtung entartet. Zur Bestimmung der Eigenenergien dieser Zustände bilden wir nun die entsprechenden Matrixelemente des Hamiltonoperators H und diagonalisieren die so entstandene Matrix, was der Lösung der stationären Schrödingergleichung entspricht.

Analog zur Vorlesung möchten wir zuerst die Matrix angeben und in der Folge die Berechnung des blau geschriebenen Matrixelements vorführen:

$$H_{S=0} = \begin{pmatrix} 2\varepsilon_0 & -t & -t & 0 \\ -t & 2\varepsilon_0 + U & 0 & t \\ -t & 0 & 2\varepsilon_0 + U & t \\ 0 & t & t & 2\varepsilon_0 \end{pmatrix} . \quad (7.127)$$

¹⁰Die total antisymmetrische Ortswellenfunktion lautet:

$$\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_0^{(1)}(\vec{r}_1) \psi_0^{(2)}(\vec{r}_2) - \psi_0^{(1)}(\vec{r}_2) \psi_0^{(2)}(\vec{r}_1) \right] ,$$

wobei wir $\psi_i(\vec{r} - \vec{R}_1) = \psi_i^{(1)}(\vec{r})$ verwendet haben.

Dabei haben wir die Basisvektoren der Matrix wie folgt gewählt:

$$\begin{aligned} c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |vac\rangle &\hat{=} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, & c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger |vac\rangle &\hat{=} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \\ c_{2\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger |vac\rangle &\hat{=} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, & c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger |vac\rangle &\hat{=} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (7.128)$$

Das Matrixelement $\langle vac|c_{2\downarrow}c_{1\uparrow}Hc_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger|vac\rangle$ ergibt sich zu:

$$\langle vac|c_{2\downarrow}c_{1\uparrow}Hc_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger|vac\rangle = -t \langle vac|c_{2\downarrow}c_{1\uparrow}c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger|vac\rangle. \quad (7.129)$$

Die Vereinfachung des Hamiltonoperators begründet sich darin, dass das Matrixelement nur dann nicht verschwindet, wenn der Hamiltonoperator eine Veränderung des Zustands von $1 \downarrow$ nach $2 \downarrow$ bewirkt (Orthogonalität der Zustände). Dies kann nur vom Hüpfterm $-t c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow}$ verursacht werden. Nun können wir das Matrixelement unter der Verwendung der Fermi-Algebra berechnen:

$$\begin{aligned} (7.129) &= -t \langle vac|c_{2\downarrow}c_{1\uparrow}c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}^\dagger|vac\rangle \\ &= -t \langle vac|c_{2\downarrow} \left(-c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\uparrow}\right) \left(-c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}\right) c_{1\downarrow}^\dagger|vac\rangle. \end{aligned} \quad (7.130)$$

Weiters Anwenden der Fermi-Algebra liefert¹¹:

$$\begin{aligned} (7.130) &= -t \langle vac|c_{2\downarrow}c_{2\downarrow}^\dagger c_{1\uparrow}c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\downarrow}c_{1\downarrow}^\dagger|vac\rangle \\ &= -t \langle vac| \left(1 - c_{2\downarrow}^\dagger c_{2\downarrow}\right) \left(1 - c_{1\uparrow}^\dagger c_{1\uparrow}\right) \left(1 - c_{1\downarrow}^\dagger c_{1\downarrow}\right) |vac\rangle. \end{aligned} \quad (7.131)$$

Anwendung der Vernichtungsoperatoren auf den Vakuumzustand $|vac\rangle$ liefert Null. Damit erhalten wir unser Ergebnis:

$$(7.131) = -t \langle vac|vac\rangle = -t. \quad (7.132)$$

Alle anderen Matrixelemente können wir auf analoge Weise erhalten, wobei wir uns zuerst immer überlegen welche Terme überhaupt nicht verschwindende Beiträge liefern.

¹¹Der Farbcode soll lediglich der Unterscheidung der in diesem Schritt veränderten Terme dienen.

Beachte: Bei Fermionen kommt es auf die in (7.128) gewählte (fixe) Reihenfolge der Erzeugungsoperatoren an. Da der Hüpfterm manchmal die "falsche" Reihenfolge dieser Erzeugungsoperatoren liefert haben einige Einträge die Form $-(-t)$.

Als nächstes müssen die Eigenwerte der Matrix (7.127) berechnet werden, was wir an dieser Stelle nicht explizit durchführen. Die Eigenwerte ergeben sich zu:

$$E_1 = 2\varepsilon_0 , \quad (7.133)$$

$$E_2 = 2\varepsilon_0 + U , \quad (7.134)$$

$$E_3 = 2\varepsilon_0 + \frac{1}{2} \left(U + \sqrt{U^2 + 16t^2} \right) \stackrel{t \ll U}{\approx} 2\varepsilon_0 + \frac{4t^2}{U} + U , \quad (7.135)$$

$$E_4 = 2\varepsilon_0 + \frac{1}{2} \left(U - \sqrt{U^2 + 16t^2} \right) \stackrel{t \ll U}{\approx} 2\varepsilon_0 - \frac{4t^2}{U} . \quad (7.136)$$

Der Grundzustand des H_2 -Moleküls besitzt die Energie E_4 , die für geringe Überlappung der Orbitale eine Energieabsenkung von $-\frac{4t^2}{U}$ ergibt. Der entsprechende Eigenzustand, Grundzustand, ergibt sich als eine Überlagerung des Singulettzustands (Gesamtspin $S = 0$)¹²

$$|\text{Singulett}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger - c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger \right) |vac\rangle \hat{=} \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) (\chi_{1\downarrow} - \chi_{1\uparrow}) \quad (7.137)$$

mit kleinen Beimischungen von angeregten Zuständen der Form:

$$|\text{Beimischungen}\rangle = \sum_i \alpha_i \frac{t}{U} c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger |vac\rangle . \quad (7.138)$$

Für den Triplettzustand mit dem Gesamtspin $S = 1$ haben wir am Beginn unserer Überlegung die Energieeigenwerte der beiden Zustände mit parallelem Spin berechnet und als Eigenwerte $E_{\uparrow\uparrow} = E_{\downarrow\downarrow} = 2\varepsilon_0$ erhalten. Für den dritten Zustand des Triplets

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(c_{1\uparrow}^\dagger c_{2\downarrow}^\dagger + c_{1\downarrow}^\dagger c_{2\uparrow}^\dagger \right) |vac\rangle \hat{=} \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) (\chi_{1\downarrow} + \chi_{1\uparrow}) \quad (7.139)$$

erhalten wir mit (7.133) $E_1 = 2\varepsilon_0$ wie erwartet den selben Eigenwert. Im Gegensatz zum Singulettzustand erfolgt für den Triplettzustand keine Energieverminderung, weil wie oben für gleichen Spin $\langle S_z \rangle = \pm \hbar$ argumentiert wurde, kann es

¹²Die total symmetrische Ortswellenfunktion lautet:

$$\Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\psi_0^{(1)}(\vec{r}_1) \psi_0^{(2)}(\vec{r}_2) + \psi_0^{(1)}(\vec{r}_2) \psi_0^{(2)}(\vec{r}_1) \right] ,$$

wobei wir wieder $\psi_i(\vec{r} - \vec{R}_1) = \psi_i^{(1)}(\vec{r})$ verwendet haben.

auch hier wegen des Pauli-Prinzips kein Hüpfen geben. Der Triplettzustand ist kein Bindungszustand, wie in Abbildung 7.8 dargestellt.

