

Quantenmechanik 2

Prof. Dr. Reinhard Meinel

nicht durchgesehene Vorlesungsmitschrift Sven Buder und Tim Nitzsche
Fehler bitte per Email an: svен.buder@uni-jena.de, tim.nitzsche@uni-jena.de

Sommersemester 2013

Stand 14. Juli 2013

Inhaltsverzeichnis

0	Einleitung	3
1	Systeme identischer Teilchen	4
1.1	Einleitung	4
1.2	Permutationen und Symmetrie	6
1.2.1	Permutationen	6
1.3	Bosonen und Fermionen	8
1.4	Identische zusammengesetzte Teilchen	9
1.4.1	Vorbetrachtungen: Addition von Drehimpulsen	9
1.4.2	Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen für zusammengesetzte identische Teilchen	13
1.5	Das Wasserstoffmolekül	14
1.6	Systeme identischer Teilchen ohne Wechselwirkung	17
1.7	Wann kann auf die (Anti-)Symmetrisierung verzichtet werden?	19
2	Zweite Quantisierung	22
2.1	Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren	22
2.2	Observablen im Formalismus der zweiten Quantisierung	28
2.3	Zeitliche Entwicklung	31
3	Wechselwirkung von Strahlung mit Materie	34
3.1	Quantisierung des isolierten Strahlungsfeldes	34
3.1.1	klassisches elektromagnetisches Feld im Vakuum	34
3.1.2	Operator des Vektorpotentials:	36
3.2	Wechselwirkung des quantisierten Strahlungsfeldes mit Ladungsträgern	38
4	Näherungsmethoden und Anwendungen	41
4.1	WKB-Methode	41
4.1.1	Einführung	41
4.1.2	Energieniveaus eines Potentialtopfs	46
4.1.3	Tunneleffekt	47
4.1.4	Zum klassischen Grenzfall	49
4.2	Zeitunabhängige Störungsrechnung	53
4.2.1	Störung eines nichtentarteten Niveaus	54
4.2.2	Störung eines entarteten Niveaus	56
4.2.3	Störung dicht benachbarter Niveaus	57
4.3	Variationsmethode – Ritzsches Verfahren	58
4.4	Der Grundzustand des Helium-Atoms	59
4.5	Zeitabhängige Störungsrechnung	61
4.5.1	Das Dirac-Bild	61
4.5.2	Zeitabhängige Störungsrechnung n-ter Ordnung	63
4.5.3	Übergangswahrscheinlichkeit und Übergangsrate	64
4.6	Emission und Absorption von Photonen	66

5	Elemente der relativistischen Quantenmechanik	71
5.1	Relativistische Behandlung eines Teilchens	71
5.2	Die Klein-Gordon-Gleichung	73
5.3	Die Dirac-Gleichung	73
5.3.1	Freies Teilchen	73
5.3.2	Geladenes Teilchen im elektromagnetischen Feld	76
5.3.3	Wahrscheinlichkeitsdichte und -stromdichte	77
5.3.4	Nichtrelativistischer Grenzfall	79
5.4	Lösungen der Dirac-Gleichung für freie Teilchen	82
5.5	Die Feinstruktur der Energieniveaus des Wasserstoffatoms	85
5.6	Löcher-Theorie	85
6	Das Einstein-Podolski-Rosen-Paradoxon und die Bellschen Ungleichungen	88
7	Pfadintegral-Formulierung der Quantenmechanik	93

0 Einleitung

Robert Wald: „Wenn man wirklich an die Quantenmechanik glaubt, kann man sie nicht ernst nehmen.“ (zitiert in Roger Penrose: „Schatten des Geistes“, Spektrum 1995)

weitere Literaturhinweise

- A. Messiah: Quantenmechanik 1 + 2, de Gruyter
- G. Baym: Lectures on Quantummechanics, Addison-Wesley, 1990
- Landau/Lifschitz III
- M. Schubert, G. Weber: Quantentheorie, Spektrum 1993
- G. Grawert: Quantenmechanik, AULA-Verlag, 1993
- J. D. Bjorker, S. D. Drell: Relativistische Quantenmechanik, Spektrum, 1998
- G. Münster: Quantenmechanik, de Gruyter, 2010
- S. Weinberg: Lectures on Quantummechanics, CUP 2012

1 Systeme identischer Teilchen

1.1 Einleitung

Klassische identische Teilchen (z.B. Billard-Kugeln):

- können individuell verfolgt werden (Bahnkurve!)
- man kann sogar Nummern aufzeichnen, ohne physikalische Eigenschaften signifikant zu verändern

Quantenmechanische identische Teilchen (z.B. Elektronen):

- können nicht individuell verfolgt werden (falls Wellenfunktionen sich überlappen)
- können nicht markiert werden
- Identische Quantenmechanische Teilchen sind vollständig voneinander ununterscheidbar.

Zunächst betrachten wir ein System aus N unterscheidbaren Teilchen. Ein vollständiger Satz vertauschbarer Observablen für ein N -Teilchen-System ist dann:

$$\vec{x}^{(1)}, S_z^{(1)}, \vec{x}^{(2)}, S_z^{(2)}, \dots, \vec{x}^{(N)}, S_z^{(N)} \quad (1.1)$$

Der **gemeinsame Eigenvektor (EV)** wird geschrieben als

$$|\vec{x}^{(1)} S_z^{(1)} \vec{x}^{(2)} S_z^{(2)} \dots \vec{x}^{(N)} S_z^{(N)}\rangle \quad (1.2)$$

wobei die Eigenwertgleichungen

$$\hat{\vec{x}}^{(1)} |\vec{x}^{(1)} S_z^{(1)} \vec{x}^{(2)} S_z^{(2)} \dots\rangle = \vec{x}^{(1)} |\vec{x}^{(1)} S_z^{(1)} \vec{x}^{(2)} S_z^{(2)} \dots\rangle \quad (1.3)$$

$$\hat{S}_z^{(1)} |\vec{x}^{(1)} S_z^{(1)} \dots\rangle = S_z^{(1)} |\vec{x}^{(1)} S_z^{(1)} \dots\rangle \quad (1.4)$$

und die **Wellenfunktion** in (Orts-Spin-Darstellung) erfüllt sind.

$$\psi(x) = \langle x | \psi \rangle \quad (1.5)$$

$$\psi(\vec{x}^{(1)} S_z^{(1)}, \dots, \vec{x}^{(N)} S_z^{(N)}) = \langle \vec{x}^{(1)} S_z^{(1)}, \dots, \vec{x}^{(N)} S_z^{(N)} | \psi \rangle \quad (1.6)$$

Dabei sind $\vec{x}^{(1)}, \dots, \vec{x}^{(N)}$ kontinuierlich und $S_z^{(1)}, \dots, S_z^{(N)}$ diskret mit $S_z^{(i)} = \hbar m_i$ (z.B. $\pm \frac{\hbar}{2}$)

Bemerkung: statt $S_z^{(1)}, \dots, S_z^{(N)}$ können auch die Quantenzahlen m_1, \dots, m_N verwendet werden [$m_i = -s_i, -s_i + 1, \dots, s_i$ mit s_i als Spin des i -ten Teilchens, genauer der Betrag des Spins $\sqrt{s_i(s_i + 1)}\hbar$, ist]

Der Ausdruck

$$\psi^* \psi d^3\vec{x}^{(1)} \dots d^3\vec{x}^{(N)} \quad (1.7)$$

beschreibt die Wahrscheinlichkeit dafür, Teilchen 1 mit Spinkomponente $S_z^{(1)}$ am Ort $\vec{x}^{(1)}$ im Volumenelement $d^3\vec{x}^{(1)}$, Teilchen 2 mit Spinkomponente $S_z^{(2)}$ am Ort $\vec{x}^{(2)}$ im Volumenelement $d^3\vec{x}^{(2)}$, ..., und Teilchen N mit Spinkomponente $S_z^{(N)}$ am Ort $\vec{x}^{(N)}$ im Volumenelement $d^3\vec{x}^{(N)}$ anzutreffen.

Dabei werden $\vec{x}^{(1)} S_z^{(1)}, \dots, \vec{x}^{(N)} S_z^{(N)}$ simultan gemessen.

Zu einer **Normierung** gelangt man durch die Forderung

$$\sum_{S_z^{(1)}, \dots, S_z^{(N)}} \int d^3\vec{x}^{(1)} \dots d^3\vec{x}^{(N)} |\psi(\vec{x}^{(1)}, S_z^{(1)}, \dots)|^2 = 1 \quad (1.8)$$

Den Raum aller Funktionen von $\vec{x}^{(1)} S_z^{(1)}, \dots, \vec{x}^{(N)} S_z^{(N)}$, die nach 1.8 normierbar sind, bezeichnet man als **Hilbertraum**

Wir führen nun noch einige Abkürzungen ein und wollen zukünftig schreiben

$$\mathbf{EV:} \quad |\vec{x}^{(1)} S_z^{(1)} \dots \vec{x}^{(N)} S_z^{(N)}\rangle = |12 \dots N\rangle \quad (1.9)$$

$$\mathbf{Wellenfunktion} \quad \psi(1, 2, \dots, N) = \langle 12 \dots N | \psi \rangle \quad (1.10)$$

Jetzt wollen wir den Fall identischer Teilchen betrachten. Dies bedeutet,

- alle physikalischen Eigenschaften müssen unabhängig von der Nummerierungsreihenfolge $1, 2, \dots, N$ sein!
 - Jede „physikalische“ Observable des Systems muss eine symmetrische Funktion der Grundobservablen der Teilchen sein: $\hat{A}(1, 2, \dots, N)$ symmetrisch in $1, 2, \dots, N$ „symmetrischer Operator“

Beispiel: Hamilton-Operator eines Systems von N freien Teilchen der Masse m :

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\mathbf{p}}^{(1)})^2}{2m} + \frac{(\hat{\mathbf{p}}^{(2)})^2}{2m} + \dots + \frac{(\hat{\mathbf{p}}^{(N)})^2}{2m} \quad (1.11)$$

1.2 Permutationen und Symmetrie

1.2.1 Permutationen

Für den **Permutations-Operator** \hat{P}_{ij} in (Orts-Spin-Darstellung) gilt

$$\hat{P}_{ij}\psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N) \quad (1.12)$$

mit \hat{P}_{ij} : Vertauschungsoperator (Vertauschung zweier Teilchen)

allgemein:

$\hat{P}_{abc\dots k}$ ersetzt das a-te Argument durch das b-te, das b-te durch das c-te, ..., das k-te durch das a-te

Jeder Permutationsoperator kann aus den Vertauschungsoperatoren \hat{P}_{ij} zusammengesetzt werden.

Beispiel:

$$\hat{P}_{123}\psi(1, 2, 3) = \psi(2, 3, 1) = \hat{P}_{12}\psi(3, 2, 1) = \hat{P}_{12}\hat{P}_{13}\psi(1, 2, 3) \quad (1.13)$$

$$\text{also: } \hat{P}_{123} = \hat{P}_{12}\hat{P}_{13} \quad (\neq \hat{P}_{13}\hat{P}_{12}) \quad (1.14)$$

Jeder Permutations-Operator kann aus den Vertauschungsoperatoren \hat{P}_{ij} zusammengesetzt werden.

Sei nun $\hat{A}(1, 2, \dots, N)$ ein (nicht notwendigerweise symmetrischer) Operator, so ist

$$\hat{P}_{ij}\hat{A}(\dots, i, \dots, j, \dots)\psi(\dots, i, \dots, j, \dots, N) = \hat{A}(\dots, j, \dots, i, \dots)\psi(\dots, j, \dots, i, \dots) \quad (1.15)$$

$$= \hat{A}(\dots, j, \dots, i, \dots)\hat{P}_{ij}\psi(\dots, i, \dots, j, \dots) \quad (1.16)$$

Da dies für beliebige ψ gilt finden wir also

$$\hat{P}_{ij}\hat{A}(\dots, i, \dots, j, \dots) = \hat{A}(\dots, j, \dots, i, \dots)\hat{P}_{ij} \quad (1.17)$$

Für beliebige Operatoren (bspw. einen beliebigen Permutationsoperator) gilt:

$$\hat{P}\hat{A} = \hat{A}\hat{P} \quad (1.18)$$

Somit gilt für symmetrische Operatoren die Beziehung

$$[\hat{P}, \hat{A}] = 0 \quad (1.19)$$

Sei nun $\hat{H}(1, 2, \dots, N)$ der (symmetrische) Hamilton-Operator des Systems und $|\psi\rangle$ ein Eigenvektor (EV) zum Eigenwert (EW) E :

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1.20)$$

$$\rightarrow \underbrace{\hat{H}\hat{P}}|\psi\rangle = \hat{P}\hat{H}|\psi\rangle = E\underbrace{\hat{P}}|\psi\rangle \quad (1.21)$$

und somit ist auch $\hat{P}|\psi\rangle$ ein EV von \hat{H} zum EW E !

Falls $\hat{P}|\psi\rangle$ nicht parallel zu $|\psi\rangle$ (gleicher Zustand) liegt also „**Austauschentartung**“ vor.

Betrachten wir ein System aus zwei Teilchen: Es existiert nur ein Permutationsoperator \hat{P}_{12} und es ist $[\hat{P}_{12}, \hat{H}] = \hat{0}$, d.h. man kann nach einem gemeinsamen EV zu fragen. Dann lautet die Eigenwertgleichung

$$\hat{H}\psi(1, 2) = E\psi(1, 2) \quad (1.22)$$

wobei $\hat{P}_{12}\psi(1, 2) = \psi(2, 1)$ auch EF von \hat{H} zum EW E ist. Eine Linearkombination

$$\psi_S(1, 2) = \psi(1, 2) + \psi(2, 1) \quad (1.23)$$

ist dann auch EF von \hat{H} zum EW E . Es gilt

$$\hat{P}_{12}\psi(1, 2) = \psi_S(1, 2) = \psi_S(2, 1) \quad (1.24)$$

und somit ist ψ_S auch EF von \hat{P}_{12} zum EW 1. Analog führt man mit

$$\psi_A(1, 2) = \psi(1, 2) - \psi(2, 1) \quad (1.25)$$

eine antisymmetrische EF von \hat{H} zum EW E ein und es ist

$$\hat{P}_{12}\psi_A(1, 2) = -\psi_A(1, 2) \quad (1.26)$$

also EF von \hat{P}_{12} zum EW -1.

Bemerkung: \hat{P}_{ij} kann nur Eigenwerte ± 1 haben.

Experimenteller Befund: Die Wellenfunktion eines Systems zweier identischer Teilchen ist grundsätzlich EF von \hat{P}_{12} . Der EW (± 1) hängt nur von der Teilchenart ab. Für Systeme aus N identischen Teilchen gilt: Die Wellenfunktion ist grundsätzlich EF von allen Operatoren \hat{P}_{ij} mit einheitlichem EW (± 1), der nur von der Teilchenart abhängt.

Also

$$\hat{P}_{ij}|\psi\rangle = \pm |\psi\rangle \quad (1.27)$$

$$\rightarrow \hat{P}_{ij}|\psi\rangle \text{ und } |\psi\rangle \text{ sind der gleiche Zustand!} \quad (1.28)$$

D.h. die Austauschentartung ist aufgehoben!

Bemerkung:

1. Ist \hat{P} ein beliebiger Permutationsoperator, so sind $\hat{P}|\psi\rangle$ und $|\psi\rangle$ ebenfalls der gleiche Zustand (da ja \hat{P} durch Vertauschungsoperatoren darstellbar ist)
2. Einschränkung des Hilbertraums:

($\forall \hat{P}_{ij}$) mit EW 1 betrachtet man $\mathcal{H}^{(s)}$
 ... indem nur vollständig symmetrische Wellenfunktionen zugelassen sind.

($\forall \hat{P}_{ij}$) mit EW -1 betrachtet man $\mathcal{H}^{(a)}$
 ... indem nur vollständig antisymmetrische Wellenfunktionen zugelassen sind.

1.3 Bosonen und Fermionen

EW + 1, d.h. vollständig symmetrische Wellenfunktionen:

$$\forall i, j : \quad \hat{P}_{ij}|\psi\rangle = |\psi\rangle \quad \text{für "Bosonen"} \quad \text{d.h. } |\psi\rangle \in \mathcal{H}^{(S)} \quad (1.29)$$

EW - 1, d.h. vollständig antisymmetrische Wellenfunktionen:

$$\forall i, j : \quad \hat{P}_{ij}|\psi\rangle = -|\psi\rangle \quad \text{für "Fermionen"} \quad \text{d.h. } |\psi\rangle \in \mathcal{H}^{(A)} \quad (1.30)$$

Bemerkung: Die zeitliche Entwicklung erfüllt diese Eigenschaft!

$$\text{Schrödinger-Bild} \quad i\hbar \frac{d}{dt}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle, \quad \hat{H} \text{ symmetrischer Operator} \quad (1.31)$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{d}{dt}\hat{P}_{jk}|\psi\rangle = \hat{H}\hat{P}_{jk}|\psi\rangle \quad (1.32)$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{d}{dt}(\hat{P}_{jk}|\psi\rangle \mp |\psi\rangle) = \hat{H}(\hat{P}_{jk}|\psi\rangle \mp |\psi\rangle) \quad (1.33)$$

Zusammen zum Spin:

Für den Spin gilt:

$$\vec{S}^2 = \hbar^2 s(s+1) \quad (1.34)$$

Somit ergibt sich:

bei Bosonen: $s = 0, 1, 2, \dots$ (ganzzahlig)

Beispiele: π -Mesonen ($s = 0$), Photonen ($s = 1$) oder α -Teilchen ($s = 0$)

bei Fermionen: $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ (halbzahlig)

Beispiele: Elektronen, Protonen, Neutronen, Neutrinos ($s = \frac{1}{2}$)

Theoretische Erklärung: relativistische Quantenfeldtheorie (QFT), nach Pauli 1940)

Konsequenz aus Antisymmetrie der Wellenfunktion für Fermionen-Systeme:

$$\psi(2, 1, 3, \dots) = -\psi(1, 2, 3, \dots) \quad (1.35)$$

Folglich

verschwindet ψ , falls „1“ = „2“ (d.h. $\vec{x}^{(1)} = \vec{x}^{(2)}, S_z^{(1)} = S_z^{(2)}$)

Die Wahrscheinlichkeit dafür, zwei Teilchen mit denselben (Orts- und Spin-)Koordinaten anzutreffen, verschwindet (Volumenelement!) bei Orts- und Spin-Messung.