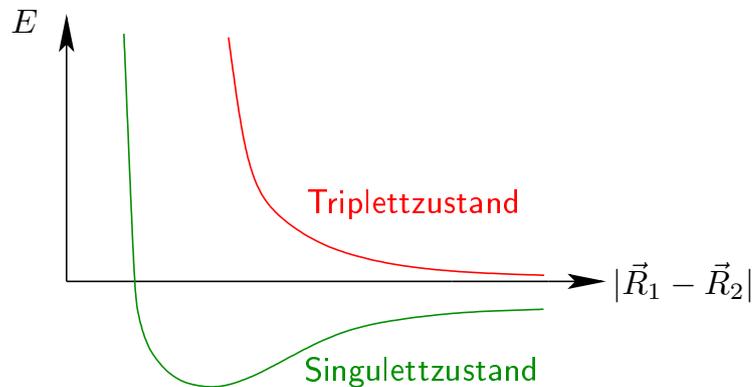


Abbildung 7.8: Skizze der Energieverläufe für Singulett- und Triplettzustand als Funktion des Abstandes der beiden Kerne des H_2 -Moleküls. Unsere Approximationen beschränken die Rechnung auf große Abstände. Für kleinere Abstände gibt es zusätzlich Coulombwechselwirkung (Abstoßung), die in der Skizze berücksichtigt sind.

Beachte: Die oben nicht explizit berechnete Energiedifferenz $\Delta E = \frac{4t^2}{U}$ zwischen der Grundzustandsenergie von Spintriplett- und Spinsingulettzustand für große Abstände erhalten wir auch im Heisenbergmodell. In diesem Modell nimmt man einen Hamiltonoperator der Form

$$H = J\vec{S}_1\vec{S}_2 \quad (7.140)$$

an. Dabei liefert der Operator \vec{S}_1 den Spin des Elektrons bei dem einen H-Atom, während \vec{S}_2 den Spin des Elektrons beim anderen H-Atom beschreibt. Der Operator $\vec{S}_1\vec{S}_2$ liefert für den Singulettzustand mit $\hbar = 1$ den Eigenwert $-\frac{3}{4}$ und für den Triplettzustand $\frac{1}{4}$. Mit $J = \frac{4t^2}{U}$ erhalten wir das selbe Ergebnis:

$$\Delta E = \frac{4t^2}{U} \left(\frac{1}{4} - \frac{-3}{4} \right) = \frac{4t^2}{U} . \quad (7.141)$$

Daher können wir statt des Hubbard-Modells das Heisenberg-Modell verwenden, solange wir uns auf niedrige Energien (E_1 und E_4) beschränken.

Kapitel 8

Feynmansche Pfadintegrale

Während wir im vorigen Kapitel Vielteilchensysteme beschrieben haben, möchten wir uns nun wieder auf Einteilchenprobleme konzentrieren. In diesem Kapitel werden wir die Pfadintegralmethode¹ kennenlernen, die 1950 von Richard Feynman auf Anregung von Paul Dirac entwickelt wurde. Die Pfadintegralmethode bietet einen völlig neuen Zugang zur Quantenmechanik. Sie basiert auf dem [Zeitentwicklungspropagator](#) $U(t_f, t_i)$ den wir zu Beginn der Vorlesung kennengelernt haben und ermöglicht eine numerische Behandlung quantenmechanischer Probleme.

Um den Übergang zwischen klassischer Mechanik und Quantenmechanik besser zu verstehen, werden wir danach die charakteristische Größe der Quantenmechanik, das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum \hbar , im Rahmen der Diskussion des Propagators gegen Null gehen lassen, so dass die allgemeine Unschärferelation $\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{\hbar}{2}$, welche aus der Quantentheorie I bekannt ist, zu

$$\Delta A \cdot \Delta B \stackrel{\hbar \rightarrow 0}{=} 0$$

wird. Dann können alle Observablen (z.B.: Ort und Impuls eines Teilchens) wieder beliebig genau bestimmt werden und wir werden sehen, dass in diesem [klassischen Grenzfall](#) nur noch der Pfad, den das Teilchen klassisch nehmen würde, zum Propagator beiträgt.

Anschließend werden wir zeigen, dass die [Pfadintegralmethode](#) nach Feynman zur Beschreibung eines quantenmechanischen Systems durch die [Schrödinger-gleichung äquivalent](#) ist.

¹Die Pfadintegralmethode kann auch bei Vielteilchensystemen angewendet werden. Wir beschränken uns jedoch auf den Fall eines Teilchens.

8.1 Motivation

Bevor wir den Propagator der Pfadintegralmethode einführen, möchten wir uns noch einmal an das erste Kapitel dieser Lehrveranstaltung erinnern, in dem wir im Rahmen der Diskussion des Schrödingerbildes den **Zeitentwicklungsoperator** $U(t)$ wie folgt erhalten haben:

$$U(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Ht} . \quad (8.1)$$

Wir definieren den **Propagator** $U(t_f, t_i)$ als die Zeitentwicklung eines Anfangszustandes $|\psi(t_i)\rangle$ zum Endzustand $|\psi(t_f)\rangle$, wobei wir das t in (8.1) durch das Zeitintervall $t_f - t_i$ ersetzen. Es gilt:

$$\boxed{U(t_f, t_i) \equiv U(t_f - t_i) = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t_f - t_i)} .} \quad (8.2)$$

Die Zustände transformieren dann gemäß (8.2) wie folgt:

$$|\psi(t_f)\rangle = U(t_f, t_i) |\psi(t_i)\rangle . \quad (8.3)$$

In **Ortsdarstellung** ergibt sich der **Propagator** $U(t_f, t_i)$ zu:

$$\boxed{U(\vec{r}_f, t_f, \vec{r}_i, t_i) \equiv \langle \vec{r}_f | U(t_f, t_i) | \vec{r}_i \rangle .} \quad (8.4)$$

Wir können unsere Entwicklung des Anfangszustandes $|\psi(t_i)\rangle$ zum Endzustand $|\psi(t_f)\rangle$ nun in Schritte unterteilen. So können wir die Entwicklung beispielsweise in zwei Schritten durchführen:

$$U(t_f, t_i) = U(t_f, t) U(t, t_i) . \quad (8.5)$$

Um diese Gleichung wiederum im Ortsraum darstellen zu können, müssen wir eine Vollständige Eins in $|\vec{r}\rangle$ einschieben. Dies möchten wir in der Folge vorführen. Wir gehen dazu von Gleichung (8.4) aus und erhalten:

$$U(\vec{r}_f, t_f, \vec{r}_i, t_i) = \langle \vec{r}_f | U(t_f, t_i) | \vec{r}_i \rangle = \langle \vec{r}_f | U(t_f, t) \int d^3r |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| U(t, t_i) | \vec{r}_i \rangle . \quad (8.6)$$

Ziehen wir das Integral nun vor und verwenden erneut die Identität (8.4), so liefert dies:

$$U(\vec{r}_f, t_f, \vec{r}_i, t_i) = \int d^3r U(\vec{r}_f, t_f, \vec{r}, t) U(\vec{r}, t, \vec{r}_i, t_i) . \quad (8.7)$$

Unterteilen wir unsere Propagation nun weiter auf N Teilschritte ($t_i = t_1, t_f = t_N$), wie in Abbildung 8.1 dargestellt, so erhalten wir:

$$U(\vec{r}_f, t_f, \vec{r}_i, t_i) = \int d^3r_{N-1} \cdots \int d^3r_2 U(\vec{r}_f, t_f, \vec{r}_{N-1}, t_{N-1}) \quad (8.8) \\ U(\vec{r}_{N-1}, t_{N-1}, \vec{r}_{N-2}, t_{N-2}) \cdots U(\vec{r}_2, t_2, \vec{r}_i, t_i) .$$

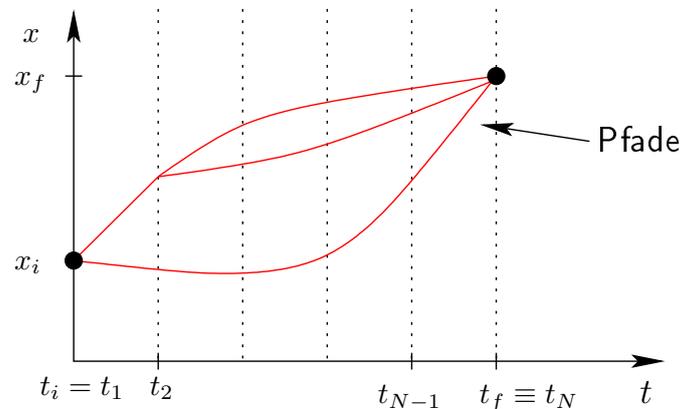


Abbildung 8.1: Darstellung möglicher Pfade zwischen zwei Punkten in einer Dimension. Es muss in jedem Iterationsschritt über alle möglichen Positionen x_n summiert werden.

Beachte: Die Integrale die wir durch unsere Iteration erhalten haben bedeuten, dass wir zu jedem Iterationsschritt t_n über alle möglichen Positionen x_n summieren müssen. Insgesamt ergeben sich damit alle möglichen Pfade. Quantenmechanisch ist kein bestimmter Pfad zwischen zwei Orten \vec{r}_i und \vec{r}_f ausgezeichnet, sondern jeder Pfad ist gleich wahrscheinlich. Dies müssen wir in unseren weiteren Überlegungen berücksichtigen.

Feynman zeigte, dass sich der **Propagator** nun **als Summe der klassischen Wirkung über alle Pfade $\vec{r}(t)$** unter den Nebenbedingungen $\vec{r}(t_i) = \vec{r}_i$ und $\vec{r}(t_f) = \vec{r}_f$ schreiben lässt²:

$$U(\vec{r}_f, t_f, \vec{r}_i, t_i) = \sum_{\vec{r}(t) | \vec{r}(t_i) = \vec{r}_i, \vec{r}(t_f) = \vec{r}_f} e^{\frac{i}{\hbar} S[\vec{r}(t)]} . \quad (8.9)$$

Dabei ist das Wirkungsintegral $S[\vec{r}(t)]$ der klassischen Mechanik ein Funktional das durch

$$S[\vec{r}(t)] = \int_{t_i}^{t_f} dt L(\vec{r}(t), \dot{\vec{r}}(t), t) \quad (8.10)$$

gegeben ist. Die Funktion $L(\vec{r}(t), \dot{\vec{r}}(t), t)$ stellt die Lagrange Funktion der klassischen Mechanik dar:

$$L(\vec{r}(t), \dot{\vec{r}}(t), t) = T(\dot{\vec{r}}(t), t) - V(\vec{r}(t)) . \quad (8.11)$$

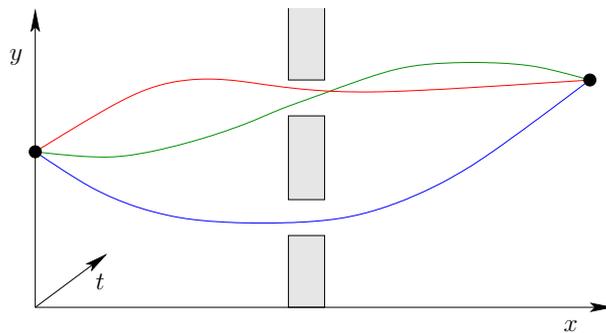


Abbildung 8.2: Beugung am Doppelspalt im Bild der Pfadintegralmethode. Das zweidimensionale Bild stellt dabei die Projektion von (x, y, t) auf $(x, y, 0)$ dar.

Alternative Erklärung von Doppelspalt- und Beugungsexperimenten

Betrachten wir zunächst Abbildung 8.2, in der ein Doppelspaltexperiment dargestellt ist. Da wir über alle Pfade summieren müssen und für jeden Spalt eine bestimmte Phase erhalten, kann es am Punkt x_f, y_f entweder zu einer konstruktiven oder destruktiven Überlagerung der Phasen und somit einem Maximum oder Minimum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit kommen.

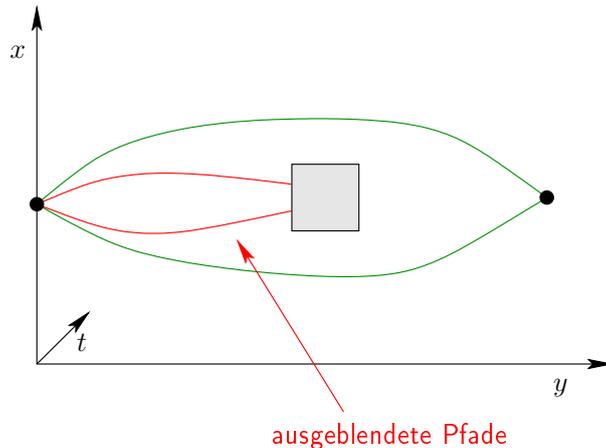


Abbildung 8.3: Darstellung der Beugung. Pfade die auf das Hindernis treffen werden ausgeblendet.

Analog können wir die Beugung am Spalt diskutieren, welche in Abbildung 8.3 skizziert ist. Pfade, die auf das Hindernis, an dem die Beugung auftritt, treffen werden ausgeblendet. Es gibt damit weniger Möglichkeiten den Endpunkt x_f, y_f

²Wir werden diesen Sachverhalt später beweisen.

zu erreichen. Über alle übrigen Pfade muss wiederum summiert werden und es entstehen Interferenzen.

8.2 Übergang zur klassischen Mechanik

Wie wir bereits erwähnt haben ist **jeder Pfad** in Gleichung³ (8.9)

$$U(\vec{r}_f, t_f, \vec{r}_i, t_i) = \sum_{\vec{r}(t) | \vec{r}(t_i) = \vec{r}_i, \vec{r}(t_f) = \vec{r}_f} e^{\frac{i}{\hbar} S[\vec{r}(t)]}$$

gleichberechtigt. Aufgrund des Faktors $\frac{i}{\hbar}$ interferieren sich jedoch viele Beiträge weg. Speziell im klassischen Grenzfall, den wir in der Einleitung zu diesem Kapitel bereits kurz diskutiert haben, stellen wir fest, dass nur noch Pfade um den klassischen Pfad beitragen.