Allgemein:

Zwei identische Fermionen können nicht denselben (Ein-Teilchen-)Zustand „besetzen“.
„Pauli-Prinzip“

1.4 Identische zusammengesetzte Teilchen

1.4.1 Vorbetrachtungen: Addition von Drehimpulsen

Wiederholung: Vertauschungsrelationen für Drehimpulsoperatoren $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$:

$$[\hat{J}_j, \hat{J}_k] = i\hbar\epsilon_{jkl}\hat{J}_l \quad j, k, l : (1, 2, 3 \text{ oder } x, y, z) \quad (1.36)$$

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar\hat{J}_z \quad \text{und zyklische Vertauschung} \quad (1.37)$$

Für das Quadrat des Drehimpulsoperators ergibt sich:

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \quad \Rightarrow \quad [\hat{J}^2, \hat{J}_i] = \hat{0} \quad (1.38)$$

Man kann also den Betrag des Drehimpulses und eine seiner Komponenten (z.B. J_z) gleichzeitig genau messen.

Gemeinsame EV von \hat{J} und \hat{J}_z : $|jm\rangle$

$$\hat{J}^2|jm\rangle = \hbar^2 j(j+1)|jm\rangle \quad (1.39)$$

$$\hat{J}_z|jm\rangle = \hbar m|jm\rangle \quad (1.40)$$

Der Betrag des Drehimpulses ist $\hbar j\sqrt{j+1}$, der der z-Komponente ist $\hbar m$

mögliche Werte von j : $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$

mögliche Werte von m : $-j, -j+1, -j+2, \dots, j-1, j$

(für festes j gibt es insgesamt $2j+1$ mögliche m -Werte)

Bemerkung:

$$\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm \hat{J}_y \quad (1.41)$$

$$\Rightarrow \hat{J}_\pm|jm\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m\pm 1)}|j, m\pm 1\rangle \quad (1.42)$$

Nun wollen wir zwei Drehimpulse $\vec{J}^{(1)}$ und $\vec{J}^{(2)}$ (z.B. Bahndrehimpuls und Spin oder zwei Bahndrehimpulse oder zwei Spins) betrachten:

Voraussetzung:

$$[\hat{J}_k^{(1)}, \hat{J}_l^{(2)}] = \hat{0} \quad \forall k, l \quad (1.43)$$

Als gemeinsame EV von $(\hat{J}^{(1)})^2, (\hat{J}^{(2)})^2, \hat{J}_z^{(1)}, \hat{J}_z^{(2)}$ benennen wir $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$:

$$\hat{J}_z^{(1)}|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle = \hbar m_1|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \quad \text{usw.} \quad (1.44)$$

Bemerkung: Das Tensorprodukt ist dabei

$$|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle = |j_1 m_1\rangle|j_2 m_2\rangle \quad (1.45)$$

Gesucht sind nun EW und EV von $\hat{\vec{J}}^2$ und \hat{J}_z für den Gesamt-Drehimpuls-Operator

$$\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}^{(1)} + \hat{\vec{J}}^{(2)} \quad \text{für feste Werte von } j_1, j_2. \quad (1.46)$$

Mit anderen Worten: Wir suchen nach gemeinsamen EV von $(\hat{\vec{J}}^{(1)})^2, (\hat{\vec{J}}^{(2)})^2, \hat{\vec{J}}^2, \hat{J}_z$

Bemerkung:

1. Aus den Vertauschungsregeln für $\hat{J}_i^{(1)}$ und $\hat{J}_i^{(2)}$ folgt, dass $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}^{(1)} + \hat{\vec{J}}^{(2)}$ ein Drehimpuls-Operator ist, d.h. ebenfalls die Vertauschungsregeln erfüllt.

$$\Rightarrow [\hat{\vec{J}}^2, \hat{J}_z] = \hat{0} \quad (1.47)$$

2. Aus $[\hat{J}_k^{(1)}, \hat{J}_l^{(2)}] = \hat{0}$ folgt, dass $(\hat{\vec{J}}^{(1)})^2$ und $(\hat{\vec{J}}^{(2)})^2$ auch mit \hat{J}_i und somit mit $\hat{\vec{J}}^2$ und \hat{J}_z vertauschbar sind.

- 3.

$$[\hat{\vec{J}}^2, \hat{J}_z^{(1)}] \neq \hat{0} \quad [\hat{\vec{J}}^2, \hat{J}_z^{(2)}] \neq \hat{0}, \quad (1.48)$$

d.h. $J_z^{(1)}$ und $J_z^{(2)}$ können i.A. nicht gleichzeitig mit $|\vec{J}|$ gemessen werden (nur $J_z = J_z^{(1)} + J_z^{(2)}$)

Wir bezeichnen die gemeinsamen EV von $(\hat{\vec{J}}^{(1)})^2, (\hat{\vec{J}}^{(2)})^2, \hat{\vec{J}}^2, \hat{J}_z$ mit $|j_1 j_2 j m\rangle$, also

$$(\hat{\vec{J}}^{(1)})^2 |j_1 j_2 j m\rangle = \hbar^2 j_1(j_1 + 1) |j_1 j_2 j m\rangle \quad (1.49)$$

$$(\hat{\vec{J}}^{(2)})^2 |j_1 j_2 j m\rangle = \hbar^2 j_2(j_2 + 1) |j_1 j_2 j m\rangle \quad (1.50)$$

$$\hat{\vec{J}}^2 |j_1 j_2 j m\rangle = \hbar^2 j(j + 1) |j_1 j_2 j m\rangle \quad (1.51)$$

$$\hat{J}_z |j_1 j_2 j m\rangle = \hbar m |j_1 j_2 j m\rangle \quad (1.52)$$

Die Gesamtheit dieser Vektoren $\{|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle\}$ wie auch die $\{|j_1 j_2 j m\rangle\}$ füllen eine Basis (ein VONS). Und es ist nun das Ziel, letzteres als Linearkombination der ersten Eigenvektoren darzustellen.

Bemerkung: Gegebenenfalls hat man noch weitere Quantenzahlen hinzuzunehmen, die wir hier als fixiert betrachten. [Ergänzung von $(\hat{\vec{J}}^{(1)})^2, (\hat{\vec{J}}^{(2)})^2, \hat{\vec{J}}^2, \hat{J}_z$ bzw. $(\hat{\vec{J}}^{(1)})^2, (\hat{\vec{J}}^{(2)})^2, \hat{J}_z^{(1)}, \hat{J}_z^{(2)}$ zu einem vollständigen Satz vertauschbarer Observablen!]

Entwicklung der $|j_1 j_2 j m\rangle$ nach den $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$:

$$|j_1 j_2 j m\rangle = \sum_{j'_1, j'_2, m_1, m_2} |j'_1, j'_2, m_1, m_2\rangle \cdot \underbrace{\langle j'_1 j'_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 j m \rangle}_{\text{Clebsch-Gordan-Koeffizienten}} \quad (1.53)$$

- Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten sind nur dann von Null verschieden, wenn $j'_1 = j_1, j'_2 = j_2$ und $m = m_1 + m_2$.

Beweis: Dazu wenden wir den Operator nach links bzw. nach rechts an.

1.

$$\langle j'_1 j'_2 m_1 m_2 | \left(\hat{J}^{(1)} \right)^2 | j_1 j_2 m \rangle = \hbar^2 j_1(j_1 + 1) \langle j'_1 j'_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 m \rangle \quad (1.54)$$

$$= \hbar^2 j'_1(j'_1 + 1) \langle j'_1 j'_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 m \rangle \quad (1.55)$$

$$\Rightarrow j_1(j_1 + 1) = j'_1(j'_1 + 1) \quad \text{umstellen und ausklammern} \quad (1.56)$$

$$(j_1 - j'_1) \underbrace{(j_1 + j'_1 + 1)}_{>0, \text{ da } j_1, j'_1 \geq 0} = 0 \quad (1.57)$$

$$\Rightarrow j_1 = j'_1 \quad \text{analog} \quad j_2 = j'_2 \quad (1.58)$$

2. Wir nutzen 1.58 und haben

$$\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | \hat{J}_z | j_1 j_2 m \rangle = \hbar m \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 m \rangle \quad (1.59)$$

$$= \hbar(m_1 + m_2) \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 m \rangle \quad (1.60)$$

$$\Rightarrow m = m_1 + m_2 \quad (1.61)$$

Also:

$$|j_1 j_2 m\rangle = \sum_{m_1, m_2 (m_1 + m_2 = m)} |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 m \rangle \quad \text{plausibel!} \quad (1.62)$$

Für fixierte j_1, j_2 gibt es $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ verschiedene m_1, m_2 -Paare, also $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ verschiedene Zustände $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$.

Also wird es auch $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ verschiedene Zustände zur anderen Sorte $|j_1 j_2 m\rangle$ und somit $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ verschiedene Paare j, m geben.

Bestimmung der möglichen j -Werte

Für jedes j gibt es $2j + 1$ m -Werte: $m = -j, -j + 1, \dots, +j - 1, +j$

m_1	m_2	m	j
j_1	j_2	$j_1 + j_2$	$j_1 + j_2$
j_1 $j_1 - 1$	$j_2 - 1$ j_2	$j_1 + j_2 - 1$	$j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1$
j_1 $j_1 - 1$ $j_1 - 2$	$j_2 - 2$ $j_2 - 1$ j_2	$j_1 + j_2 - 2$	$j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2$
\vdots			
j_1 $j_1 - 1$ \vdots $j_1 - 2j_2$	$j_2 - 2j_2$ $j_2 - (2j_2 - 1)$ \vdots j_2	$j_1 - j_2$	$j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, j_1 - j_2$
\vdots			
$-j_1$	$-j_2$	$-(j_1 + j_2)$	$j_1 + j_2$

Beschreibung:

- größtmöglicher m -Wert: $j_1 + j_2 \rightarrow$ größtmöglicher j -Wert: $(j_1 + j_2)$
Zu diesem m -Wert gehört ein Vektor (Zustand) der Art $|j_1 j_2 j m\rangle$ ($j = j_1 + j_2; m = j$) und ein Zustand der Art $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$ ($m_1 = j_1; m_2 = j_2$)
- nächstmöglicher m -Wert: $j_1 + j_2 - 1$
Es gibt zwei Zustände der Art $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \rightarrow$ Es muss auch zwei Zustände der Art $|j_1 j_2 j m\rangle$ geben: $j = j_1 + j_2, m = j - 1, j = j_1 + j_2 - 1, m = j$
- $m = j_1 + j_2 - 2$
drei Zustände der Sorte $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \rightarrow$ drei Zustände der Art $|j_1 j_2 j m\rangle$
 $j = j_1 + j_2, m = j - 2; j = j_1 + j_2 - 1, m = j - 1; j = j_1 + j_2 - 2, m = j$
 \vdots
 $m = |j_1 - j_2| \rightarrow j = j_1 + j_2, j = j_1 + j_2 - 1, \dots, j = |j_1 - j_2|$
bei weiterer Verkleinerung von m „geht alles von alleine auf“ mit den bereits verfügbaren j -Werten.
bis: $m = -(j_1 + j_2) (m_1 = -j_1, m_2 = -j_2)$
ein Zustand der Art $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \rightarrow$ ein Zustand der Art $|j_1 j_2 j m\rangle (j = j_1 + j_2, m = -j)$

Ergebnis: $j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$

Bemerkung: Vektormodell

Probe: Zahl der Zustände $|j_1 j_2 j m\rangle$: $\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1) \checkmark$

Die Bestimmung der Clebsch-Gordan-Koeffizienten erfolgt in der Übung.

1.4.2 Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktionen für zusammengesetzte identische Teilchen

Beispiel: zwei Wasserstoffatome

$$\text{Wellenfunktion: } \psi(\vec{x}^{e_1}, S_z^{e_1}, \vec{x}^{p_1}, S_z^{p_1}; \vec{x}^{e_2}, S_z^{e_2}, \vec{x}^{p_2}, S_z^{p_2}) \quad (1.63)$$

$$\text{abkürzende Schreibweise: } \psi(e_1, p_1; e_2, p_2) \quad (1.64)$$

- ψ muss Vorzeichen wechseln bei Vertauschung von e_1 und e_2 sowie bei Vertauschung von p_1 und p_2 (jeweils identische Fermionen).

$$\rightarrow \psi(e_2, p_2; e_1, p_1) = -\psi(e_1, p_2; e_2, p_1) = \psi(e_1, p_1; e_2, p_2) \quad (1.65)$$

- Also: ψ symmetrisch bei Vertauschung der Wasserstoffatome! Sie verhalten sich also wie Bosonen.

Allgemeine Regel:

- Zusammengesetzte Teilchen bestehend aus einer geraden Zahl von Fermionen und einer beliebigen Zahl von Bosonen verhalten sich wie Bosonen.
- Zusammengesetzte Teilchen bestehend aus einer ungeraden Zahl von Fermionen und einer beliebigen Zahl von Bosonen verhalten sich wie Fermionen.

Bemerkung: Zusammengesetzte Teilchen mit starker innerer Bindung können bei nicht zu starken Wechselwirkungen, solange der innere Zustand unverändert bleibt, als einfache Teilchen mit einem entsprechenden Spin aufgefasst werden.

Somit stellt sich die Frage nach einem Gesamtspin.

Addition von drei und mehr Drehimpulsen: Wie üblich, versuchen wir hier das Problem auf einen einfacheren Sachverhalt, nämlich zwei Drehimpulse, zurückzuführen.

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}^{(1)} + \hat{\mathbf{J}}^{(2)} + \hat{\mathbf{J}}^{(3)} \quad (1.66)$$

Folglich führen wir auf die Addition zweier Drehimpulse zurück. Hierfür haben wir mehrere Möglichkeiten:

1. Möglichkeit

$$\hat{\mathbf{J}}^{(12)} = \hat{\mathbf{J}}^{(1)} + \hat{\mathbf{J}}^{(2)}, \quad \hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}^{(12)} + \hat{\mathbf{J}}^{(3)} \quad (1.67)$$

Man erhält so die gemeinsamen EV von $(\hat{\mathbf{J}}^{(1)})^2, (\hat{\mathbf{J}}^{(2)})^2, (\hat{\mathbf{J}}^{(3)})^2, (\hat{\mathbf{J}}^{(12)})^2, \hat{J}_z^2$

2. Möglichkeit

$$\hat{\mathbf{J}}^{(13)} = \hat{\mathbf{J}}^{(1)} + \hat{\mathbf{J}}^{(3)}, \quad \hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}^{(13)} + \hat{\mathbf{J}}^{(2)} \quad (1.68)$$

3. Möglichkeit

$$\hat{\mathbf{J}}^{(23)} = \hat{\mathbf{J}}^{(2)} + \hat{\mathbf{J}}^{(3)}, \quad \hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}^{(23)} + \hat{\mathbf{J}}^{(1)} \quad (1.69)$$

→ drei verschiedene Basissysteme [bei n Drehimpulsen: $\frac{n!}{2}$ Basissysteme ($n \geq 2$)]

Mögliche j -Werte:

$$j_{max} = j_1 + j_2 + \dots + j_n \quad (1.70)$$

$$\text{weitere Werte} \quad j_{max} - 1, j_{max} - 2, \dots, j_{max} - n \quad (1.71)$$

→ Der Gesamtspin eines Systems aus n Fermionen und m Bosonen ist ganzzahlig für n gerade und halbzahlig für n ungerade.