In unserer Betrachtung des klassischen Grenzfalls $\hbar \rightarrow 0$ möchten wir uns auf eindimensionale Probleme konzentrieren für die $V(x) = 0$ gilt. Es handelt sich also um eine kräftefreie Bewegung eines Teilchens mit der Geschwindigkeit v :

$$v = \dot{x}_{klass} = \frac{x_f - x_i}{t_f - t_i} . \quad (8.12)$$

Die Translation des Teilchens wird durch die Funktion $x_{klass}(t)$ wie folgt beschrieben:

$$x_{klass}(t) = x_i + \frac{x_f - x_i}{t_f - t_i} \cdot (t - t_i) . \quad (8.13)$$

Das klassische Wirkungsintegral S_{klass} ergibt sich dann zu

$$S_{klass}[x_{klass}(t)] = \int_{t_i}^{t_f} dt L(x_{klass}(t), \dot{x}_{klass}(t), t) , \quad (8.14)$$

wobei die Lagrangefunktion L für $V(x) = 0$

$$L(x_{klass}(t), \dot{x}_{klass}(t), t) = \frac{1}{2} m \dot{x}_{klass}^2 \quad (8.15)$$

ist. Setzen wir (8.15) nun in (8.14) ein, so erhalten wir das **klassische Wirkungsintegral**:

$$S_{klass}[x_{klass}(t)] = \int_{t_i}^{t_f} dt \frac{1}{2} m \left(\frac{x_f - x_i}{t_f - t_i} \right)^2 . \quad (8.16)$$

³Wir möchten darauf hinweisen, dass die rechte Seite der Gleichung eine rein klassische Größe (eine Zahl) darstellt. Die linke Seite ist ebenfalls eine Zahl, ein Erwartungswert.

Der Integrand ist zeitunabhängig und wir erhalten:

$$S_{klass}[x_{klass}(t)] = \frac{1}{2}m \left(\frac{x_f - x_i}{t_f - t_i} \right)^2 (t_f - t_i). \quad (8.17)$$

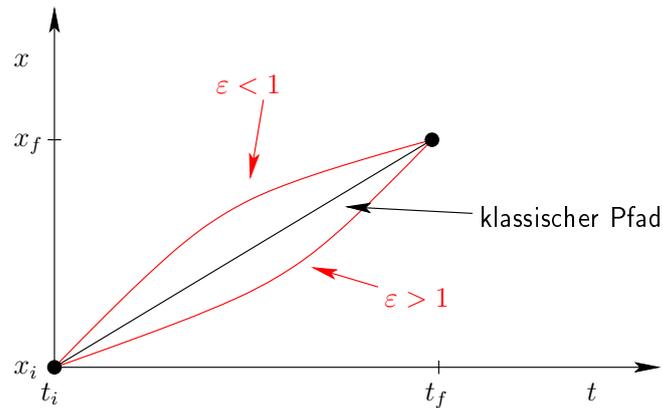


Abbildung 8.4: Im klassischen Grenzfall tragen nur Pfade um den klassischen Pfad bei.

Wir möchten nun eine Schar an Pfaden betrachten, wie sie in Abbildung 8.4 dargestellt ist. Wir parametrisieren diese Schar durch den Parameter $\varepsilon > 0$:

$$x_\varepsilon(t) = x_i + (x_f - x_i) \left(\frac{t - t_i}{t_f - t_i} \right)^\varepsilon. \quad (8.18)$$

Daraus erkennen wir sofort, dass gilt: $x_{klass}(t) = x_{\varepsilon=1}(t)$. Für den klassischen Pfad nimmt das Wirkungsintegral S ein Minimum ein. Es gilt:

$$\left. \frac{\delta S[x(t)]}{\delta x(t)} \right|_{x(t)=x_{klass}(t)} = 0. \quad (8.19)$$

Wie nun schon mehrmals erwähnt tragen nur Pfade $x_\varepsilon(t)$ um den klassischen Pfad $x_{klass}(t)$ bei. Dies können wir wie folgt begründen.

In Abbildung 8.5 ist das Wirkungsintegral S als Funktion des Parameters ε dargestellt. Wie bereits besprochen nimmt das Wirkungsintegral ein Minimum für den klassischen Pfad $\varepsilon = 1$ ein. In der Umgebung von $\varepsilon = 1$ ändert sich das Wirkungsintegral nur wenig, während für stark von $\varepsilon = 1$ abweichende Werte des Parameters eine starke Veränderung des Wirkungsintegrals feststellbar ist.

Der klassische Term trägt zum Propagator mit einer Phase $e^{\frac{i}{\hbar} S_{klass}}$ bei. Relativ zu dieser haben die übrigen Terme dann die Phase $e^{\frac{i}{\hbar} (S[x_\varepsilon(t)] - S_{klass})}$. Wir betrachten nun den in Abbildung 8.6 skizzierten Realteil⁴ des relativen Phasenfaktors

⁴Eigentlich müssten wir auch den Imaginärteil betrachten, der Einfachheit halber beschränken wir uns jedoch auf den Realteil.

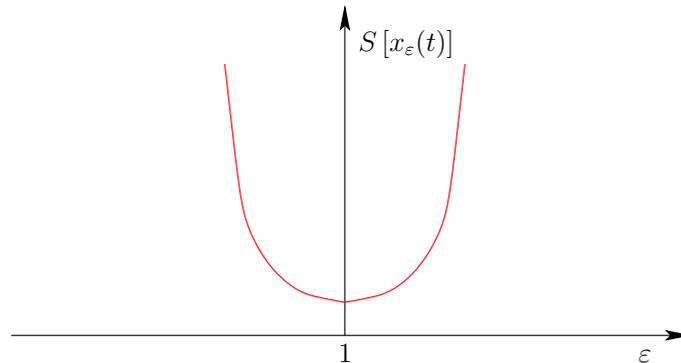


Abbildung 8.5: Skizze der klassischen Wirkung $S[x_\varepsilon(t)]$ als Funktion des Parameters ε in einer Umgebung von $\varepsilon = 1$.

$e^{\frac{i}{\hbar}(S[x_\varepsilon(t)] - S_{klass})}$. Wir erkennen, dass die komplexe e -Funktion das erste Mal den Wert -1 erreicht, wenn gilt:

$$\pi = \frac{S}{\hbar} - \frac{S_{klass}}{\hbar}. \quad (8.20)$$

In Abbildung 8.6 erkennen wir in diesem Bereich eine langsame Veränderung des Funktionswertes, weshalb innerhalb dieses Bereiches vorwiegend konstruktive Interferenz der Summanden auftritt.

Den Bereich in dem konstruktive Interferenz auftritt können wir grob abschätzen zu:

$$\left| \frac{S}{\hbar} - \frac{S_{klass}}{\hbar} \right| \lesssim \pi. \quad (8.21)$$

Außerhalb dieses Bereiches treten starke Oszillationen auf. Die komplexe e -Funktion wechselt also ständig ihr Vorzeichen und die so entstandenen Summanden löschen sich gegenseitig aus. Wir erhalten also außerhalb destruktive Interferenz.

Lassen wir nun \hbar gegen Null gehen, so wird der Bereich, der konstruktive Interferenz liefert immer schmaler, was die Begründung dafür ist, warum nur Pfade mit $\varepsilon \approx 1$ beitragen.

8.3 Tatsächliche Berechnung des Pfadintegrals

Die tatsächliche Berechnung eines Pfadintegrals erfolgt nun indem wir das Zeitintervall zwischen t_i und t_f in N infinitesimale Zeitschritte

$$\Delta t = \frac{t_f - t_i}{N} \quad (8.22)$$

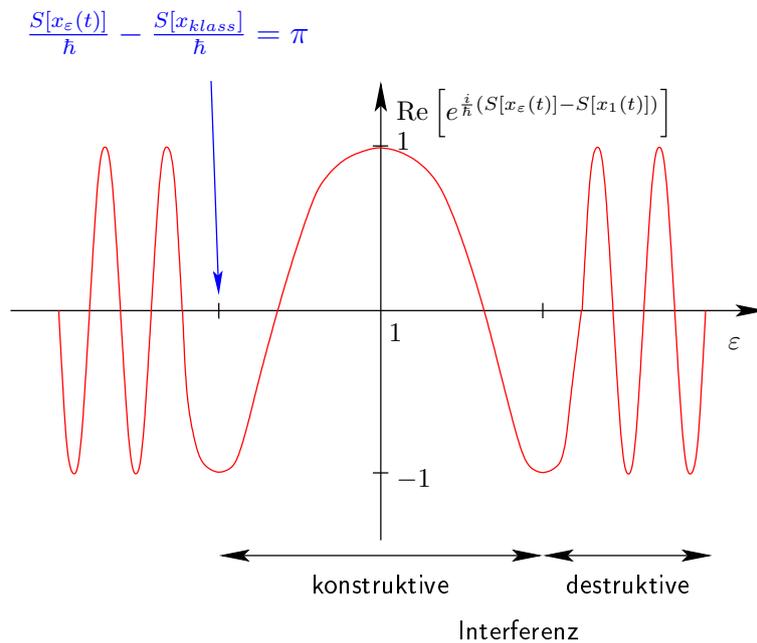


Abbildung 8.6: Skizze von $\text{Re} e^{\frac{i}{\hbar}(S[x_\varepsilon(t)] - S_{klass})}$. Die starke Veränderung der klassischen Wirkung für stark von $\varepsilon = 1$ abweichende Werte des Parameters ε führt zu starken Oszillationen, die das Verschwinden der entsprechenden Pfade durch destruktive Interferenz begründen.

diskretisieren. Diese Diskretisierung ist in Abbildung (8.7) dargestellt. Wie bereits am Beginn des Kapitels besprochen ergibt sich der Propagator $U(\vec{r}_f, t_f, \vec{r}_i, t_i)$ zu:

$$U(\vec{r}_f, t_f, \vec{r}_i, t_i) = \int d^3r_{N-1} \cdots \int d^3r_2 U(\vec{r}_f, t_f, \vec{r}_{N-1}, t_{N-1}) \\ U(\vec{r}_{N-1}, t_{N-1}, \vec{r}_{N-2}, t_{N-2}) \cdots U(\vec{r}_2, t_2, \vec{r}_i, t_i) .$$

Wir können nun jeden in den oben angeführten Integralen auftretenden Propagator gemäß Gleichung (8.9) als Summe über alle Pfade darstellen. Außerdem erinnern wir uns an den Ausdruck für das Wirkungsintegral S_{klass} (8.17), den wir für ein kräftefreies Teilchen erhalten haben. Wir möchten nun dieses Ergebnis auf drei Dimensionen erweitern und dividieren zusätzlich durch \hbar um einen zum Exponenten der komplexen e -Potenz ähnlichen Ausdruck zu erhalten:

$$\frac{1}{\hbar} S_{klass}[\vec{r}_{klass}(t)] = \frac{1}{2} \frac{m}{\hbar} \left(\frac{\vec{r}_f - \vec{r}_i}{t_f - t_i} \right)^2 (t_f - t_i) . \quad (8.23)$$

Setzen wir (8.23) nun in (8.9) ein, so erhalten wir drei verschiedene Fälle für die nur der klassische Pfad als konstruktiver Beitrag auftritt:

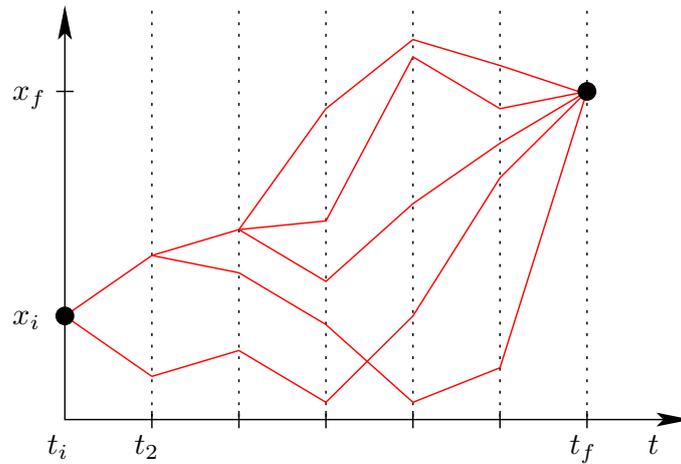


Abbildung 8.7: Darstellung der Diskretisierung. Lassen wir die Zeitintervalle Δt gegen Null gehen, so brauchen wir nur noch die klassischen Pfade zu berücksichtigen.

- $\hbar \rightarrow 0$,
- $m \rightarrow \infty$,
- $\Delta t \rightarrow 0$.

Den Fall $\Delta t \rightarrow 0$ können wir erreichen in dem wir unendlich viele Zeitschritte ($N \rightarrow \infty$) durchführen. Der Propagator $U(\vec{r}_n, t_n, \vec{r}_{n-1}, t_{n-1})$ vereinfacht sich dann zu:

$$U(\vec{r}_n, t_n, \vec{r}_{n-1}, t_{n-1}) \stackrel{N \rightarrow \infty}{=} A e^{\frac{i}{\hbar} \frac{m}{2} \left(\frac{\vec{r}_n - \vec{r}_{n-1}}{\Delta t} \right)^2 \Delta t}, \quad (8.24)$$

wobei die Konstante A der Normierung dient. Wir möchten diesen Normierungsfaktor nun bestimmen. Wir fordern, dass der Propagator $U(\vec{r}_n, t_{n-1} + \Delta t, \vec{r}_{n-1}, t_{n-1})$ für $\Delta t \rightarrow 0$ in eine Diracsche Deltafunktion $\delta(\vec{r}_n - \vec{r}_{n-1})$ übergeht. Die Deltafunktion kann als Grenzwert einer Gaußschen Glockenkurve definiert werden und ist auf 1 normiert. Da die von uns betrachtete komplexe e -Funktion ebenfalls gaußförmig ist, müssen wir um die geforderte Identität zu erhalten nur noch einen Normierungsfaktor hinzufügen, der garantiert, dass das Integral über den gesamten Raum bezüglich der entsprechenden Integrationsvariable \vec{r}_n den Wert 1 ergibt. Wir erinnern uns deshalb an die Lösung eines Gaußschen Integrals:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (8.25)$$