1.5 Das Wasserstoffmolekül

Eigentlich: Vierteilchenproblem

Näherung: vernachlässigen Bewegung der beiden Kerne → Zweiteilchenproblem (zwei Elektronen)

Hamiltonoperator (Orts-Spin-Darstellung):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\Delta^{(1)} + \Delta^{(2)} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{1A}} + \frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{2B}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{AB}} \right) \quad (1.72)$$

$$r_{1A} = \left| \vec{x}^{(1)} - \vec{x}_A \right|, \text{ usw.} \quad (1.73)$$

Betrachten r_{AB} als Parameter. Gesucht: Stationäre Lösungen: $\hat{H}\psi = E\psi$

\hat{H} wirkt nicht auf Spinkoordinaten:

→ Ansatz:

$$\psi = \varphi \left(\vec{x}^{(1)}, \vec{x}^{(2)} \right) \cdot \chi \left(S_z^{(1)}, S_z^{(2)} \right) \quad (1.74)$$

Wir können gemeinsame EV von \hat{H} , \hat{S}^2 und \hat{S}_z suchen.

$$\text{EV von } \hat{S}^2 \text{ und } \hat{S}_z: |sm\rangle : s_1 = s_2 = \frac{1}{2} \begin{cases} \text{zu } s = 1 \text{ gehören} & m = -1, 0, 1 \\ \text{zu } s = 0 \text{ gehören} & m = 0 \end{cases}$$

Bezeichnen die gemeinsamen EV von $\hat{S}_z^{(1)}$ und $\hat{S}_z^{(2)}$ mit $|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle$, $\uparrow: \frac{\hbar}{2}$, $\downarrow: -\frac{\hbar}{2}$.

$$\rightarrow \quad |1, 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \quad |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (1.75)$$

$$|1, -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \quad |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (1.76)$$

→ Spin-Wellenfunktionen:

$$\chi_{s,m} = \langle m_1 m_2 | s_1 s_2 \rangle \quad (1.77)$$

$$\chi_{1,1}(m_1, m_2) = \chi_{\uparrow}(m_1) \chi_{\uparrow}(m_2) \quad (1.78)$$

$$\chi_{1,0}(m_1, m_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow}(m_1) \chi_{\downarrow}(m_2) + \chi_{\downarrow}(m_1) \chi_{\uparrow}(m_2)] \quad (1.79)$$

$$\chi_{1,-1}(m_1, m_2) = \chi_{\downarrow}(m_1) \chi_{\downarrow}(m_2) \quad (1.80)$$

$$\chi_{0,0}(m_1, m_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow}(m_1) \chi_{\downarrow}(m_2) - \chi_{\downarrow}(m_1) \chi_{\uparrow}(m_2)] \quad (1.81)$$

$$(1.82)$$

$$\text{mit } \chi_{\uparrow}(m_i) = \begin{cases} 1 & \text{für } m_i = +\frac{1}{2} \\ 0 & \text{für } m_i = -\frac{1}{2} \end{cases} \quad \chi_{\downarrow}(m_i) = \begin{cases} 0 & \text{für } m_i = +\frac{1}{2} \\ 1 & \text{für } m_i = -\frac{1}{2} \end{cases} \quad (1.83)$$

ψ muss antisymmetrisch bei Vertauschung von $\vec{x}^{(1)}$ und $\vec{x}^{(2)}$ **und** $S_z^{(1)}$ und $S_z^{(2)}$ sein. Somit ergeben sich zwei Möglichkeiten:

1. Kombination von $\chi_{0,0}$ mit einer symmetrischen Funktion φ :

$$\varphi(\vec{x}^{(1)}, \vec{x}^{(2)}) = \varphi(\vec{x}^{(2)}, \vec{x}^{(1)}) \quad (1.84)$$

2. Kombination von $\chi_{1,m}$, ($m = -1, 0, 1$) mit einer antisymmetrischen Funktion φ :

$$\varphi(\vec{x}^{(1)}, \vec{x}^{(2)}) = -\varphi(\vec{x}^{(2)}, \vec{x}^{(1)}) \quad (1.85)$$

Also: Kombination symmetrischer Spinwellenfunktion mit antisymmetrischen Ortswellenfunktionen und umgekehrt.

jetzt: Näherungsrechnung für H_2 -Molekül (Heitler & London 1927) Für große Abstände r_{AB} wird der Grundzustand des Moleküls näherungsweise wie folgt zu charakterisieren sein: Ein Elektron bei Kern A (Grundzustand des Wasserstoffatoms) und ein Elektron bei Kern B (ebenfalls Grundzustand).

$$\varphi_K(\vec{x}^{(i)}) \text{..Ortswellenfunktion für Elektron } i \text{ beim Kern } K, (i = 1, 2; K = A, B) \quad (1.86)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta^{(1)} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} \right) \varphi_A(\vec{x}^{(1)}) = E_0 \varphi_A(\vec{x}^{(1)}) \quad (1.87)$$

Produkte $\varphi_A(\vec{x}^{(1)})\varphi_B(\vec{x}^{(2)})$ sowie $\varphi_A(\vec{x}^{(2)})\varphi_B(\vec{x}^{(1)})$ sind Näherungslösungen der Schrödingergleichung für das Wasserstoffmolekül.

$$\rightarrow \quad \psi_+ = \varphi_+ \cdot \chi_{0,0}, \quad \varphi_+ = \varphi_A(\vec{x}^{(1)})\varphi_B(\vec{x}^{(2)}) + \varphi_B(\vec{x}^{(1)})\varphi_A(\vec{x}^{(2)}) \quad (1.88)$$

$$\psi_- = \varphi_- \cdot \chi_{0,0}, \quad \varphi_- = \varphi_A(\vec{x}^{(1)})\varphi_B(\vec{x}^{(2)}) - \varphi_B(\vec{x}^{(1)})\varphi_A(\vec{x}^{(2)}) \quad (1.89)$$

→ Näherungsformel für Energie des H_2 -Moleküls im Grundzustand [der kleiner der beiden Werte!]:

$$E_{\pm} = \frac{\langle \psi_{\pm} | \hat{H} | \psi_{\pm} \rangle}{\langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle} \quad (1.90)$$

(In einem Eigenzustand ist der Erwartungswert gleich dem Eigenwert. $|\psi_{\pm}\rangle$ ist aber nur näherungsweise Eigenzustand von \hat{H} . Genauere Begründung: vgl. Kap. 4.2.1)

[r_{AB} so bestimmen, dass Energie minimal wird!]

$$\psi_K^2(\vec{x}^{(i)}) \text{ reell, } \int d^3\vec{x}^{(i)} \psi_K^2(\vec{x}^{(i)}) = 1, \text{ Symmetrie über } m_1, m_2 \text{ ergibt Faktor 1} \quad (1.91)$$

$$\langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle = \int d^3\vec{x}^{(1)} d^3\vec{x}^{(2)} \psi_{\pm}^2(\vec{x}^{(1)}, \vec{x}^{(2)}), \quad (1.92)$$

$$= 2 \pm 2 \int d^3\vec{x}^{(1)} \varphi_A(\vec{x}^{(1)}) \varphi_B(\vec{x}^{(1)}) \int d^3\vec{x}^{(2)} \varphi_A(\vec{x}^{(2)}) \varphi_B(\vec{x}^{(2)}) \quad (1.93)$$

$$= 2(1 \pm S^2), \quad S = \int d^3\vec{x} \varphi_A(\vec{x}) \varphi_B(\vec{x}) \quad \text{Überlappungsintegral} \quad (1.94)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}\varphi_{\pm} &= 2E_0\varphi_{\pm} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{AB}} \right) \varphi_{\pm} \\ &\quad - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\pm \frac{1}{r_{1A}} \varphi_B(\vec{x}^{(1)}) \varphi_A(\vec{x}^{(2)}) + \frac{1}{r_{1B}} \varphi_A(\vec{x}^{(1)}) \varphi_B(\vec{x}^{(2)}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{r_{2A}} \varphi_A(\vec{x}^{(1)}) \varphi_B(\vec{x}^{(2)}) \pm \frac{1}{r_{2B}} \varphi_B(\vec{x}^{(1)}) \varphi_A(\vec{x}^{(2)}) \right) \end{aligned} \quad (1.95)$$

$$\rightarrow \langle \psi_{\pm} | \hat{H} | \psi_{\pm} \rangle = \left(2E_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \right) \langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle + 2(C \pm A), \quad (1.96)$$

$$\text{mit: } C = \int d^3\vec{x}^{(1)} d^3\vec{x}^{(2)} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \varphi_A^2(\vec{x}^{(1)}) \varphi_B^2(\vec{x}^{(2)}) \quad (1.97)$$

$$- 2 \int d^3\vec{x}^{(1)} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1B}} \varphi_A^2(\vec{x}^{(1)}), \quad \text{Coulomb-Integrale} \quad (1.98)$$

$$A = \int d^3\vec{x}^{(1)} d^3\vec{x}^{(2)} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \varphi_A(\vec{x}^{(1)}) \varphi_B(\vec{x}^{(2)}) \varphi_B(\vec{x}^{(1)}) \varphi_A(\vec{x}^{(2)}) \quad (1.99)$$

$$- 2S \int d^3\vec{x}^{(1)} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} \varphi_A(\vec{x}^{(1)}) \varphi_B(\vec{x}^{(1)}), \quad \text{Austausch-Integrale} \quad (1.100)$$

Bemerkung: In A und C kann man 1 \leftrightarrow 2 und/oder $A \leftrightarrow B$ vertauschen.

Also:

$$E_{\pm} = 2E_0 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} + \frac{C \pm A}{1 \pm S^2} \quad (1.101)$$

Bemerkenswert: Energieniveaus spinabhängig! (E_+ für $s = 0$, E_- für $s = 1$)

grobe Näherung: $\frac{C \pm A}{1 \pm S^2} \approx C \pm A$, $C \approx -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \rightarrow E_{\pm} \approx 2E_0 \pm A$

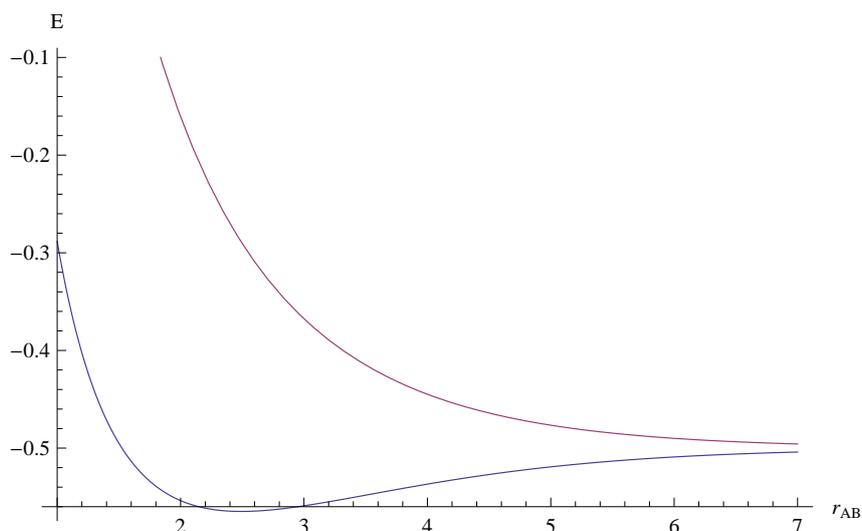


Abb. 1.1: Die Energie des bindenden Zustands der geraden Wellenfunktion (blau), sowie die Energie des nicht bindenden Zustands als Funktion des Abstands

D.h. die Austauschintegrale liefern den wesentlichen Beitrag zur Bindungsenergie. Genaue Auswertung von 1.101: siehe Abbildung 1.1.

Ergebnis: Im Zustand $|\psi_+\rangle$ (antiparallele Elektronenspins) ist die Energie (für nicht zu kleine r_{AB}) niedriger als $2E_0$. → Erklärung für die chemische Bindung! („homöopolare Bindung“) Minimum der Funktion $E_+ - 2E_0 = -3.14 \text{ eV}$ liegt bei $r_{AB} = 0.869 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$, $r_0 = 0.528 \text{ \AA}$).

Der experimentelle Wert beträgt: $0.74, -4.74 \text{ eV}$

1.6 Systeme identischer Teilchen ohne Wechselwirkung

N nicht wechselwirkende Teilchen im Potential $V(\vec{x})$.

Hamilton-Operator eines Teilchens:

$$\hat{h}(1) = \frac{(\vec{\hat{p}}^{(1)})^2}{2m} + V(\vec{\hat{x}}^{(1)}) \quad (1.102)$$

EF von $\hat{h}(1)$: $\varphi_0(1), \varphi_1(1), \varphi_2(1), \dots$ mit Energie-EW: $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_0 \leq \epsilon_1 \leq \epsilon_2 \dots$

Bemerkung: Bei der Entartung (liegt außer bei Spin-0-Teilchen immer vor) fallen ϵ_i -Werte zusammen.

Durchnummerierung der linear unabhängigen EF (nicht Energieniveaus).

$$\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \dots + \hat{h}(N), \quad \hat{h}(i) = \frac{(\vec{\hat{p}}^{(i)})^2}{2m} + V(\vec{\hat{x}}^{(i)}) \quad (1.103)$$

mit den Eigenfunktionen (EF) $\varphi_0(i), \varphi_1(i), \varphi_2(i), \dots$ und den Eigenwerten (EW) $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots$

stationäre Zustände:

$$\hat{H}\varphi(1, 2, \dots, N) = E\varphi(1, 2, \dots, N) \quad (1.104)$$

Lösung ist z.B.

$$\varphi(1, 2, \dots, N) = \varphi_a(1)\varphi_b(2) \cdots \varphi_n(N) \quad (1.105)$$

wobei der Index a, \dots, n auch den Spin-Zustand charakterisiert.

D.h. erstes Teilchen im Zustand a mit Energie ε_a , zweites Teilchen im Zustand b mit Energie ε_b usw.

Die Lösung aus Gleichung 1.105 hat jedoch nicht die erforderlichen Symmetrieeigenschaften. Deshalb gilt für:

N identische Bosonen:

$$\varphi_S(1, 2, \dots, N) = \sum_{\text{Perm.}} \hat{P}\varphi_a\varphi_b(2) \cdots \varphi_n(N) \quad (1.106)$$

$$= \varphi_a(1)\varphi_b(2) \cdots \varphi_n(N) + \varphi_a(2)\varphi_b(1) \cdots \varphi_n(N) + \cdots + \varphi_a(3)\varphi_b(5) \cdots \varphi_n(8) + \cdots \quad (1.107)$$

(Summe über alle $N!$ Permutationen der Argumente $1, \dots, N$)

- Jeder Summand ist EF zum EW $E = \varepsilon_a + \varepsilon_b + \cdots + \varepsilon_n$, also auch die Summe
- φ_S vollständig symmetrisch!

Bemerkung: φ_s noch nicht normiert: $\langle \varphi_s | \varphi_s \rangle = N! \prod_i N_i!$, wobei N_i die Zahl der Teilchen im Ein-Teilchen-Zustand $|\varphi_i\rangle$ ist. (In $\varphi_a(1)\varphi_b(2) \cdots \varphi_n(N)$ können einige φ_i gleich sein, z.B. $\varphi_a = \varphi_b$. N_i gibt an, wie oft φ_i vorkommt!). Es gilt aber die Voraussetzung, dass die Ein-Teilchen-Wellenfunktionen φ_i normiert sein sollen.

N identische Fermionen:

$$\varphi_A(1, 2, \dots, N) = \sum_{\text{Perm.}} (-1)^{j(\hat{P})} \hat{P}\varphi_a\varphi_b(2) \cdots \varphi_n(N) \quad (1.108)$$

$$= \varphi_a(1)\varphi_b(2) \cdots \varphi_n(N) - \varphi_a(2)\varphi_b(1) \cdots \varphi_n(N) \pm \cdots \quad (1.109)$$

$j(\hat{P})$: Zahl der Vertauschungen aus denen die Permutationen zusammengesetzt.

$$(-1)^{j(\hat{P})} = \begin{cases} +1, & \text{für „gerade“ Permutationen} \\ -1, & \text{für „ungerade“ Permutationen} \end{cases} \quad (1.110)$$

- φ_A vollständig antisymmetrisch!

Bemerkung: φ_A noch nicht normiert: $\langle \varphi_A | \varphi_A \rangle = N!$. Man kann φ_A auch so schreiben:

$$N = 2 : \quad \begin{vmatrix} \varphi_a(1) & \varphi_a(2) \\ \varphi_b(1) & \varphi_b(2) \end{vmatrix} = \varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1) \quad (1.111)$$

$$\varphi_A(1, 2, \dots, N) = \begin{vmatrix} \varphi_a(1) & \varphi_a(2) & \cdots & \varphi_a(N) \\ \varphi_b(1) & \varphi_b(2) & \cdots & \varphi_b(N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \cdots & \varphi_n(N) \end{vmatrix} \quad \text{„Slater - Determinante“} \quad (1.112)$$

Pauli-Prinzip: Jeder Ein-Teilchen-Zustand darf nur von maximal einem Teilchen besetzt sein! Sonst: z.B. $a = b \Rightarrow \varphi_A = 0$ (zwei gleiche Zeilen in der Slater-Determinante!)

Bemerkung:

1. Diese Zustände $|\varphi_S\rangle$ bzw. $|\varphi_A\rangle$ bilden eine Basis im Hilbertraum $\mathcal{H}^{(S)}$ bzw. $\mathcal{H}^{(A)}$ (verwendbar auch für Systeme mit WW!)
2. Konsequenzen für Quantenstatistik: Fermi-Dirac/Bose-Einstein
3. Grundzustandsenergie: sei $\varepsilon_{(0)} < \varepsilon_{(1)} < \varepsilon_{(2)} < \dots$, d.h. keine Entartung abgesehen vom Spin-Effekt, siehe Abbildung 1.2. Hier: Durchnummerierung der Energieniveaus, nicht der EF.

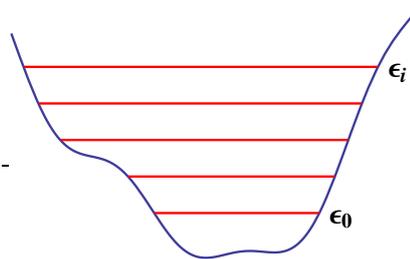


Abb. 1.2: Darstellung der Energieniveaus

Zu jedem Energieniveau $\varepsilon_{(i)}$ gehören z.B. für Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen zwei linear unabhängige EF:

$$\begin{array}{cccc}
 \varepsilon_{(0)} & \varepsilon_{(1)} & \varepsilon_{(2)} & \dots \\
 \varphi_0, \varphi_1 & \varphi_2, \varphi_3 & \varphi_4, \varphi_5 & \dots \\
 (\varepsilon_0 = \varepsilon_1 = \varepsilon_{(0)}) & (\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_{(1)}) & (\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_{(2)}) & \dots
 \end{array} \tag{1.113}$$

N Bosonen: $E_0 = N\varepsilon_{(0)}$

- Bose-Einstein-Kondensation
 - Superfluidität von flüssigem He⁴! (Bosonen: $\underbrace{2n, 2p, 2e}_{6 \text{ Fermionen}}$)

N Fermionen: z.B. Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen

- zwei Teilchen mit Energie $\varepsilon_{(0)}$
- zwei Teilchen mit Energie $\varepsilon_{(1)}$
- ...
- ein/zwei Teilchen mit Energie $\varepsilon_{(\frac{N-1}{2})}/\varepsilon_{(\frac{N-2}{2})}$ N ungerade/N gerade

- Fermi-Energie

also:

$$E_0 = \begin{cases} 2(\varepsilon_{(0)} + \varepsilon_{(1)} + \dots + \varepsilon_{(\frac{N-3}{2})}) + \varepsilon_{(\frac{N-1}{2})} \\ 2(\varepsilon_{(0)} + \varepsilon_{(1)} + \dots + \varepsilon_{(\frac{N-2}{2})}) \end{cases} \tag{1.114}$$

Bemerkung: Unterschied gerade/ungerade wichtig in Kernphysik!

d.h. zusätzlicher Beitrag zur Nullpunktsenergie aufgrund des Pauli-Prinzips ($E_0 > N\varepsilon_{(0)}$ für $N > 2$)

1.7 Wann kann auf die (Anti-)Symmetrisierung verzichtet werden?

Beispiel: Wir betrachten das Wasserstoffatom, welches nur ein Elektron besitzt.

Frage: Hätten wir nicht berücksichtigen müssen, dass es viele weitere Elektronen auf der Welt gibt und wir somit eine vollständig antisymmetrische Gesamtwellenfunktion für alle Elektronen bilden müssen?

Antwort: Solange sich die Wellenfunktionen nicht überlappen, kann man auf die (Anti-)Symmetrisierung verzichten. (d.h. für H-Atom: man kann die anderen Elektronen auf der Welt ignorieren.)

Erläuterung:

geg. sei ein Elektron (z.B. ein H-Atom) in Jena. Normierte Wellenfunktion: $\varphi_J(\vec{x})$

betrachten ein zweites Elektron in Paris: $\varphi_P(\vec{x})$

[Der Einfachheit halber setzen wir voraus, dass für beide Elektronen $S_z = +\frac{\hbar}{2}$ gilt.]

Voraussetzung:

$$\varphi_J(\vec{x})\varphi_P(\vec{x}) = 0 \quad \forall \vec{x} \quad (1.115)$$

d.h. die Wellenfunktionen überlappen nicht.

Normierte Gesamtwellenfunktion (antisymmetrisch):

$$\varphi(\vec{x}^{(1)}, \vec{x}^{(2)}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varphi_J(\vec{x}^{(1)})\varphi_P(\vec{x}^{(2)}) - \varphi_J(\vec{x}^{(2)})\varphi_P(\vec{x}^{(1)}) \right] \quad (1.116)$$

$$\left[\psi(\vec{x}^{(1)}, S_z^{(1)}; \vec{x}^{(2)}, S_z^{(2)}) = \underbrace{\varphi(\vec{x}^{(1)}, \vec{x}^{(2)})}_{\text{antisymm.}} \cdot \underbrace{\chi_{1,1}}_{\text{symm.}} \right] \quad (1.117)$$

Als Beweis berechnen wir die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Beobachtung eines Elektrons am Ort \vec{x} :

$$P(\vec{x}) = \underbrace{\int d^3\vec{x}^{(2)} |\varphi(\vec{x}, \vec{x}^{(2)})|^2}_{\text{W., Elektron 1 anzusteffen}} + \underbrace{\int d^3\vec{x}^{(1)} |\varphi(\vec{x}^{(1)}, \vec{x})|^2}_{\text{W., Elektron 2 anzusteffen}} \quad (1.118)$$

(unabhängig davon, wo Elektron 2 ist) (unabhängig davon, wo Elektron 1 ist)

$|\varphi(\vec{x}^{(1)}, \vec{x}^{(2)})|^2$ symmetrisch in $\vec{x}^{(1)}, \vec{x}^{(2)} \Rightarrow$ beide Summanden in $P(\vec{x})$ sind gleich.

$$|\varphi(\vec{x}^{(1)}, \vec{x}^{(2)})|^2 = \frac{1}{2} \left[|\varphi_J(\vec{x}^{(1)})|^2 |\varphi_P(\vec{x}^{(2)})|^2 + |\varphi_J(\vec{x}^{(2)})|^2 |\varphi_P(\vec{x}^{(1)})|^2 - \varphi_J^*(\vec{x}^{(1)})\varphi_P^*(\vec{x}^{(2)})\varphi_J(\vec{x}^{(2)})\varphi_P(\vec{x}^{(1)}) - \varphi_J(\vec{x}^{(1)})\varphi_P(\vec{x}^{(2)})\varphi_J^*(\vec{x}^{(2)})\varphi_P^*(\vec{x}^{(1)}) \right] \quad (1.119)$$

$$\Rightarrow P(\vec{x}) = |\varphi_J(\vec{x})|^2 + |\varphi_P(\vec{x})|^2 - 2\Re \left[\varphi_J^*(\vec{x})\varphi_P(\vec{x}) \int d^3\vec{x}^{(2)} \varphi_J(\vec{x}^{(2)})\varphi_P^*(\vec{x}^{(2)}) \right] \quad (1.120)$$

Der „Interferenzterm“ verschwindet wegen Gleichung 1.115!

$$\Rightarrow P(\vec{x}) = |\varphi_J(\vec{x})|^2 + |\varphi_P(\vec{x})|^2 \quad (1.121)$$

In Jena gilt dann $P(\vec{x}) = |\varphi_J(\vec{x})|^2$, d.h. dasselbe Ergebnis wie ohne Berücksichtigung des Pariser Elektrons! Dies gilt für alle physikalischen Effekte.

Allgemeine Regel: Symmetrisierung (Bosonen) bzw. Antisymmetrisierung (Fermionen) nur für die relevanten Teilchen nötig (für die eine Überlappung der Wellenfunktion auftreten kann).

Bemerkung: Klassischer Grenzfall: scharf lokalisierte Wellenfunktionen der Teilchen \rightarrow Symmetrisierung/Antisymmetrisierung ohne Effekt!

2 Zweite Quantisierung

2.1 Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

Zur Erinnerung: Operatoren \hat{a} und \hat{a}^\dagger beim harmonischen Oszillator!
(Vernichten, bzw. Erzeugen ein Schwingungsquantum)

jetzt: Systeme identischer Teilchen

- Einführung von Operatoren, die Teilchen aus dem System entfernen, bzw. dem System hinzufügen.

Ausgangspunkt:

- ein VONS für die Zustände eines System: $\{|\varphi_i\rangle\}_{i=0}^\infty$
(z.B.: Zustände in einem beliebig gewählten äußeren Feld, vgl. Kap. 1.6.)
- zugehörige Wellenfunktionen: $\varphi_i(\xi)$
neue Bezeichnung: ξ steht für \vec{x}, S_z (Orts- und Spin-Koordinaten)

System von Bosonen:

- Bezeichnen mit $|n\rangle$ einen Zustand, in dem alle n Teilchen im „Grundzustand“ φ_0 „sitzen“.
- Mögliche Werte: $n = 0, 1, 2, \dots$
- $|0\rangle$: Zustand ohne Teilchen („Vakuum“) - nicht mit Nullvektor $|0_v\rangle$ verwechseln.
- $\langle n|m\rangle = \delta_{nm}$

$$\hat{a}_0|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad \hat{a}_0 : \text{Vernichtungsoperator} \quad (2.1)$$

$$\hat{a}_0^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad \hat{a}_0^\dagger : \text{Erzeugungsoperator} \quad (2.2)$$

$$\hat{a}_0|0\rangle = |0_v\rangle \quad (2.3)$$

Eigenschaften: $[\hat{a}_0, \hat{a}_0^\dagger] = \hat{1}$, denn: $(\hat{a}_0\hat{a}_0^\dagger - \hat{a}_0^\dagger\hat{a}_0)|n\rangle = (n+1-n)|n\rangle = |n\rangle$

$$|n\rangle = \frac{(\hat{a}_0^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}|0\rangle, \quad \hat{a}_0^\dagger = (\hat{a}_0)^\dagger \quad (2.4)$$

$$\langle n|\hat{a}_0^\dagger = \sqrt{n}\langle n-1| \quad (2.5)$$

$$\langle n|\hat{a}_0 = \sqrt{n+1}\langle n+1| \quad (2.6)$$

Also bei Wirkung nach links (auf Bra-Vektoren):

- \hat{a}_0^\dagger als Vernichtungsoperator
- \hat{a}_0 als Erzeugungsoperator

Test:

$$\underbrace{\langle n | \hat{a}_0^\dagger | n-1 \rangle}_{\sqrt{n}|n\rangle} = \sqrt{n} \langle n-1 | \quad (2.7)$$

$\hat{N}_0 = \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0$ Teilchenzahloperator: $\hat{N}_0 |n\rangle = \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0 |n\rangle = n |n\rangle$

System von Fermionen: nur zwei Zustände $|n\rangle$: $|1\rangle$ und $|0\rangle$

$$\hat{a}_0 |0\rangle = |0_v\rangle, \quad \hat{a}_0 |1\rangle = |0\rangle \quad (2.8)$$

$$\hat{a}_0^\dagger |0\rangle = |1\rangle, \quad \hat{a}_0^\dagger |1\rangle = |0_v\rangle \quad (2.9)$$

Matrix Darstellung bzgl. $|0\rangle, |1\rangle$ -Basis: $|0\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $|1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

$$\hat{a}_0 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{a}_0^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Eigenschaften: $\{\hat{a}_0, \hat{a}_0^\dagger\} = \hat{1}$, $\{\hat{A}\hat{B}\} = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$, „Antikommutator“ denn:

$$(\hat{a}_0 \hat{a}_0^\dagger + \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0) |1\rangle = (0 + 1) |1\rangle = |1\rangle \quad (2.11)$$

$$(\hat{a}_0 \hat{a}_0^\dagger + \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0) |0\rangle = (1 + 0) |0\rangle = |0\rangle \quad (2.12)$$

$$\hat{a}_0^2 = \hat{0}, \quad (\hat{a}_0^\dagger)^2 = \hat{0}$$

$$\hat{N}_0 = \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0 \text{ ist wieder Teilchenzahloperator} \quad (2.13)$$

$$\hat{N}_0 |n\rangle = n |n\rangle, \quad (n = 0, 1), \quad |n\rangle = \underline{\hat{a}_0^\dagger^n |0\rangle} \quad (2.14)$$

Zusammenfassung:

Bosonen: $[\hat{a}_0, \hat{a}_0^\dagger] = \hat{1}$, $[\hat{a}_0, \hat{a}_0] = [\hat{a}_0^\dagger, \hat{a}_0^\dagger] = \hat{0}$

Fermionen: $\{\hat{a}_0, \hat{a}_0^\dagger\} = \hat{1}$, $\{\hat{a}_0, \hat{a}_0\} = \{\hat{a}_0^\dagger, \hat{a}_0^\dagger\} = \hat{0}$

jetzt: zwei beliebige Zustände φ_0, φ_1

Bosonen: $|n_0, n_1\rangle$ Zustand mit n_0 Teilchen im Zustand φ_0 und n_1 Teilchen im Zustand φ_1 .

$$\hat{a}_0|n_0, n_1\rangle = \sqrt{n_0}|n_0 - 1, n_1\rangle \quad (n_0 \geq 1) \quad (2.15)$$

$$\hat{a}_0^\dagger|n_0, n_1\rangle = \sqrt{n_0 + 1}|n_0 + 1, n_1\rangle \quad (2.16)$$

$$\hat{a}_1|n_0, n_1\rangle = \sqrt{n_1}|n_0, n_1 - 1\rangle \quad (n_1 \geq 1) \quad (2.17)$$

$$\hat{a}_1^\dagger|n_0, n_1\rangle = \sqrt{n_1 + 1}|n_0, n_1 + 1\rangle \quad (2.18)$$

$$(2.19)$$

Außerdem

$$\hat{a}_0|0, n_1\rangle = |0_v\rangle \quad (2.20)$$

$$\hat{a}_1|n_0, 0\rangle = |0_v\rangle \quad (2.21)$$

Kommutatorregeln:

$$[\hat{a}_0, \hat{a}_0^\dagger] = \hat{1}, \quad [\hat{a}_1, \hat{a}_1^\dagger] = \hat{1}, \quad [\hat{a}_0, \hat{a}_1] = \hat{0}, \quad [\hat{a}_0^\dagger, \hat{a}_1^\dagger] = \hat{0}, \quad [\hat{a}_0, \hat{a}_1^\dagger] = \hat{0}, \quad [\hat{a}_0^\dagger, \hat{a}_1] = \hat{0} \quad (2.22)$$

Mit $\hat{N}_0 = \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0$, $\hat{N}_1 = \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1$ erhalten wir:

$$\hat{N}_0|n_0, n_1\rangle = n_0|n_0, n_1\rangle \quad (2.23)$$

$$\hat{N}_1|n_0, n_1\rangle = n_1|n_0, n_1\rangle \quad (2.24)$$

Gesamtteilchenzahloperator $\hat{N} = \hat{N}_0 + \hat{N}_1 = \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0 + \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1$

$$\hat{N}|n_0, n_1\rangle = \underbrace{(n_0 + n_1)}_N |n_0, n_1\rangle \quad (2.25)$$

Gesamtzustand:

$$|n_0, n_1\rangle = \frac{(\hat{a}_1^\dagger)^{n_1}}{\sqrt{n_1!}} \frac{(\hat{a}_0^\dagger)^{n_0}}{\sqrt{n_0!}} |0, 0\rangle \quad (2.26)$$

Fermionen: 4 Zustände $|n_0, n_1\rangle$: $|0, 0\rangle$, $|1, 0\rangle$, $|0, 1\rangle$, $|1, 1\rangle$

$$\hat{a}_1^\dagger|0, 0\rangle = |0, 1\rangle, \quad \hat{a}_1^\dagger|1, 0\rangle = |1, 1\rangle, \quad \hat{a}_1^\dagger|0, 1\rangle = \hat{a}_1^\dagger|1, 1\rangle = |0_v\rangle \quad (2.27)$$

$$\hat{a}_1|0, 0\rangle = \hat{a}_1|1, 0\rangle = |0_v\rangle, \quad \hat{a}_1|0, 1\rangle = |0, 0\rangle, \quad \hat{a}_1|1, 1\rangle = |1, 0\rangle \quad (2.28)$$

$$\hat{a}_0^\dagger|0, 0\rangle = |1, 0\rangle, \quad \hat{a}_0^\dagger|1, 0\rangle = |0_v\rangle, \quad \text{aber: } \hat{a}_0^\dagger|0, 1\rangle = -|1, 1\rangle, \quad \hat{a}_0^\dagger|1, 1\rangle = |0_v\rangle \quad (2.29)$$

$$\hat{a}_0|0, 0\rangle = |0_v\rangle, \quad \hat{a}_0|1, 0\rangle = |0, 0\rangle, \quad \hat{a}_0|0, 1\rangle = |0_v\rangle, \quad \text{aber: } \hat{a}_0|1, 1\rangle = -|0, 1\rangle \quad (2.30)$$

Bemerkung: $\hat{a}_0^\dagger|0, 1\rangle = -|1, 1\rangle \rightarrow \langle 0, 1|\hat{a}_0 = -\langle 1, 1| \rightarrow \langle 0, 1|\hat{a}_0|1, 1\rangle = -1$

Die Vorzeichen sichern die Antisymmetrie des Zustandes $|1, 1\rangle$:

$$|1, 1\rangle \xrightarrow{\hat{a}_1} |1, 0\rangle \xrightarrow{\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_0} |0, 1\rangle \xrightarrow{\hat{a}_0^\dagger} -|1, 1\rangle \quad (2.31)$$

$$\{\hat{a}_0, \hat{a}_0^\dagger\} = \{\hat{a}_1, \hat{a}_1^\dagger\} = \hat{1} \quad (2.32)$$

$$\{\hat{a}_0, \hat{a}_0\} = \{\hat{a}_1, \hat{a}_1\} = \{\hat{a}_0^\dagger, \hat{a}_0^\dagger\} = \{\hat{a}_1^\dagger, \hat{a}_1^\dagger\} = \hat{0}; \quad (2.33)$$

$$\{\hat{a}_0, \hat{a}_1\} = \{\hat{a}_0^\dagger, \hat{a}_1^\dagger\} = \{\hat{a}_0, \hat{a}_1^\dagger\} = \{\hat{a}_0^\dagger, \hat{a}_1\} = \hat{0} \quad (2.34)$$

$$|n_0, n_1\rangle = \left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1} \left(\hat{a}_0^\dagger\right)^{n_0} |0, 0\rangle \quad \text{Reihenfolge beachten!} \quad (2.35)$$

$$\hat{N}_0 = \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0, \quad \hat{N}_1 = \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1$$

$$\hat{N}_0 |n_0, n_1\rangle = n_0 |n_0, n_1\rangle, \quad \hat{N}_1 |n_0, n_1\rangle = n_1 |n_0, n_1\rangle, \quad (2.36)$$

$$\hat{N} = \hat{N}_0 + \hat{N}_1 = \hat{a}_0^\dagger \hat{a}_0 + \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \quad (2.37)$$

$$\hat{N} |n_0, n_1\rangle = (n_0 + n_1) |n_0 + n_1\rangle \quad (2.38)$$

Verallgemeinerung $|n_0, n_1, n_2, \dots\rangle$

Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_i$:

Bosonen:

$$\left[\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\right] = \delta_{ij} \hat{1}, \quad \left[\hat{a}_i, \hat{a}_j\right] = \hat{0}, \quad \left[\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\right] = \hat{0} \quad (2.39)$$

$$|n_0, n_1, n_2, \dots\rangle = \dots \frac{\left(\hat{a}_2^\dagger\right)^{n_2}}{\sqrt{n_2!}} \frac{\left(\hat{a}_1^\dagger\right)^{n_1}}{\sqrt{n_1!}} \frac{\left(\hat{a}_0^\dagger\right)^{n_0}}{\sqrt{n_0!}} |0\rangle, \quad |0\rangle = |0, 0, \dots\rangle, \text{ Vakuuum} \quad (2.40)$$