Um nun die Normierung der Funktion auf 1 zu garantieren müssen wir für jede Dimension d mit dem Faktor $\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}$ multiplizieren, wobei sich α zu

$$\alpha = -\frac{i}{\hbar} \frac{m}{2} \frac{1}{\Delta t} = \frac{m}{2i\hbar\Delta t} \quad (8.26)$$

ergibt. Damit erhalten wir für die Normierungskonstante A :

$$A = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (8.27)$$

Der gesamte **Propagator** $U(\vec{r}_f, t_f, \vec{r}_i, t_i)$ kann **im Rahmen der Diskretisierung** nun wie folgt geschrieben werden:

$$U(\vec{r}_f, t_f, \vec{r}_i, t_i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \int d^3 r_{N-1} \int d^3 r_{N-2} \cdots \int d^3 r_2 \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t} \right)^{\frac{3(N-1)}{2}} e^{\frac{i}{\hbar} \sum_{n=2}^N \left[\frac{m}{2} \left(\frac{\vec{r}_n - \vec{r}_{n-1}}{\Delta t} \right)^2 - V(\vec{r}_n) \right] \Delta t}, \quad (8.28)$$

wobei wir verwendet haben, dass sich das Potential $V(\vec{r})$ bei ganz kleinen Zeitschritten nur minimal verändert und daher zum Beispiel durch den Wert angenähert werden kann, den es am Ende des Zeitschrittes hat.

8.4 Äquivalenz von Feynmanscher Pfadintegralmethode und Schrödingergleichung

Während die Schrödingergleichung eine Differentialgleichung ist, stellen die Feynmanschen Pfadintegrale eine Integralform dieser Differentialgleichung dar. Im Gegensatz zur Schrödingergleichung, bei der man kleine Zeitschritte betrachtet und somit lokale Informationen erhält, liefern die Pfadintegrale globale Informationen, da man hier große Zeitschritte betrachten kann.

Um nun die **Äquivalenz der beiden Formulierungen der Quantenmechanik zeigen** zu können, betrachten wir nun auch in der Integralform nur einen kleinen Zeitschritt $\Delta t = t_f - t_i$, den wir dann gegen Null gehen lassen. Dazu betrachten wir zunächst Gleichung (8.3) in Ortsdarstellung:

$$\psi(\vec{r}, t + \Delta t) = \int d^3 r' U(\vec{r}, t + \Delta t, \vec{r}', t) \psi(\vec{r}', t). \quad (8.29)$$

Im nächsten Schritt setzen wir den Propagator aus (8.28) ein, wobei wir $N = 2$ verwenden. Obwohl wir nun N endlich wählen ist es weiter gerechtfertigt nur den

klassischen Pfad zu betrachten, da Δt gegen Null geht:

$$(8.29) = \int d^3 r' \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{i}{\hbar} \Delta t \left[\frac{m}{2} \left(\frac{\vec{r} - \vec{r}'}{\Delta t} \right)^2 - V(\vec{r}) \right]} \psi(\vec{r}', t) . \quad (8.30)$$

Da der Potentialterm von der Integrationsvariable unabhängig ist können wir ihn vor das Integral ziehen und erhalten:

$$(8.30) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{i}{\hbar} V(\vec{r}) \Delta t} \int d^3 r' e^{\frac{i}{\hbar} \frac{m}{2} \left(\frac{\vec{r} - \vec{r}'}{\Delta t} \right)^2 \Delta t} \psi(\vec{r}', t) . \quad (8.31)$$

An dieser Stelle führen wir im Integral eine Variablentransformation $\Delta \vec{r} = \vec{r}' - \vec{r}$ durch:

$$(8.31) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \Delta t} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{i}{\hbar} V(\vec{r}) \Delta t} \int d^3 (\Delta r) e^{\frac{i}{\hbar} \frac{m}{2} \frac{(\Delta \vec{r})^2}{\Delta t}} \psi(\vec{r} + \Delta \vec{r}, t) . \quad (8.32)$$

Nun bilden wir die Taylorreihe der vor das Integral gezogenen Exponentialfunktion und der Wellenfunktion $\psi(\vec{r} + \Delta \vec{r}, t)$:

$$e^{-\frac{i}{\hbar} V(\vec{r}) \Delta t} = 1 - \frac{i}{\hbar} V(\vec{r}) \Delta t + \dots , \quad (8.33)$$

$$\psi(\vec{r} + \Delta \vec{r}, t) = \psi(\vec{r}, t) + \partial_i \psi(\vec{r}, t) \Delta r_i + \frac{1}{2} \partial_i \partial_j \psi(\vec{r}, t) \Delta r_i \Delta r_j + \dots , \quad (8.34)$$

wobei wir in der letzten Gleichung die Einsteinsche Summenkonvention verwendet haben. Wir werden in der Folge Terme höherer Ordnung vernachlässigen und erhalten mit $\alpha = \frac{m}{2i\hbar\Delta t}$:

$$(8.32) = \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{i}{\hbar} V(\vec{r}) \Delta t \right) \int d^3 (\Delta r) e^{-\alpha (\Delta \vec{r})^2} \left(\psi(\vec{r}, t) + \partial_i \psi(\vec{r}, t) \Delta r_i + \frac{1}{2} \partial_i \partial_j \psi(\vec{r}, t) \Delta r_i \Delta r_j \right) . \quad (8.35)$$

Nun möchten wir die Lösung des Integrals in (8.35) besprechen:

- Da $\psi(\vec{r}, t)$ von der Integrationsvariable $\Delta \vec{r}$ unabhängig ist können wir diesen Term vorziehen. Es bleibt dann ein Gaußsches Integral übrig und wir erhalten:

$$\int d^3 (\Delta r) e^{-\alpha (\Delta \vec{r})^2} \psi(\vec{r}, t) = \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{\frac{3}{2}} \psi(\vec{r}, t) . \quad (8.36)$$

- Für den zweiten Term der Taylorentwicklung müssen wir berücksichtigen, dass im Exponenten der e -Funktion das Quadrat des Vektors $\Delta\vec{r}$ steht $(\Delta\vec{r})^2 = (\Delta r_x)^2 + (\Delta r_y)^2 + (\Delta r_z)^2$, während der Faktor Δr_i nur eine Komponente des Vektors $\Delta\vec{r}$ darstellt. Wir möchten die Berechnung des Integrals nun für die Komponente Δr_x vorführen. Die Ableitung der Wellenfunktion bezüglich x ist wieder von den Integrationsvariablen unabhängig und wir können sie vor das Integral ziehen. Außerdem möchten wir die e -Funktion gleich wie folgt aufspalten:

$$\begin{aligned} \partial_x \psi(\vec{r}, t) & \int d(\Delta r_x) e^{-\alpha(\Delta r_x)^2} \Delta r_x \int d(\Delta r_y) e^{-\alpha(\Delta r_y)^2} \\ & \cdot \int d(\Delta r_z) e^{-\alpha(\Delta r_z)^2} = 0. \end{aligned} \quad (8.37)$$

Während die beiden letzten Integrale Gaußsche Integrale sind und den Wert $\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ liefern, bekommen wir durch die Multiplikation der geraden Gaußschen Funktion mit der ungeraden Funktion Δr_x einen ungeraden Integranden zwischen geraden Grenzen, weshalb das gesamte Integral den Wert Null liefert.