Fermionen:

$$\left\{\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger\right\} = \delta_{ij} \hat{1}, \quad \left\{\hat{a}_i, \hat{a}_j\right\} = \hat{0}, \quad \left\{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger\right\} = \hat{0} \quad (2.41)$$

$$|n_0, n_1, n_2, \dots\rangle = \dots (\hat{a}_2)^{n_2} (\hat{a}_1)^{n_1} (\hat{a}_0)^{n_0} |0\rangle \quad (2.42)$$

Die Kommutatorrelationen sichern die Symmetrie der Bosonenzustände, die Antikommutatorrelationen sichern die Antisymmetrie der Fermionenzustände:

$$\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j^\dagger = \pm \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger, \quad (+ \text{ für Bosonen, } - \text{ für Fermionen}) \quad (2.43)$$

$$\text{Pauli-Prinzip: } \left(\hat{a}_i^\dagger\right)^2 = \hat{0} \quad (\text{Fermionen!})$$

In beiden Fällen:

$$\hat{N}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i, \quad \hat{N}_i |\dots, n_i, \dots\rangle = n_i |\dots, n_i, \dots\rangle \quad (2.44)$$

$$\hat{N} = \sum_i \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i, \quad \hat{N} |n_0, n_1, \dots\rangle = N |n_0, n_1, \dots\rangle, \quad N = n_0 + n_1 + \dots \quad (2.45)$$

$$\left[\hat{N}_i, \hat{N}_j\right] = \hat{0} \quad (2.46)$$

Bemerkung:

- Die Zustände $|n_0, n_1, \dots\rangle$ mit fixiertem N spannen den Hilbertraum \mathcal{H}_N des N -Teilchensystems auf: [VONS: $\langle n'_0, n'_1, \dots | n_0, n_1, \dots \rangle = \delta_{n'_0, n_0} \delta_{n'_1, n_1} \dots$]
- „Besetzungszahldarstellung“: $\phi(n_0, n_1, \dots) = \langle n_0, n_1, \dots | \psi \rangle$
- Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren wirken im Hilbertraum („Fockraum“)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2 \oplus \dots \oplus \mathcal{H}_N \oplus \dots = \sum_{N=0}^{\infty} \oplus \mathcal{H}_N \quad (\text{direkte Summe}) \quad (2.47)$$

- Zustände mit unterschiedlichem N sind orthogonal zueinander
- \mathcal{H}_N Eigenraum zu \hat{N}
- \mathcal{H}_0 eindimensional (aufgrund von Vektor $|0\rangle$)

Einführung der ψ -Operatoren

$$\begin{aligned}\hat{\psi}(\xi) &= \sum_i \varphi_i(\xi) \hat{a}_i \\ \hat{\psi}^\dagger(\xi) &= \sum_i \varphi_i^\dagger(\xi) \hat{a}_i^\dagger \quad \text{Feldoperatoren } \xi \text{ als Parameter}\end{aligned}\tag{2.48}$$

Bemerkung

- formale Analogie zur Entwicklung einer beliebigen Wellenfunktion $\psi(\xi)$ nach dem VONS $\{\varphi_i(\xi)\}$:

$$\psi(\xi) = \sum_i a_i \varphi_i(\xi) \quad \rightarrow \text{„Zweite Quantisierung“}\tag{2.49}$$

Was bewirkt $\hat{\psi}^\dagger(\xi)$?

$$\hat{\psi}^\dagger(\xi)|0, 0, \dots\rangle = \varphi_0^\dagger|1, 0, 0, \dots\rangle + \varphi_1^\dagger(\xi)|0, 1, 0, \dots\rangle + \varphi_2^\dagger(\xi)|0, 0, 1, 0, \dots\rangle + \dots\tag{2.50}$$

D.h.: Die Überlagerung von Zuständen mit einem Teilchen (in Ein-Teilchen-Zuständen $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2, \dots$).

Also: $\hat{\psi}^\dagger(\xi_1)$ erzeugt ein Teilchen im Zustand $\varphi_0^\dagger(\xi_1)|\varphi_0\rangle + \varphi_1^\dagger(\xi_1)|\varphi_1\rangle + \dots$

Dies ist gerade die Entwicklung des Zustands $|\xi_1\rangle$ (gemeinsamer EV von $\hat{\vec{x}}$ und \hat{S}_z zu EW $\vec{x}_1, \hbar m_1$):

$$|\xi_1\rangle = \sum_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i | \xi_1 \rangle = \sum_i |\varphi_i\rangle \langle \xi_1 | \varphi_i \rangle^\dagger = \sum_i \varphi_i^\dagger(\xi_1) |\varphi_i\rangle, \quad \varphi_i(\xi) = \langle \xi | \varphi_i \rangle\tag{2.51}$$

Also: Teilchen mit Spinkomponente $\hbar m_1$ am (scharfem) Ort \vec{x}_1 .

Bemerkung:

$$\langle \xi | \xi_1 \rangle = \sum_i \varphi_i^\dagger(\xi_1) \varphi_i(\xi) = \delta(\xi - \xi_1) = \delta(\vec{x} - \vec{x}_1) \delta_{mm_1}\tag{2.52}$$

Vollständigkeitsrelation des Funktionensystems $\{\varphi_i(\xi)\}$

Kurzprechweise: $\hat{\psi}^\dagger(\xi_1)$ erzeugt ein Teilchen am Ort \vec{x}_1 mit Spinkomponente $\hbar m_1$.

- $\hat{\psi}^\dagger(\xi)$ und $\hat{\psi}(\xi)$ sind die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren bezüglich der Basis $\{|\xi\rangle\}$ (anstelle von $\{|\varphi_i\rangle\}$; Gleichung 2.48 sind die Transformationsformeln) - („uneigentliche EV“)

Vertauschungsrelation: (folgen aus den Vertauschungsrelationen für \hat{a}_i und \hat{a}_i^\dagger) \rightarrow ÜA 8

$$\hat{\psi}(\xi) \hat{\psi}(\xi') \pm \hat{\psi}(\xi') \hat{\psi}(\xi) = \hat{0} \quad + \text{ für Fermionen}\tag{2.53}$$

$$\hat{\psi}^\dagger(\xi) \hat{\psi}^\dagger(\xi') \pm \hat{\psi}^\dagger(\xi') \hat{\psi}^\dagger(\xi) = \hat{0} \quad - \text{ für Bosonen}\tag{2.54}$$

$$\hat{\psi}(\xi) \hat{\psi}^\dagger(\xi') \pm \hat{\psi}^\dagger(\xi') \hat{\psi}(\xi) = \delta(\xi - \xi') \hat{1}\tag{2.55}$$

Bezeichnen den Zustand $\hat{\psi}^\dagger(\xi_1)|0\rangle$ mit $|\xi_1\rangle$.

Verallgemeinerung:

$$|\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \hat{\psi}^\dagger(\xi_n) \cdots \hat{\psi}^\dagger(\xi_2) \hat{\psi}^\dagger(\xi_1) |0\rangle \quad (2.56)$$

- ist n -Teilchen-Zustand mit einem Teilchen bei ξ_1 (d.h. $\vec{x}_1, \hbar m_1$), einem bei ξ_2 , usw.
- hat die richtigen Symmetrieeigenschaften! z.B.

$$|\xi_2, \xi_1, \xi_3, \dots, \xi_n\rangle = \pm |\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_n\rangle \quad (2.57)$$

$$(2.58)$$

mit + für Bosonen, - für Fermionen wegen

$$\hat{\psi}^\dagger(\xi_2) \hat{\psi}^\dagger(\xi_1) = \pm \hat{\psi}^\dagger(\xi_1) \hat{\psi}^\dagger(\xi_2) \quad (2.59)$$

$$\hat{\psi}^\dagger(\xi) |\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n\rangle = \sqrt{n+1} |\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n, \xi\rangle \quad (2.60)$$

- Hinzufügen eines Teilchens mit Hilfe eines Erzeugungsoperators ergibt automatisch einen richtigen (anti-)symmetrisierten Zustand!

Was ergibt $\hat{\psi}(\xi) |\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n\rangle$?

Mit + für Bosonen und - für Fermionen

$$\hat{\psi}(\xi) |\xi_1, \dots, \xi_n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \hat{\psi}(\xi) \hat{\psi}^\dagger(\xi_n) \cdots \hat{\psi}^\dagger(\xi_1) |0\rangle \quad (2.61)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left[\delta(\xi - \xi_n) \hat{1} \pm \hat{\psi}^\dagger(\xi_n) \hat{\psi}(\xi) \right] \hat{\psi}^\dagger(\xi_{n-1}) \cdots \hat{\psi}^\dagger(\xi_1) |0\rangle \quad (2.62)$$

$$\vdots \quad \text{mit } \hat{\psi}(\xi) |0\rangle = |0_v\rangle \quad (2.63)$$

$$= \frac{\sqrt{(n-1)!}}{\sqrt{n!}} \left[\delta(\xi - \xi_n) |\xi_1, \dots, \xi_{n-1}\rangle \pm \delta(\xi - \xi_{n-1}) |\xi_1, \dots, \xi_{n-2}, \xi_n\rangle + \dots \right. \quad (2.64)$$

$$\left. (\pm)^{n-1} \delta(\xi - \xi_1) |\xi_2, \dots, \xi_n\rangle \right]$$

Also: $\hat{\psi}(\xi) |\xi_1, \dots, \xi_n\rangle = |0_v\rangle$ für $\xi \neq \xi_i$; $i = 1, 2, \dots, n$

sonst: z.B. $\xi = \xi_n$: $\hat{\psi}(\xi_n) |\xi_1, \dots, \xi_n\rangle \propto |\xi_1, \dots, \xi_{n-1}\rangle$ (Entfernung des Teilchens bei ξ_n)

Wie sind die Zustände $|\xi_1, \dots, \xi_n\rangle$ normiert?

$$\langle \xi_1, \dots, \xi_n | = \langle 0 | \hat{\psi}(\xi_1) \hat{\psi}(\xi_2) \cdots \hat{\psi}(\xi_n) \frac{1}{\sqrt{n!}} \quad (2.65)$$

$$\rightarrow \langle \xi'_1, \dots, \xi'_n | \xi_1, \dots, \xi_n \rangle = \frac{\delta_{nn'}}{n!} \sum_{\text{Perm.}} (\pm 1)^{j(\hat{P})} \hat{P} \delta(\xi'_1 - \xi_1) \cdots \delta(\xi'_n - \xi_n) \quad (2.66)$$

+ für Bosonen, - für Fermionen

Beispiel:

$$\langle \xi'_1 \xi'_2 | \xi_1 \xi_2 \rangle = \frac{1}{2} \langle 0 | \hat{\psi}(\xi'_1) \hat{\psi}(\xi'_2) \hat{\psi}^\dagger(\xi_2) \hat{\psi}^\dagger(\xi_1) | 0 \rangle, \quad \text{Fermionen} \quad (2.67)$$

$$= \frac{1}{2} \langle 0 | \hat{\psi}(\xi'_1) \left[\delta(\xi'_2 - \xi_2) \hat{1} - \hat{\psi}^\dagger(\xi_2) \hat{\psi}(\xi'_2) \right] \hat{\psi}^\dagger(\xi_1) | 0 \rangle \quad (2.68)$$

$$= \frac{1}{2} [\delta(\xi'_1 - \xi_1) \delta(\xi'_2 - \xi_2) - \delta(\xi'_2 - \xi_1) \delta(\xi'_1 - \xi_2)] \quad (2.69)$$

Entwicklung eines n-Teilchen-Zustandes nach der Basis $\{|\xi_1, \dots, \xi_n\rangle\}$

$$|\psi\rangle = \int d\xi_1 \dots d\xi_n |\xi_1, \dots, \xi_n\rangle \langle \xi_1, \dots, \xi_n | \psi \rangle, \quad \int d\xi_i = \sum_{m_i=-s}^s \int d^3 \vec{x}_i \quad (2.70)$$

$$\hat{1}_n = \int d\xi_1 \dots d\xi_n |\xi_1, \dots, \xi_n\rangle \langle \xi_1, \dots, \xi_n|, \quad \text{Einheitsoperator in } \mathcal{H}_n^{(S)}, \mathcal{H}_n^{(A)} \quad (2.71)$$

Wellenfunktion: $\psi(\xi_1, \dots, \xi_n) = \langle \xi_1, \dots, \xi_n | \psi \rangle$

Normierung:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int d\xi_1 \dots d\xi_n d\xi'_1 \dots d\xi'_n \langle \xi'_1, \dots, \xi'_n | \xi_1, \dots, \xi_n \rangle \psi(\xi_1, \dots, \xi_n) \psi^*(\xi'_1, \dots, \xi'_n) \quad (2.72)$$

$$= \int d\xi_1 \dots d\xi_n |\psi(\xi_1, \dots, \xi_n)|^2 \stackrel{!}{=} 1 \quad (2.73)$$

Also: ψ ist auf 1 normiert, wenn die Wellenfunktion $\psi(\xi_1, \dots, \xi_n)$ auf 1 normiert ist. (Deshalb der Faktor $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ in der Definition von $|\xi_1, \dots, \xi_n\rangle$!)

Einheitsoperator im Hilbertraum $\mathcal{H} = \sum_{n=0}^{\infty} \otimes \mathcal{H}_n$:

$$\hat{1} = \sum_{n=0}^{\infty} \hat{1}_n = |0\rangle\langle 0| + \sum_{n=1}^{\infty} \hat{1}_n \quad (2.74)$$

2.2 Observablen im Formalismus der zweiten Quantisierung

Sei $\hat{B} = \hat{b}(1) + \hat{b}(2) + \dots + \hat{b}(N) = \sum_i \hat{b}(i)$ (N beliebig!, einfachste Struktur eines symmetrischen Operators für ein N-Teilchen-System)

Dann ist $\hat{B} = \int d\xi \hat{\psi}^\dagger(\xi) \hat{b} \hat{\psi}(\xi)$ der Ausdruck des Operators \hat{B} im Formalismus der zweiten Quantisierung. Der ein-Teilchen-Operator \hat{b} ist hierbei in Orts-Spin-Darstellung (wirkend auf Teilchenkoordinate ξ [nicht nur ξ_i]) zu verstehen.

Bemerkung: formale Analogie zum Ein-Teilchen-Erwartungswert

$$\langle b \rangle = \int d\xi \psi^*(\xi) \hat{b} \psi(\xi) \quad (2.75)$$

$$\left. \begin{array}{l} \psi \rightarrow \hat{\psi} \\ \psi^* \rightarrow \hat{\psi}^\dagger \end{array} \right\} \rightarrow \langle \hat{b} \rangle \rightarrow \hat{B} \quad (2.76)$$

Beweis: Wir berechnen $\langle \psi_1 | \hat{B} | \psi_2 \rangle$ für zwei beliebige n -Teilchen-Zustände.

Orts-Spin-Darstellung (ψ_1, ψ_2 vollständig symmetrisch):

$$\langle \psi_1 | \hat{B} | \psi_2 \rangle = \int d\xi_1 \cdots d\xi_n \psi_1^*(\xi_1, \dots, \xi_n) \left[\sum_i \hat{b}(i) \right] \psi_2(\xi_1, \dots, \xi_n) \quad (2.77)$$

$$= n \int d\xi_1 \cdots d\xi_n \psi_1^*(\xi_1, \dots, \xi_n) \hat{b}(n) \psi_2(\xi_1, \dots, \xi_n) \quad (2.78)$$

Andererseits:

$$\langle \psi_1 | \hat{B} | \psi_2 \rangle = \int d\xi \underbrace{\langle \psi_1 | \hat{\psi}^\dagger(\xi) \rangle}_{(n-1)\text{-Teilchen-Zustand}} \hat{\mathbf{1}}_{n-1} \hat{b} \hat{\mathbf{1}}_{n-1} \underbrace{\langle \hat{\psi}(\xi) | \psi_2 \rangle}_{(n-1)\text{-Teilchen-Zustand}} \quad (2.79)$$

$$\hat{\mathbf{1}}_{n-1} \hat{\psi}(\xi) = \int d\xi_1 \cdots d\xi_{n-1} |\xi_1, \dots, \xi_{n-1}\rangle \underbrace{\langle \xi_1, \dots, \xi_{n-1} | \hat{\psi}(\xi) \rangle}_{\sqrt{n} \langle \xi_1, \dots, \xi_{n-1}, \xi |} \quad (2.80)$$

$$\hat{\psi}^\dagger(\xi) \hat{\mathbf{1}}_{n-1} = \int d\xi'_1 \cdots d\xi'_{n-1} \underbrace{\langle \hat{\psi}^\dagger(\xi) | \xi'_1, \dots, \xi'_{n-1} \rangle}_{\sqrt{n} \langle \xi'_1, \dots, \xi'_{n-1}, \xi |} \langle \xi'_1, \dots, \xi'_{n-1} | \quad (2.81)$$

$$\rightarrow \langle \psi_1 | \hat{B} | \psi_2 \rangle = n \int d\xi d\xi_1 \cdots d\xi_{n-1} d\xi'_1 \cdots d\xi'_{n-1} \langle \psi_1 | \xi'_1, \dots, \xi'_{n-1}, \xi \rangle \quad (2.82)$$

$$\langle \xi'_1, \dots, \xi'_{n-1} | \hat{b} | \xi_1, \dots, \xi_{n-1} \rangle \langle \xi_1, \dots, \xi_{n-1}, \xi | \psi_2 \rangle \quad (2.83)$$

Mit der Normierungsgleichung (Gleichung 2.66) für $\langle \xi'_1, \dots, \xi'_{n-1} | \xi_1, \dots, \xi_{n-1} \rangle$ [Man beachte: \hat{b} wirkt auf rechts stehende Funktion ξ] folgt:

$$\langle \psi_1 | \hat{B} | \psi_2 \rangle = n \int d\xi d\xi_1 \cdots d\xi_{n-1} \psi_1^*(\xi_1, \dots, \xi_{n-1}, \xi) \hat{b} \psi_2(\xi_1, \dots, \xi_{n-1}, \xi) \quad (2.84)$$

Mit der Umbenennung $\xi \rightarrow \xi_n$ folgt die Behauptung. w.z.b.w.