Die selbe Argumentation gilt auch für die Ableitungen von $\psi(\vec{r}, t)$ nach y und z .

- Analog dazu fallen nun auch für den dritten Term der Reihenentwicklung die Mischterme mit $i \neq j$ weg. Für die Terme mit $i = j$ möchten wir nun wieder als Beispiel die Rechnung für die x -Komponente vorführen. Genau wie bei der vorhergehenden Rechnung können wir die zweifache Ableitung bezüglich x wieder vor das Integral ziehen und wir erhalten:

$$\begin{aligned} \partial_x^2 \psi(\vec{r}, t) & \int d(\Delta r_x) e^{-\alpha(\Delta r_x)^2} (\Delta r_x)^2 \int d(\Delta r_y) e^{-\alpha(\Delta r_y)^2} \\ & \cdot \int d(\Delta r_z) e^{-\alpha(\Delta r_z)^2}. \end{aligned} \quad (8.38)$$

Die letzten beiden Integrale haben wieder die Gestalt Gaußscher Integrale und liefern beide den Wert $\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$. Für das erste Integral verwenden wir, dass gilt:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-\alpha x^2} = \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (8.39)$$

Wir erhalten damit:

$$(8.38) = \partial_x^2 \psi(\vec{r}, t) \frac{1}{2\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2\alpha} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} \partial_x^2 \psi(\vec{r}, t). \quad (8.40)$$

Für die zweifachen Ableitungen nach y und z erhalten wir das gleiche Ergebnis. Tragen wir die Terme nun zusammen, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int d^3(\Delta r) e^{-\alpha(\Delta \vec{r})^2} \partial_i \partial_j \psi(\vec{r}, t) \Delta r_i \Delta r_j \\ &= \frac{1}{2} \frac{1}{2\alpha} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} (\partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2) \psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \frac{1}{2\alpha} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} \Delta \psi(\vec{r}, t). \end{aligned} \quad (8.41)$$

Fassen wir nun unsere Ergebnisse zusammen so erhalten wir:

$$(8.35) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{i}{\hbar} V(\vec{r}) \Delta t\right) \left(\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} \psi(\vec{r}, t) + \frac{1}{2} \frac{1}{2\alpha} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} \Delta \psi(\vec{r}, t)\right). \quad (8.42)$$

Im nächsten Schritt kürzen wir und setzen wieder für α ein:

$$(8.42) = \left(1 - \frac{i}{\hbar} V(\vec{r}) \Delta t\right) \left(\psi(\vec{r}, t) + \frac{i\hbar \Delta t}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t)\right). \quad (8.43)$$

Bilden wir nun das Produkt der beiden Terme, so berücksichtigen wir nur Terme bis zur Ordnung Δt . Außerdem erinnern wir uns daran, dass wir gerade $\psi(\vec{r}, t + \Delta t)$ berechnen:

$$\psi(\vec{r}, t + \Delta t) = \psi(\vec{r}, t) + \frac{i\hbar \Delta t}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) - \frac{i}{\hbar} V(\vec{r}) \Delta t \psi(\vec{r}, t) \quad (8.44)$$

Jetzt bringen wir $\psi(\vec{r}, t)$ auf die linke Seite und multiplizieren die Gleichung mit $\frac{i\hbar}{\Delta t}$:

$$i\hbar \frac{\psi(\vec{r}, t + \Delta t) - \psi(\vec{r}, t)}{\Delta t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t). \quad (8.45)$$

Bilden wir nun den Grenzwert $\Delta t \rightarrow 0$ so wird der Differenzenquotient auf der linken Seite zur Zeitableitung und wir erhalten als Ergebnis die zeitabhängige Schrödingergleichung in Ortsdarstellung, womit die **Äquivalenz zwischen Pfadintegralmethode und Schrödingergleichung** gezeigt ist:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r})\right) \psi(\vec{r}, t).} \quad (8.46)$$

8.5 Anwendungsbeispiel: Aharonov-Bohm-Effekt

Als Anwendungsbeispiel der Pfadintegralmethode möchten wir nun den **Aharonov-Bohm-Effekt**, der bereits in Kapitel 6 vorgetragen wurde, noch einmal besprechen.

Der Aharonov-Bohm-Effekt beschreibt eine periodische Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit eines Rings, dessen eingeschlossene Fläche von einem Magnetfeld durchsetzt ist, vom magnetischen Fluss

$$\Phi_{magn} = \int \vec{B} \cdot d\vec{F}, \quad (8.47)$$

wobei \vec{F} der Normalvektor der felddurchsetzten Fläche ist.

Wie in Abbildung (8.8) dargestellt ist, lassen wir den Elektronenstrom von links nach rechts durch den Ring laufen.

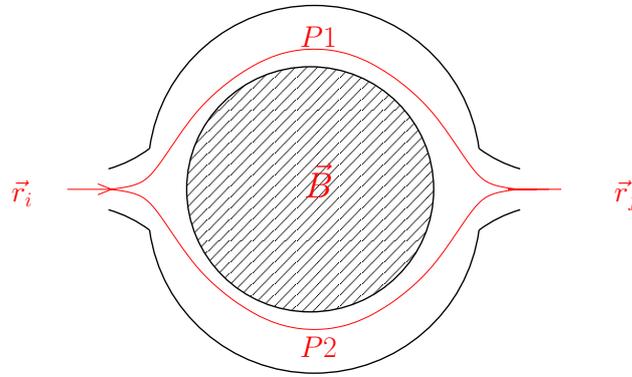


Abbildung 8.8: Skizze zum Aharonov-Bohm-Effekt.