Beispiel 1: Operator der Teilchenzahldichte

$$\hat{\rho}(\vec{x}) = \sum_i \delta(\vec{x} - \hat{\vec{x}}_i) \quad \text{eigentlich: } \delta(\vec{x}\hat{\mathbf{1}} - \hat{\vec{x}}_i) \quad (2.85)$$

$$\rightarrow \hat{\rho}(\vec{x}_0) = \int d\xi \hat{\psi}^\dagger(\xi) \delta(\vec{x}_0 - \vec{x}) \hat{\psi}(\xi) \quad (2.86)$$

$$= \sum_{m=-s}^s \int d^3\vec{x} \hat{\psi}^\dagger(\vec{x}, \hbar m) \delta(\vec{x}_0 - \vec{x}) \hat{\psi}(\vec{x}, \hbar m) \quad (2.87)$$

$$= \sum_{m=-s}^s \hat{\psi}^\dagger(\vec{x}_0, \hbar m) \hat{\psi}(\vec{x}_0, \hbar m) \quad (2.88)$$

also:

$$\hat{\rho}(\vec{x}) = \sum_{m=-s}^s \hat{\psi}^\dagger(\xi) \hat{\psi}(\xi) \quad (2.89)$$

Bemerkung:

1. formale Analogie $m \sum_{m=-s}^s \psi^*(\xi)\psi(\xi)$ [Wahrscheinlichkeitsdichte, das Teilchen (mit beliebiger Spinkomponente) anzutreffen]
2. $\hat{\psi}^\dagger(\xi)\hat{\psi}(\xi)$ ist Operator der Teilchenzahldichte für Teilchen mit fixierter Spinkomponente.
- 3.

$$\langle n_0, n_1, n_2, \dots | \hat{\psi}^\dagger(\xi)\hat{\psi}(\xi) | n_0, n_1, n_2, \dots \rangle = \sum_{i=0}^{\infty} n_i |\varphi_i(\xi)|^2 \quad \text{siehe ÜA 10} \quad (2.90)$$

Daraus folgt der **Operator der Gesamtteilchenzahl**:

$$\hat{N} = \int d^3\vec{x} \hat{\rho}(\vec{x}) = \sum_{m=-s}^s \int d^3\vec{x} \hat{\psi}^\dagger(\xi)\hat{\psi}(\xi) \quad (2.91)$$

$$\rightarrow \hat{N} = \int d\xi \hat{\psi}^\dagger(\xi)\hat{\psi}(\xi) \quad (2.92)$$

Test:

$$\hat{\psi}(\xi) = \sum_i \varphi_i(\xi)\hat{a}_i, \quad \hat{\psi}^\dagger(\xi) = \sum_j \varphi_j^*(\xi)\hat{a}_j^\dagger \quad (2.93)$$

$$\rightarrow \hat{N} = \int d\xi \sum_{i,j} \varphi_j^*(\xi)\varphi_i(\xi)\hat{a}_j^\dagger\hat{a}_i = \sum_{i,j} \hat{a}_j^\dagger\hat{a}_i \underbrace{\int d\xi \varphi_j^*(\xi)\varphi_i(\xi)}_{\delta_{ij}} \quad (2.94)$$

$$\hat{N} = \sum_i \hat{a}_i^\dagger\hat{a}_i \quad \checkmark \quad \text{vgl. Kapitel 2.1} \quad (2.95)$$

Beispiel 2: Operator der kinetischen Energie

$$\hat{T} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} \rightarrow \hat{T} = \frac{1}{2m} \int d\xi \hat{\psi}^\dagger(\xi) \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \right)^2 \hat{\psi}(\xi) \quad \nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (2.96)$$

$$\rightarrow \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\xi \hat{\psi}^\dagger(\xi) \Delta \hat{\psi}(\xi) \quad (2.97)$$

alternativ über partielle Integration:

$$\hat{T} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\xi \nabla \hat{\psi}^\dagger(\xi) \nabla \hat{\psi}(\xi) \quad (2.98)$$

- Sei $\hat{B} = \sum_i \hat{b}(i)$. Dann ist

$$\hat{B} = \int d\xi \hat{\psi}^\dagger(\xi) \hat{b} \hat{\psi}(\xi) \quad (2.99)$$

- Sei $\hat{B}^{(2)} = \sum_{i,j(i>j)} \hat{b}^{(2)}(i,j)$ [$\hat{b}^{(2)}(i,j) = \hat{b}^{(2)}(j,i)$; bezieht sich auch ein Teilchenpaar; in Orts-Spin-Darstellung: $\hat{b}^{(2)}(i,j)$ wirkt auf ξ_i, ξ_j]
 Dann ist $\hat{B}^{(2)} = \frac{1}{2} \int d\xi \int d\xi' \hat{\psi}^\dagger(\xi)\hat{\psi}^\dagger(\xi') \hat{b}^{(2)} \hat{\psi}(\xi')\hat{\psi}(\xi)$ $\hat{b}^{(2)}$ in Orts-Spin-Darstellung (wirkend auf ξ und ξ')!

Lachse Vorstellung der Wirkungsweise von \hat{B} :

Der Operator $\hat{\psi}(\xi)$ entnimmt dem System ein Teilchen, woraufhin der \hat{b} -Operator auf genau dieses Teilchen wirkt. Anschließend wird das Teilchen dem System durch den Operator $\hat{\psi}^\dagger$ dem System wieder hinzugefügt. Analog für den \hat{B} -Operator.

Beispiel: Operator der potentiellen Energie

Sei:

$$\hat{V} = \sum_{i,j;i>j} V[\sqrt{(\hat{x}_i - \hat{x}_j)^2}] \quad \text{in Ortsdarstellung: } V(|\vec{x}_i - \vec{x}_j|) \quad (2.100)$$

(Teilchen mit paarweiser Wechselwirkung, kein äußeres Potential)

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \int d\xi d\xi' \hat{\psi}^\dagger(\xi) \hat{\psi}^\dagger(\xi') V(|\vec{x} - \vec{x}'|) \hat{\psi}(\xi') \hat{\psi}(\xi) \quad (2.101)$$

Bemerkung: $V(|\vec{x} - \vec{x}'|)$ kann auch vorgezogen werden:

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \int d\xi d\xi' V(|\vec{x} - \vec{x}'|) \hat{\psi}^\dagger(\xi) \hat{\psi}^\dagger(\xi') \hat{\psi}(\xi') \hat{\psi}(\xi) \quad (2.102)$$

Daraus folgt der Hamilton-Operator:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\xi \nabla \hat{\psi}^\dagger(\xi) \cdot \nabla \hat{\psi}(\xi) + \frac{1}{2} \int d\xi d\xi' \hat{\psi}^\dagger(\xi) \hat{\psi}^\dagger(\xi') V(|\vec{x} - \vec{x}'|) \hat{\psi}(\xi') \hat{\psi}(\xi) \quad (2.103)$$

2.3 Zeitliche Entwicklung

Heisenberg-Bild:

$$i\hbar \frac{d\hat{A}}{dt} = [\hat{A}, \hat{H}] \quad (2.104)$$

für Operatoren \hat{A} , die nicht explizit zeitabhängig sind!

Diese kann man nun anwenden auf $\hat{\psi}(\xi) = \hat{\psi}(\vec{x}, S_z)$ [eigentlich: $\hat{\psi}(\xi, t)$]

Bemerkung:

- lassen vorläufig Argument weg
- Verwenden für Zeitableitung das Symbol $\frac{\partial}{\partial t} = \partial_t$

$$\Rightarrow \quad i\hbar \partial_t \hat{\psi}(\xi) = [\hat{\psi}(\xi), \hat{H}] \quad (2.105)$$

Verwenden \hat{H} von vorhin ($\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$) ergibt:

$$[\hat{\psi}(\xi), \hat{T}] = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\xi \left[\hat{\psi}(\xi) \hat{\psi}^\dagger(\xi') \Delta' \hat{\psi}(\xi) - \hat{\psi}^\dagger(\xi') \Delta' \hat{\psi}(\xi') \hat{\psi}(\xi) \right] \quad (2.106)$$

$$\text{mit } \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\xi' \hat{\psi}^\dagger(\xi') \Delta' \hat{\psi}(\xi') \quad \text{und} \quad \Delta' = \frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} \quad (2.107)$$

Nun gilt (mit + für Bosonen und – für Fermionen):

$$\hat{\psi}(\xi')\hat{\psi}(\xi) = \pm\hat{\psi}(\xi)\hat{\psi}(\xi') \quad \rightarrow \quad \Delta'\hat{\psi}(\xi')\hat{\psi}(\xi) = \pm\hat{\psi}(\xi)\Delta'\hat{\psi}(\xi') \quad (2.108)$$

$$[\hat{\psi}(\xi), \hat{T}] = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\xi' [\hat{\psi}(\xi)\hat{\psi}^\dagger(\xi')\Delta'\hat{\psi}(\xi') \mp \hat{\psi}^\dagger(\xi')\hat{\psi}(\xi)\Delta'\hat{\psi}(\xi')] = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\hat{\psi}(\xi) \quad (2.109)$$

$$\hat{\psi}(\xi)\hat{\psi}^\dagger(\xi') \mp \hat{\psi}^\dagger(\xi')\hat{\psi}(\xi) = \delta(\xi - \xi')\hat{1} \quad (2.110)$$

$$[\hat{\psi}(\xi), \hat{V}] = \frac{1}{2} \int d\xi' d\xi'' V(|\vec{x}' - \vec{x}''|) [\hat{\psi}(\xi)\hat{\psi}^\dagger(\xi')\hat{\psi}^\dagger(\xi'')\hat{\psi}(\xi'')\hat{\psi}(\xi) - \hat{\psi}^\dagger(\xi')\hat{\psi}^\dagger(\xi'')\hat{\psi}(\xi'')\hat{\psi}(\xi')\hat{\psi}(\xi)] \quad (2.111)$$

Umformung des Ausdrucks in den eckigen Klammern:

Für den ersten Klammerterm ergibt sich bei zweimaligem Vertauschen mit $\hat{\psi}(\xi)$ und Anwenden des Kommutators [hier](#)

$$\hat{\psi}^\dagger(\xi')\hat{\psi}^\dagger(\xi'')\hat{\psi}(\xi'')\hat{\psi}(\xi')\hat{\psi}(\xi) = \hat{\psi}^\dagger(\xi')\hat{\psi}^\dagger(\xi'')\hat{\psi}(\xi)\hat{\psi}(\xi'')\hat{\psi}(\xi') \quad (2.112)$$

$$= \mp\delta(\xi - \xi'')\hat{\psi}^\dagger(\xi')\hat{\psi}(\xi'')\hat{\psi}(\xi) \pm \hat{\psi}^\dagger(\xi')\hat{\psi}(\xi)\hat{\psi}^\dagger(\xi'')\hat{\psi}(\xi'')\hat{\psi}(\xi') \quad (2.113)$$

Für den zweiten Klammerterm ergibt sich durch Anwenden der Vertauschungsrelation [hier](#)

$$\hat{\psi}(\xi)\hat{\psi}^\dagger(\xi')\hat{\psi}^\dagger(\xi'')\hat{\psi}(\xi'')\hat{\psi}(\xi') = \delta(\xi - \xi')\hat{\psi}^\dagger(\xi'')\hat{\psi}(\xi'')\hat{\psi}(\xi') \pm \hat{\psi}^\dagger(\xi')\hat{\psi}(\xi)\hat{\psi}^\dagger(\xi'')\hat{\psi}(\xi'')\hat{\psi}(\xi') \quad (2.114)$$

Dies können wir nun in $[\hat{\psi}(\xi), \hat{V}]$ einsetzen, wobei sich [zwei Terme](#) gegenseitig aufheben.

$$\Rightarrow [\dots, \dots] = \delta(\xi - \xi')\hat{\psi}^\dagger(\xi'')\hat{\psi}(\xi'')\hat{\psi}(\xi') \pm \delta(\xi - \xi'')\hat{\psi}^\dagger(\xi')\hat{\psi}(\xi'')\hat{\psi}(\xi') \quad (2.115)$$

$$= \delta(\xi - \xi')\hat{\psi}^\dagger(\xi'')\hat{\psi}(\xi'')\hat{\psi}(\xi') + \delta(\xi - \xi'')\hat{\psi}^\dagger(\xi')\hat{\psi}(\xi'')\hat{\psi}(\xi') \quad (2.116)$$

Die Summanden ergeben sich durch Vertauschung von $\xi' \leftrightarrow \xi''$. Durch Umbenennen der Integrationsvariablen im ersten Term können wir nun folgt:

$$\Rightarrow [\hat{\psi}(\xi), \hat{V}] = \int d\xi' V(|\vec{x} - \vec{x}'|)\hat{\psi}^\dagger(\xi')\hat{\psi}(\xi')\hat{\psi}(\xi) \quad (2.117)$$

$$\Rightarrow i\hbar\frac{\partial\hat{\psi}(\xi, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\hat{\psi}(\xi, t) + \left[\int d\xi'\hat{\psi}^\dagger(\xi')V(|\vec{x} - \vec{x}'|)\hat{\psi}(\xi') \right] \hat{\psi}(\xi, t) \quad (2.118)$$

Bemerkung:

1. formale Analogie zur (1-Teilchen)-Schrödingergleichung!
Aber: $\hat{\psi}(\xi, t)$ ist Operator! [Heisenberg-Bild!]
2. eckige Klammern: Operator der potentiellen Energie eines Teilchens am Ort \vec{x} (mit Spin-
komponente S_z) aufgrund der Wechselwirkung mit den anderen Teilchen
3. Für zusätzliches äußeres Potential

$$\hat{V} = \sum_{i,j;i>j} V\left(\sqrt{(\hat{x}_i - \hat{x}_j)^2}\right) + \sum_i V_a(\hat{x}_i) \quad (2.119)$$

kommt zur eckigen Klammer noch der Termin $V_a(\vec{x})$ additiv dazu. Insbesondere ergibt sich für wechselwirkungsfreie Teilchen im äußeren Potential lediglich der Anteil $V_a(\vec{x})$, wodurch eine noch stärkere Ähnlichkeit zur Schrödingergleichung ersichtlich wird.

4. „Zweite Quantisierung“

Man startet mit einer klassischen Wellengleichung, hier:

$$i\hbar\partial_t\psi(\vec{x},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\vec{x},t) + \left[\int d^3\vec{x}'V(|\vec{x}-\vec{x}'|)|\psi(\vec{x}',t)|^2 \right] \psi(\vec{x},t) \quad \text{falls } s=0 \quad (2.120)$$

Wir interpretieren $|\psi(\vec{x},t)|^2$ als Massendichte und die eckige Klammer als Selbstwechselwirkungssystem.

Denn: $\psi \rightarrow \hat{\psi}$ beschreibt den Übergang von der klassischen Feldfunktion \rightarrow Feldoperator; auch „Feldquantisierung“

- Dies ist ein zweiter Weg zur (selben) Quantenmechanik
- Funktioniert auch als Rezept zur Quantisierung anderer klassischer Feldtheorien! (QFT z.B. in der QED)

3 Wechselwirkung von Strahlung mit Materie

3.1 Quantisierung des isolierten Strahlungsfeldes

3.1.1 klassisches elektromagnetisches Feld im Vakuum

wird beschrieben durch die Maxwellgleichungen:

$$\text{rot } \vec{E} = -\dot{\vec{B}} \quad \text{div } \vec{B} = 0 \quad (3.1)$$

$$\text{rot } \vec{H} = \dot{\vec{D}} \quad \text{div } \vec{D} = 0 \quad (3.2)$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (3.3)$$

$$\vec{B} = \text{rot } \vec{A}, \quad \vec{E} = -\dot{\vec{A}}, \quad \text{mit: } \text{div } \vec{A} = 0 \quad (\text{Coulomb-Eichung, Strahlungsfeld-Eichung}) \quad (3.4)$$

[allg.: $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$, $\vec{E} = -\text{grad } \Phi - \dot{\vec{A}}$, Eichung mit Hilfe von $\vec{A}' = \vec{A} + \text{grad } \chi$, $\Phi' = \Phi - \dot{\chi}$
Damit ist für $\varrho = 0$, $\vec{j} = 0$ erreichbar: $\text{div } \vec{A} = 0$ und $\Phi = 0$]

$$\Leftrightarrow \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \vec{A} = \vec{0}, \quad c^2 = \frac{1}{\mu_0 \varepsilon_0} \quad (3.5)$$

- betrachten einen (beliebig großen) Würfel (Kantenlänge L , d.h. $V = L^3$), periodische Randbedingungen

→ allgemeine Lösung innerhalb des Würfels:

$$\vec{A} = \sum_{\mu} \left(\frac{\hbar}{2V \varepsilon_0 \omega_{\mu}} \right)^{1/2} \vec{e}_{\mu} \left\{ a_{\mu} \exp \left[i(\vec{k}_{\mu} \vec{x} - \omega_{\mu} t) \right] + \text{c.c.} \right\}, \quad \omega_{\mu} \text{ komplex (dimensionslos)} \quad (3.6)$$

- Überlagerung ebener monochromatischer Wellen
mit: Wellenzahlvektor \vec{k}_{μ} , Kreisfrequenz ω_{μ} , Polarisationsvektor \vec{e}_{μ}
- Dispersionsrelation: $\omega_{\mu} = c|\vec{k}_{\mu}|$
- Transversalitätsrelation: $\vec{k}_{\mu} \vec{e}_{\mu} = 0$

Bemerkung: $\vec{A}(\vec{x}, 0)$; $\dot{\vec{A}}(\vec{x}, 0) \leftrightarrow \{a_{\mu}\}$ (Fourierentwicklung)

Transversalitätsbedingung folgt aus $\text{div } \vec{A} = 0$ (ebenso: aus $\text{div } \vec{E} = 0$)

\vec{E} und \vec{B} transversal für ebene monochromatische Wellen.