Die elektrische Leitfähigkeit σ_{el} des Rings ist daher proportional zum Betragsquadrat des Überlapps der Zustände $|\vec{r}_i, t_i\rangle$ mit $|\vec{r}_f, t_f\rangle$ an beiden Enden des Ringes:

$$\sigma_{el} \propto |\langle \vec{r}_f, t_f | U | \vec{r}_i, t_i \rangle|^2. \quad (8.48)$$

Der Propagator $U(\vec{r}_f, t_f, \vec{r}_i, t_i)$ ergibt sich unter der Verwendung von (8.9) wieder als Summe über alle möglichen Pfade unter den Nebenbedingungen $\vec{r}(t_i) = \vec{r}_i$ und $\vec{r}(t_f) = \vec{r}_f$:

$$U(\vec{r}_f, t_f, \vec{r}_i, t_i) = \langle \vec{r}_f, t_f | U | \vec{r}_i, t_i \rangle = \sum_{\text{Pfade}} e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^{t_f} dt L(\vec{r}(t), \dot{\vec{r}}(t), t)}. \quad (8.49)$$

Die Lagrange-Funktion

$$L(\vec{r}(t), \dot{\vec{r}}(t), t) = \vec{P} \dot{\vec{r}}(t) - H \quad (8.50)$$

ergibt sich mit dem kanonischen Impuls \vec{P}

$$\vec{P} = m^* \dot{\vec{r}}(t) + \frac{e}{c} \vec{A}, \quad (8.51)$$

wobei \vec{A} das Vektorpotential des Magnetfeldes ist und der Hamiltonfunktion H

$$H = \frac{\left(\vec{P} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2}{2m^*} + V(\vec{r}) \quad (8.52)$$

zu

$$L\left(\vec{r}(t), \dot{\vec{r}}(t), t\right) = \frac{e}{c}\vec{A} \cdot \dot{\vec{r}}(t) + L_0\left(\vec{r}(t), \dot{\vec{r}}(t), t\right) . \quad (8.53)$$

Dabei ist $L_0\left(\vec{r}(t), \dot{\vec{r}}(t), t\right)$ eine nicht vom Magnetfeld \vec{B} abhängige Lagrange-funktion.

Im nächsten Schritt spalten wir nun das Wirkungsintegral im Exponenten der komplexen e -Funktion in Gleichung (8.49) in einen magnetfeldabhängigen und einen magnetfeldunabhängigen Term auf:

$$(8.49) = \sum_{\text{Pfade}} e^{\frac{ie}{\hbar c} \int_{t_i}^{t_f} dt \vec{A} \cdot \dot{\vec{r}}(t)} \cdot e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^{t_f} dt L_0(\vec{r}(t), \dot{\vec{r}}(t), t)} . \quad (8.54)$$

Im Grenzfall eines sehr dünnen Rings gibt es jeweils nur einen möglichen Pfad für die obere wie auch die untere Hälfte des Rings. Die Summe über alle möglichen Pfade wird daher zu einer Summe über Pfad 1 und Pfad 2, wie in Abbildung 8.8 dargestellt ist.

Als nächstes berechnen wir die Phasendifferenz $\Delta\varphi$ zwischen den beiden Umlaufwegen, Pfaden, $P1$ und $P2$:

$$\Delta\varphi = e^{\frac{ie}{\hbar c} \left(\int_{P1} \vec{A} \cdot d\vec{r} - \int_{P2} \vec{A} \cdot d\vec{r} \right)} \cdot \underbrace{e^{\frac{i}{\hbar} \left(\int_{t_i}^{t_f} dt L_0(\vec{r}_{P1}(t), \dot{\vec{r}}_{P1}(t), t) - \int_{t_i}^{t_f} dt L_0(\vec{r}_{P2}(t), \dot{\vec{r}}_{P2}(t), t) \right)}}_{e^{i\chi_{12}}} . \quad (8.55)$$

Dabei haben wir einen magnetfeldunabhängigen Phasenfaktor $e^{i\chi_{12}}$ eingeführt, in den die Geometrie des Rings eingeht. Betrachten wir nun den Exponenten der ersten e -Funktion auf der rechten Seite von Gleichung (8.55), so können wir die Differenz der beiden Integrale auch als Ringintegral schreiben, da die Umlaufrichtungen in den beiden Hälften entgegengesetzt sind:

$$\frac{ie}{\hbar c} \left(\int_{P1} \vec{A} \cdot d\vec{r} - \int_{P2} \vec{A} \cdot d\vec{r} \right) = \frac{ie}{\hbar c} \oint \vec{A} \cdot d\vec{r} . \quad (8.56)$$

Verwenden wir nun den Stokeschen Integralsatz, so können wir (8.56) auch schreiben als:

$$(8.56) = \frac{ie}{\hbar c} \int d\vec{F} \vec{\nabla} \times \vec{A} = \frac{ie}{\hbar c} \int d\vec{F} \cdot \vec{B} = \frac{ie}{\hbar c} \Phi_{\text{magn}} . \quad (8.57)$$

Verwenden wir, dass gilt $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ und $\Phi_0 = \frac{hc}{2e}$, wobei Φ_0 das Flussquantum ist, so erhalten wir für die Phasendifferenz $\Delta\varphi$:

$$\Delta\varphi = e^{2\pi i \frac{\Phi_{magn}}{2\Phi_0}} e^{i\chi_{12}}. \quad (8.58)$$

Unter Vernachlässigung aller anderen Pfade und etwaiger Vorfaktoren erhalten wir damit für den Propagator $U(\vec{r}_f, t_f, \vec{r}_i, t_i)$:

$$U(\vec{r}_f, t_f, \vec{r}_i, t_i) \sim e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t_i}^{t_f} dt L(\vec{r}_{P1}(t), \dot{\vec{r}}_{P1}(t), t)} \left(1 + e^{2\pi i \frac{\Phi_{magn}}{2\Phi_0} + i\chi_{12}} \right). \quad (8.59)$$

Für die elektrische Leitfähigkeit σ_{el} ergibt sich somit:

$$\sigma_{el} \sim |U(\vec{r}_f, t_f, \vec{r}_i, t_i)|^2 \sim \left| 1 + e^{2\pi i \frac{\Phi_{magn}}{2\Phi_0} + i\chi_{12}} \right|^2. \quad (8.60)$$

Die Leitfähigkeit oszilliert aus diesem Grund mit wachsendem magnetischen Fluss Φ_{magn} mit der Periode $2\Phi_0$, wie in Abbildung 8.9 dargestellt ist. Wenn mehr als zwei Pfade beitragen ergibt sich keine vollständige destruktive Interferenz, und der Leitwert fällt daher nicht ganz auf Null wie in Abbildung 8.9.

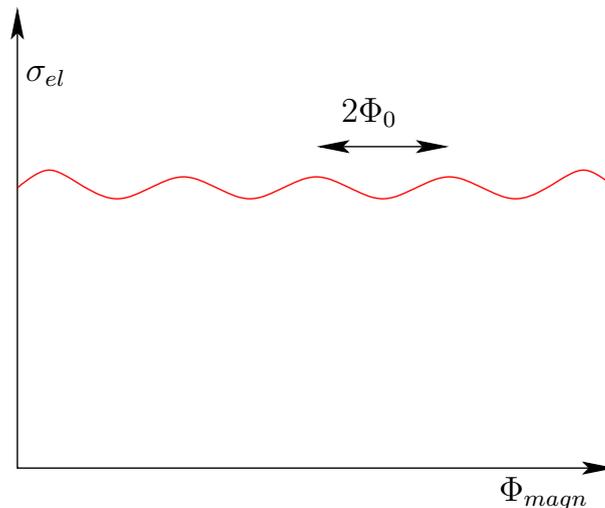


Abbildung 8.9: Schematische Darstellung des Verlaufes der elektrischen Leitfähigkeit σ_{el} als Funktion des magnetischen Flusses Φ_{magn} .

Beachte: Der Aharonov-Bohm-Effekt stellt ein Beispiel für die Nichtlokalität der Quantenmechanik dar. Obwohl sich die Elektronen nicht in dem Bereich bewegen, in dem der magnetische Fluss den Ring durchsetzt hängt die Leitfähigkeit von diesem ab.