- Zu jedem Wellenzahlvektor \vec{k}_{μ} gibt es zwei Moden (μ_1 und μ_2) mit Vektoren \vec{e}_{μ_1} und \vec{e}_{μ_2} , die senkrecht zueinander stehen ($\vec{k}_{\mu_1} = \vec{k}_{\mu_2}$).
Modenindex μ charakterisiert Wellenzahlvektor \vec{k}_{μ} und Polarisationszustand \vec{e}_{μ}
 $\mu = 1, 2, 3 \dots$

$$\vec{k}_\mu = \frac{2\pi}{L}(l_x, l_y, l_z), \quad (l_x, l_y, l_z \text{ beliebige ganze Zahlen}) \quad (3.7)$$

Gesamtenergie:

$$E = \int_{\text{Würfel}} \frac{1}{2} (\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{H} \cdot \vec{B}) d^3\vec{x} \quad (3.8)$$

$$\rightarrow E = \frac{\varepsilon_0}{2} \int d^3\vec{x} \left(\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{2\mu_0} \int d^3\vec{x} (\text{rot } \vec{A})^2 \quad (3.9)$$

$$\rightarrow E = \sum_{\mu} \hbar\omega_{\mu} |a_{\mu}|^2 \quad (3.10)$$

Bemerkung: Vorteil der Modenzerlegung: Felder werden durch abzählbare Menge von Zahlenwerten (a_{μ}) charakterisiert (im Gegensatz zur nicht abzählbaren Menge der $\vec{B}(\vec{x}), \vec{E}(\vec{x})$ -Werte.)

jetzt: Quantisierung

$$a_{\mu}(t) = a_{\mu} e^{-i\omega_{\mu} t} \quad (3.11)$$

$$\dot{a}_{\mu}(t) = -i\omega_{\mu} a_{\mu} e^{-i\omega_{\mu} t} \quad (3.12)$$

$$(3.13)$$

klassischer harmonischer Oszillator: $H = \frac{1}{2} (P^2 + \omega^2 Q^2), \quad P = \frac{p}{\sqrt{m}}, \quad Q = \sqrt{m}x$

$$a = \sqrt{\frac{\omega}{2\hbar}} \left(Q + i\frac{P}{\omega} \right) \rightarrow H = \hbar\omega a^* a = \frac{\hbar\omega}{2} (aa^* + a^*a) \quad (3.14)$$

$$\dot{Q} = \frac{\partial H}{\partial P} = P, \quad \dot{P} = -\frac{\partial H}{\partial Q} = -\omega^2 Q, \quad \dot{a} = -i\omega a \quad (3.15)$$

Quantisierung:

$$a_{\mu}(t) \rightarrow \hat{a}_{\mu}(t) \quad \text{bzw.} \quad a_{\mu} \rightarrow \hat{a}_{\mu} \quad (3.16)$$

$\hat{a}_{\mu}(t)$: Operatoren im Heisenberg-Bild, $\hat{a}_{\mu}(0) = \hat{a}_{\mu}$: Operator im Schrödingerbild.

Hamilton-Operator: $\hat{H} = \sum_{\mu} \hat{H}_{\mu}$

\hat{H}_{μ} : „Übersetzung“ des klassischen Ausdrucks: $\hbar\omega_{\mu} |a_{\mu}|^2 = \frac{\hbar\omega_{\mu}}{2} (a_{\mu} a_{\mu}^* + a_{\mu}^* a_{\mu})$

$$\hat{H}_{\mu} = \frac{\hbar\omega_{\mu}}{2} [\hat{a}_{\mu}(t) \hat{a}_{\mu}^{\dagger}(t) + \hat{a}_{\mu}^{\dagger}(t) \hat{a}_{\mu}(t)] \quad (3.17)$$

Bemerkung: $\hat{a}_{\mu}^{\dagger}(t) \hat{a}_{\mu}(t) = \hat{a}_{\mu}^{\dagger} \hat{a}_{\mu}, \quad \hat{a}_{\mu}(t) \hat{a}_{\mu}^{\dagger}(t) = \hat{a}_{\mu} \hat{a}_{\mu}^{\dagger}$

Vertauschungsrelationen:

$$[\hat{a}_{\mu}(t), \hat{a}_{\mu'}(t)] = \hat{0} \quad (3.18)$$

$$[\hat{a}_{\mu}^{\dagger}(t), \hat{a}_{\mu'}^{\dagger}(t)] = \hat{0} \quad (3.19)$$

$$[\hat{a}_{\mu}(t), \hat{a}_{\mu'}^{\dagger}(t)] = \delta_{\mu\mu'} \hat{1} \quad (3.20)$$

$$(3.21)$$

(folgen durch „Übersetzung“ der klassischen Poisson-Kammer-Relationen! Poisson-Klammer $\rightarrow \frac{1}{i\hbar}$ · Kommutator)

also: Bosonen - Erzeugungs-/Vernichtungsoperatoren

\rightarrow andere Form von \hat{H}_μ : $\hat{H}_\mu = \hbar\omega_\mu \left(\hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\mu + \frac{1}{2} \hat{1} \right)$

Test:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{a}_\mu(t) = [\hat{a}_\mu(t), \hat{H}] = [\hat{a}_\mu(t), \hat{H}_\mu] = \hbar\omega_\mu \left(\hat{a}_\mu(t) \hat{a}_\mu^\dagger(t) \hat{a}_\mu(t) - \hat{a}_\mu^\dagger(t) \hat{a}_\mu(t) \hat{a}_\mu(t) \right) \quad (3.22)$$

$$= \hbar\omega_\mu a_\mu(t) \quad (3.23)$$

$$\rightarrow \frac{d}{dt} \hat{a}_\mu(t) = -i\omega_\mu \hat{a}_\mu(t) \quad \checkmark \quad (3.24)$$

3.1.2 Operator des Vektorpotentials:

$$\hat{\vec{A}}(\vec{x}, t) = \sum_\mu \left(\frac{\hbar}{2V\epsilon_0\omega_\mu} \right)^{1/2} \vec{e}_\mu \left\{ \hat{a}_\mu(t) \exp i\vec{k}_\mu \vec{x} + \text{H.A.} \right\}, \quad \text{Operator im Heisenberg-Bild!} \quad (3.25)$$

also: $\vec{A}(\vec{x}, t) \rightarrow \hat{\vec{A}}(\vec{x}, t)$ durch Ersetzung $a_\mu(t) \rightarrow \hat{a}_\mu(t)$ (vgl. Kap. 2!)

$$\square \hat{\vec{A}}(\vec{x}, t) = 0 \quad (3.26)$$

\rightarrow Operatoren der elektrischen Feldstärke und der magnetischen Induktion:

$$\hat{\vec{E}}(\vec{x}, t) = -\frac{\partial \hat{\vec{A}}(\vec{x}, t)}{\partial t} = \sum_\mu \left(\frac{\hbar\omega_\mu}{2V\epsilon_0} \right)^{1/2} \vec{e}_\mu \left\{ i\hat{a}_\mu(t) e^{i\vec{k}_\mu \vec{x}} + \text{H.A.} \right\} \quad (3.27)$$

$$\hat{\vec{B}}(\vec{x}, t) = \text{rot } \hat{\vec{A}}(\vec{x}, t) = \frac{1}{c} \sum_\mu \left(\frac{\hbar\omega_\mu}{2V\epsilon_0} \right)^{1/2} \left(\frac{\vec{k}_\mu}{|k|_\mu} \times \vec{e}_\mu \right) \left\{ i\hat{a}_\mu(t) e^{i\vec{k}_\mu \vec{x}} + \text{H.A.} \right\} \quad (3.28)$$

Bemerkung: Die Maxwell-Gleichungen gelten unverändert für die Feldoperatoren (im Heisenberg-Bild).

gemeinsame EV der Operatoren:

$$\hat{N}_\mu = \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\mu : |n_1, n_2, \dots, n_\mu, \dots\rangle = \dots \frac{(\hat{a}_\mu^\dagger)^{n_\mu}}{\sqrt{n_\mu!}} \dots \frac{(\hat{a}_2^\dagger)^{n_2}}{\sqrt{n_2!}} \frac{(\hat{a}_1^\dagger)^{n_1}}{\sqrt{n_1!}} |0\rangle \quad (3.29)$$

$$\hat{N}_\mu |n_1, \dots, n_\mu, \dots\rangle = n_\mu |n_1, \dots, n_\mu, \dots\rangle \quad (3.30)$$

- Diese Zustände sind gleichzeitig EV von \hat{H}_μ : $\hat{H}_\mu |n_1, \dots, n_\mu, \dots\rangle = E_\mu |n_1, \dots, n_\mu, \dots\rangle$
 $\hat{H}_\mu = \hbar\omega_\mu \left(\hat{N}_\mu + \frac{1}{2} \hat{1} \right)$ (und damit von \hat{H} !), mit $E_\mu = \hbar\omega_\mu \left(n_\mu + \frac{1}{2} \right)$
 E_μ : Beitrag der μ -ten Mode zur Gesamtenergie

Sprechweise: n_μ ist die Zahl der Photonen („Quanten“) in der μ -ten Mode (Energie jedes Photons: $\hbar\omega_\mu$).

- **So** kommt der Teilchenaspekt ins Spiel!

Bemerkung: Anteil der μ -ten Mode am Gesamtimpuls des Strahlungsfeldes: $\vec{p}_\mu = \hbar \vec{k}_\mu (n_\mu + \frac{1}{2})$
 (Impuls jedes Photons: $\hbar \vec{k}_\mu$)

$$\hat{\vec{p}}_s |n_1, \dots, n_\mu, \dots\rangle = \vec{p}_s |n_1, \dots, n_\mu, \dots\rangle \quad (3.31)$$

Insgesamt:

$$\sum_\mu \vec{k}_\mu = 0 \quad (3.32)$$

$$\rightarrow \vec{p}_s = \sum_\mu \vec{p}_\mu = \sum_\mu n_\mu \hbar \vec{k}_\mu \quad (3.33)$$

$$\hat{N}_\mu |n_1, \dots, n_\mu, \dots\rangle = n_\mu |n_1, \dots, n_\mu, \dots\rangle \quad (3.34)$$

$$\hat{H}_\mu = \hbar \omega_\mu (\hat{N}_\mu + \frac{1}{2} \hat{1}) \rightarrow \hat{H}_\mu |n_1, \dots, n_\mu, \dots\rangle = E_\mu |n_1, \dots, n_\mu, \dots\rangle : \quad \underline{E_\mu = \hbar \omega_\mu \left(n_\mu + \frac{1}{2} \right)} \quad (3.35)$$

$$\hat{H} = \sum_\mu \hat{H}_\mu : \quad E = \sum_\mu E_\mu \quad \text{divergiert} \quad (3.36)$$

deshalb:

$$\hat{H}_\mu \rightarrow \underbrace{\hat{H}_\mu - \frac{1}{2} \hbar \omega_\mu \hat{1}}_{\text{Ohne Einfluss auf die Bewegungsgleichung}} = \hbar \omega_\mu \hat{a}_\mu^\dagger \hat{a}_\mu \rightarrow E = \sum_\mu n_\mu \hbar \omega_\mu \quad (\text{Ohne Nullpunktsenergie!}) \quad (3.37)$$

- beliebig viele Photonen in jeder Mode (Bosonen!)
- $\hat{a}_\mu^\dagger, \hat{a}_\mu$: Photonen-Erzeugungs-/Vernichtungsoperatoren
- $|0\rangle = |0, 0, \dots\rangle$ „Photonen-Vakuum“

Vakuum-Fluktuationen:

zwar gilt:

$$\langle 0 | \hat{\vec{E}}(\vec{x}, t) | 0 \rangle = \vec{0} \quad (3.38)$$

aber:

$$\langle 0 | \hat{\vec{E}}(\vec{x}, t) \cdot \hat{\vec{E}}(\vec{x}', t) | 0 \rangle \neq 0, \quad \text{divergiert für } \vec{x} = \vec{x}' \quad (3.39)$$

- Die Zustände $|n_1, n_2, \dots\rangle$ bilden eine Basis im Hilbertraum des Strahlungsfeldes.

Bemerkung:

$$\langle n_1, \dots | \hat{\vec{E}}(\vec{x}, t) | n_1, \dots \rangle = \vec{O} \quad \text{ausgesprochen nichtklassische Zustände} \quad (3.40)$$

spezielle Linearkombination: Glauber-Zustände (Roy Glauber, Nobelpreis 2005)

3.2 Wechselwirkung des quantisierten Strahlungsfeldes mit Ladungsträgern

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_S + \hat{H}_W \quad (3.41)$$

- \hat{H}_A : Hamiltonoperator des freien atomaren Systems
- \hat{H}_S : Hamiltonoperator des freien Strahlungsfeldes (vgl. Kap.3.1)
- \hat{H}_W : Wechselwirkungsoperator

Betrachten zunächst ein atomares System mit einem Elektron (Ladung $q = -e$)

$$\hat{H}_S = \sum_{\mu} \hbar\omega_{\mu} \hat{a}_{\mu}^{\dagger} \hat{a}_{\mu} \quad (\text{ohne Nullpunktsenergie}) \quad (3.42)$$

Bestimmung des Wechselwirkungsoperators: Strahlungsfeld-Eichung: ($\text{div} \vec{A} = 0, \Phi = 0$)

$$\hat{H}_A = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(\hat{\vec{x}}); \quad \hat{H}_A + \hat{H}_W = \frac{1}{2m} \left[\hat{\vec{p}} - q\vec{A}(\hat{\vec{x}}) \right]^2 + V(\hat{\vec{x}}) \quad (3.43)$$

(folgt aus QM I, wenn man $\vec{A} \rightarrow \hat{\vec{A}}$ und $\vec{x} \rightarrow \hat{\vec{x}}$ ersetzt.)

$$\rightarrow \hat{H}_W = \underbrace{-\frac{q}{m} \hat{\vec{A}}(\hat{\vec{x}}) \hat{\vec{p}}}_{\hat{H}_1} + \underbrace{\frac{q^2}{2m} \hat{\vec{A}}^2(\hat{\vec{x}})}_{\hat{H}_2} \quad (3.44)$$

mit $\hat{\vec{A}}(\hat{\vec{x}}) = \sum_{\mu} \left(\frac{\hbar}{2V\epsilon_0\omega_{\mu}} \right)^{1/2} \vec{e}_{\mu} \left\{ \hat{a}_{\mu} e^{i\vec{k}_{\mu}\hat{\vec{x}}} + \text{H.A.} \right\}$ (Schrödingerbild)

Bemerkung: $\hat{\vec{p}}\hat{\vec{A}} = \hat{\vec{A}}\hat{\vec{p}}$ wegen $\vec{k}_{\mu}\vec{e}_{\mu} = 0$

- oft kann man \hat{H}_2 vernachlässigen: $\hat{H}_W \approx \hat{H}_1 = -\frac{q}{m} \hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}}$

Hamilton-Operator des „freien System“: $\hat{H}_F = \hat{H}_A + \hat{H}_S$

Eigenwertproblem für \hat{H}_F :

$$\hat{H}_F|E\rangle = E|E\rangle, \quad \text{mit: } E = E_A + E_S \quad (3.45)$$

$$|E\rangle = |E_A\rangle|E_S\rangle \quad (\text{Tensorprodukt}) \quad (3.46)$$

$$\left[\hat{H}_A|E_A\rangle = E_A|E_A\rangle, \quad \hat{H}_S|E_S\rangle = E_S|E_S\rangle \right] \quad (3.47)$$

- später (Kap. 4.6): werden Matrixelemente benötigt $\langle E' | \hat{H}_1 | E \rangle$ benötigt, mit $|E_A - E'_A| = \hbar\omega$ (atomare Übergangsfrequenz)
- $|E\rangle = |E_A\rangle|n_1, \dots, n_{\mu}, \dots\rangle$
- $|E'\rangle = |E_A\rangle|n_1, \dots, n_{\mu} \pm 1, \dots\rangle$

- Dies entspricht der Emission/Absorption eines Photons durch das atomare System
- $\omega_\mu \approx \omega$ („Resonanzbedingung“)

$$\langle E' | \hat{H}_1 | E \rangle = \sum_{\mu'} \left\{ \left(-\frac{q}{m} \right) \left(\frac{\hbar}{2V\epsilon_0\omega_{\mu'}} \right)^{1/2} \vec{e}_{\mu'} \left[\langle E'_S | \hat{a}_{\mu'} | E_S \rangle \langle E'_A | e^{i\vec{k}_{\mu'} \cdot \hat{\vec{x}}} | E_A \rangle \right. \right. \quad (3.48)$$

$$\left. \left. + \langle E'_S | \hat{a}_{\mu'}^\dagger | E_S \rangle \langle E'_A | e^{-i\vec{k}_{\mu'} \cdot \hat{\vec{x}}} | E_A \rangle \right] \right\} \quad (3.49)$$

$\langle E'_S | \hat{a}_{\mu'} | E_S \rangle$ und $\langle E'_S | \hat{a}_{\mu'}^\dagger | E_S \rangle$ ergeben etwas von Null verschiedenes nur für $\mu' = \mu$:

$$E_A > E'_A : \quad \langle E'_S | \hat{a}_\mu | E_S \rangle = 0, \quad \langle E'_S | \hat{a}_\mu^\dagger | E_S \rangle = \sqrt{n_\mu + 1} \quad (3.50)$$

$$E_A < E'_A : \quad \langle E'_S | \hat{a}_\mu | E_S \rangle = \sqrt{n_\mu}, \quad \langle E'_S | \hat{a}_\mu^\dagger | E_S \rangle = 0 \quad (3.51)$$

Dipolnäherung:

$$e^{i\vec{k}_\mu \cdot \hat{\vec{x}}} \approx \hat{1}, \quad \text{für Berechnung der Matrixelemente} \quad (3.52)$$

$$e^{i\vec{k}_\mu \cdot \hat{\vec{x}}} = \hat{1} + i\vec{k}_\mu \cdot \hat{\vec{x}} + \dots \quad (3.53)$$

Voraussetzung: $|\vec{k}_\mu|L_0 \ll 1$

Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons nur in einem kleinen Raumbereich [um den Koordinatenursprung] – Durchmesser L_0 – wesentlich von Null verschieden:

- erfüllt für WW eines Elektrons in einem Atom mit IR-UV-Strahlung

Umformung:

$$\left[\hat{\vec{x}}, \hat{H}_A \right] = i\hbar \frac{\partial \hat{H}_A}{\partial \hat{\vec{p}}} = i\hbar \frac{\hat{\vec{p}}}{m} \rightarrow \hat{\vec{p}} = \frac{m}{i\hbar} \left[\hat{\vec{x}}, \hat{H}_A \right] \quad (3.54)$$

$$\rightarrow \langle E'_A | \hat{\vec{p}} | E_A \rangle = \frac{m}{i\hbar} \langle E'_A | \hat{\vec{x}} \hat{H}_A - \hat{H}_A \hat{\vec{x}} | E_A \rangle = \frac{m}{i\hbar} (E_A - E'_A) \langle E'_A | \hat{\vec{x}} | E_A \rangle \quad (3.55)$$

$$\text{Operator des Dipolmoments: } \hat{\vec{d}} = q\hat{\vec{x}} \quad (3.56)$$

$$\rightarrow \langle E'_A | \hat{\vec{p}} | E_A \rangle = \pm \frac{m}{iq} \omega \langle E'_A | \hat{\vec{d}} | E_A \rangle, \quad \pm \text{für } E_A \gtrless E'_A \quad (3.57)$$

Einsetzen in Gleichung 3.49:

$$\rightarrow \langle E' | \hat{H}_1 | E \rangle = \frac{\omega}{\omega_\mu} \langle E' | -\hat{\vec{d}} \left[\left(\frac{\hbar\omega_\mu}{2V\epsilon_0} \right)^{1/2} \vec{e}_\mu (\hat{\mathbf{a}}_\mu - \hat{\mathbf{a}}_\mu^\dagger) \right] | E \rangle \quad (3.58)$$

[zunächst entsteht $\pm(\hat{\mathbf{a}}_\mu + \hat{\mathbf{a}}_\mu^\dagger)$; bei + „wirkt“ nur $\hat{\mathbf{a}}_\mu^\dagger$, bei – nur $\hat{\mathbf{a}}_\mu$
 $\rightarrow \pm(\hat{\mathbf{a}}_\mu + \hat{\mathbf{a}}_\mu^\dagger) \rightarrow -(\hat{\mathbf{a}}_\mu - \hat{\mathbf{a}}_\mu^\dagger)$!]

Mit $\omega \approx \omega_\mu$ folgt: $\langle E' | \hat{H}_1 | E \rangle \approx \langle E' | -\hat{\vec{d}} \hat{\vec{E}}_\mu | E \rangle$

Eine Summation über alle Moden μ' verändert das Ergebnis nicht!

→ „Wechselwirkungsoperator in Dipolnäherung“: $\hat{H}_W^{\text{di}} = -\hat{\vec{d}}\hat{\vec{E}}$, ($\hat{H}_W \approx \hat{H}_1$) (vgl. Elektrodynamik: Dipol im äußeren Feld)

Verallgemeinerung auf atomares System mit mehreren Ladungsträgern: schreiben wieder:

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_S + \hat{H}_W, \quad (3.59)$$

$$\hat{H}_W = \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \quad \hat{H}_1 = \sum_i \left(-\frac{q_i}{m_i} \right) \hat{A}(\vec{x}_i) \hat{p}_i; \quad \hat{H}_2 = \sum_i \frac{q_i^2}{2m_i} \hat{A}^2(\vec{x}_i) \quad (3.60)$$

Dipolnäherung: $\hat{H}_W^{\text{di}} = -\hat{\vec{d}}\hat{\vec{E}}$, mit $\hat{\vec{d}} = \sum_i q_i \hat{\vec{x}}_i$

$\hat{\vec{E}}$: Operator der elektrischen Feldstärke (räumlich konstant im Aufenthaltsbereich aller Ladungsträger)

4 Näherungsmethoden und Anwendungen

4.1 WKB-Methode

4.1.1 Einführung

- benannt nach Wentzel, Kramers, Brillouin (1926)
[geht auf Lord Rayleigh zurück]
- ist ein Näherungsverfahren zur Lösung der Schrödingergleichung, anwendbar falls die de-Broglie-Wellenlänge klein gegen charakteristische Längen des Problems ist.
- Gestattet ein besseres Verständnis des klassischen Grenzfalles der QM
[auch „quasiklassische Näherung“ genannt; vergleiche Übergang Wellenoptik → geometrische Optik]

Schema Betrachten die eindimensionale zeitfreie Schrödingergleichung: $\hat{H}\psi = E\psi$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi'' + V(x)\psi = E\psi \quad (4.1)$$

Suchen $\psi = e^{\frac{i}{\hbar}\sigma}$, (σ komplex)

$$\psi' = \frac{i}{\hbar}\sigma' e^{\frac{i}{\hbar}\sigma}, \quad (4.2)$$

$$\psi'' = \left[\frac{i}{\hbar}\sigma'' + \left(\frac{i}{\hbar}\sigma' \right)^2 \right] e^{\frac{i}{\hbar}\sigma} \quad (4.3)$$

also:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{i}{\hbar}\sigma'' - \frac{\sigma'^2}{\hbar^2} \right] = E - V(x) \quad (4.4)$$

$$\rightarrow \frac{1}{2m}\sigma'^2 - \frac{i\hbar}{2m}\sigma'' = E - V(x) \quad (4.5)$$

Ansatz: $\sigma = \sigma_0 + \frac{\hbar}{i}\sigma_1 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2\sigma_2 + \dots$ (Potenzreihe in $\frac{\hbar}{i}$)

Einsetzen in Gleichung 4.5, Koeffizientenvergleich der \hbar -Potenzen:

Absolutglied (\hbar^0): $\frac{1}{2m}\sigma_0'^2 = E - V(x) \rightarrow \sigma_0 = \pm \int^x dx' \sqrt{2m[E - V(x)]}$

$$\sqrt{2m[E - V(x)]} = p(x) \quad (4.6)$$

klassischer Impuls des Teilchens als Funktion des Ortes: $\frac{p^2}{2m} + V = E$
genauer: p : Betrag des Impulses ($p_x = \pm p$).

Also: $\sigma_0 = \pm \int^x dx' p(x')$

Wann ist σ_0 eine brauchbare Näherungslösung für Gleichung 4.5?

$$\hbar \left| \frac{\sigma''}{\sigma'^2} \right| \ll 1, \quad \text{d.h.} \quad \left| \frac{d}{dx} \left(\frac{\hbar}{\sigma'} \right) \right| \ll 1 \quad (4.7)$$

$$\sigma \approx \sigma_0 \quad \rightarrow \quad \sigma' \approx \pm p(x) \quad (4.8)$$

Also Bedingung:

$$\left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \ll 1 \quad \text{mit } \lambda = \frac{\lambda}{2\pi}; \quad \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \text{ de-Broglie-WL} \quad (4.9)$$

Also: Die de-Broglie-Wellenlänge darf sich auf Strecken von der Größenordnung der Wellenlänge selbst nur wenig ändern.

Grobe Abschätzung:

$$\left| \frac{d\lambda}{dx} \right| \approx \frac{\lambda}{L} \quad L: \text{„charakteristische Länge“} \quad \text{also: } \lambda \ll L \quad (4.10)$$

Umformung:

$$\frac{\sigma''}{\sigma'^2} = \pm \frac{p'}{p^2}; \quad p' = -\frac{mV'}{p}; \quad (F = -V') \quad \rightarrow \quad \frac{m\hbar|F|}{p^3} \ll 1 \quad (4.11)$$

Problem: WKB-Näherung versagt an Stellen, wo $p = 0$ ist ($\lambda \rightarrow \infty!$), d.h. an den klassischen Umkehrpunkten: $V(x) = E$.

Jetzt: gehen zum kleineren Glied (\hbar^1) für eine erste Näherung

in Gleichung 4.5 eingesetzt:

$$\sigma'_0 \sigma'_1 + \frac{1}{2} \sigma''_0 = 0 \quad \rightarrow \quad \sigma'_1 = -\frac{\sigma''_0}{2\sigma'_0} = -\frac{p'}{2p} \quad \rightarrow \quad \sigma_1 = -\frac{1}{2} \ln p \quad (4.12)$$

Mit

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar}\sigma} = e^{\frac{i}{\hbar}(\sigma_0 + \frac{\hbar}{i}\sigma_1)} = e^{\sigma_1} \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\sigma_0} = \frac{1}{\sqrt{p}} e^{\frac{i}{\hbar}\sigma_0} \quad \text{und} \quad \sigma_0 = \pm \int^x p(x') dx' \quad (4.13)$$

bedeutet dies für ψ in erster Näherung:

$$\psi = \underbrace{\frac{C_1}{\sqrt{p}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx' \right] + \frac{C_2}{\sqrt{p}} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int^x p(x') dx' \right]}_{\text{„WKB-Näherung“}} \quad E > V(x) \quad (4.14)$$

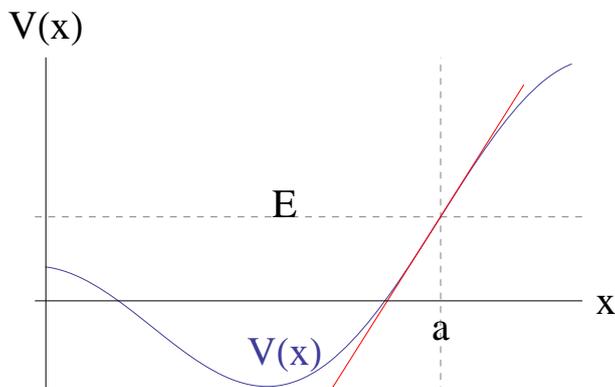
Bemerkung: untere Integrationsgrenzen können beliebig gewählt werden. (Freiheit steckt in C_1 und C_2 ; ebenso Integrationskonstante für σ_1)

In Bereichen mit $E < V(x)$ wird $p(x)$ rein imaginär (klassisch nicht erlaubte Bereiche!). Methode auch dort anwendbar! ($\lambda \ll L \rightarrow \frac{\hbar}{|p|} \ll L$)

$$\psi = \frac{C'_1}{\sqrt{|p|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int^x |p(x')| dx' \right] + \frac{C'_2}{\sqrt{|p|}} \exp \left[\frac{1}{\hbar} \int^x |p(x')| dx' \right] \quad E < V(x) \quad (4.15)$$

Bemerkung: Für $C_2' \neq 0$ kann (muss!) man den ersten Term (mit C_1') vernachlässigen. (Sei $x > x_0$, $x - x_0 \gg \frac{\hbar}{|p|}$) \rightarrow in der Regel tritt in Bereichen mit $E < V(x)$ nur einer der beiden Terme auf!

Betrachten jetzt folgende Simulation: Sei $x = a$ ein Umkehrpunkt [$V(a) = E$] und für alle



$x > a$ gelte $E < V(x)$, d.h. der Bereich $x > a$ ist klassisch nicht erlaubt.

1. Genügend weit entfernt vom Umkehrpunkt gilt normiert näherungsweise

$$\psi = \frac{C}{2\sqrt{|p|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_a^x |p(x')| dx'\right) \quad x > a \quad (4.16)$$

(für $x \rightarrow \infty$ darf die Lösung nicht unendlich werden; deshalb kommt nur der Term mit C_1' in Frage, setzen $C_1' = \frac{C}{2}$)

2. links vom Umkehrpunkt ($x < a$):

$$\psi = \frac{C_1}{\sqrt{p}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx'\right) + \frac{C_2}{\sqrt{p}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx'\right) \quad (4.17)$$

Anschlussbedingung: Problem: in der Umgebung von $x = a$ gelten beide Gleichungen nicht!

Deshalb: direkte Lösung der Schrödingergleichung für kleine $|x - a|$:

$$V(x) = V(a) + \left.\frac{dV}{dx}\right|_{x=a} \cdot (x - a) + \dots \quad (4.18)$$

Voraussetzung: $|x - a| \ll L \rightarrow E - V(x) \approx F_0 \cdot (x - a)$, $0 < V'(a) < \infty$, $V(a) = E$, $-V'(a) = F_0 \leq 0$

also: Annäherung des Potentials durch Tangente an der Stelle x . Es ist L die charakteristische Länge für Änderung von $V(x)$ also zu lösen:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \psi'' + F_0(x - a)\psi = 0 \quad (4.19)$$

(exakt lösbar!)

Die WKB-Ausdrücke Gleichung 4.16 und Gleichung 4.17 sind verwendbar für $(\frac{m\hbar|F|}{p^3} \ll 1)$

$$\frac{m\hbar|F_0|}{2mF_0(x - a)^{3/2}} \ll 1, \text{ d.h. } |x - a|^{3/2} \gg \frac{\hbar}{\sqrt{m|F_0|}} \quad (4.20)$$

An den „Überlappungsstellen“ muss also gelten:

$$\frac{\hbar}{\sqrt{m|F_0|}} \ll |x - a|^{3/2} \ll L^{3/2} \quad (\text{also Vor.: } \frac{\hbar}{\sqrt{mF_0}} \ll L^{3/2}) \quad (4.21)$$

Ergebnis:

$$C_1 = \frac{C}{2} e^{\frac{i\pi}{4}}, \quad C_2 = \frac{C}{2} e^{-\frac{i\pi}{4}} \quad (4.22)$$

Für $x < a$ folgt also:

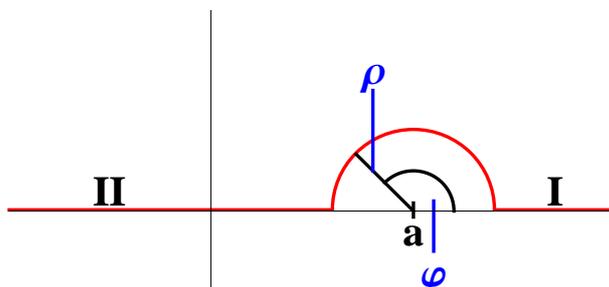
$$\psi = \frac{C}{\sqrt{p}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right) \quad (4.23)$$

Formulierung so, dass sie unabhängig davon ist, auf welcher Seite vom Umkehrpunkt der klassisch verbotene Bereich liegt:

$$\underbrace{\frac{C}{2\sqrt{|p|}} \exp\left\{-\frac{1}{\hbar} \left| \int_a^x p(x') dx' \right|\right\}}_{V(x) > E} \Rightarrow \underbrace{\frac{C}{\sqrt{|p|}} \cos\left\{\frac{1}{\hbar} \left| \int_a^x p(x') dx' \right| - \frac{\pi}{4}\right\}}_{V(x) < E} \quad \ddot{\mathbf{U}}1 \quad (4.24)$$

(von Kramers 1926)

Alternative Herleitung (Zwaan 1929)



- ohne Benutzung der exakten Lösung der Schrödingergleichung für konstantes Kraftfeld

Betrachten $\psi(x)$ als Funktion der komplexen Variablen x .

Umgehung der kritischen Stelle $x = a$: Halbkreis: $x - a = \rho e^{i\phi}$, $(0 \leq \phi < \pi)$

Bereich I:

$$\psi(x) = \frac{C}{2\sqrt{|p|}} \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_a^x |p(x')| dx' \right\}, \quad E - V(x) \approx F_0(x - a), \quad |p| = \sqrt{2m|F_0|(x - a)} \quad (4.25)$$

$$= \frac{C}{2(2m|F_0|)^{1/4}(x - a)^{1/4}} \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_a^x \sqrt{2m|F_0|(x' - a)} dx' \right\} \quad (4.26)$$

Fortsetzung auf Halbkreis $\varphi = \text{const:}$ $dx' = e^{i\varphi} d\varrho'$

$$\int_a^x \sqrt{x' - a} dx' = \int_0^\varrho (\rho' e^{i\varphi})^{1/2} e^{i\varphi} d\varrho' = e^{\frac{3i\varphi}{2}} \int_0^\varrho (\varrho')^{1/2} d\varrho' = \frac{2}{3} \varrho^{3/2} \left(\cos \frac{3\varphi}{2} + i \sin \frac{3\varphi}{2} \right) \quad (4.27)$$

→ nach Umgehung ($\varphi = \pi$, d.h. $x = a - \rho$) folgt mit $p = \sqrt{2m|F_0|(a-x)}$:

$$-\frac{1}{\hbar} \int_a^x \sqrt{2m|F_0|(x'-a)} dx' = \frac{i}{\hbar} \sqrt{2m|F_0|} \frac{2}{3} \varrho^{2/3} = -\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' \quad \text{Bereich II!}, \quad (4.28)$$

Was wird mit dem Vorfaktor $\frac{1}{(x-a)^{1/4}}$?

Halbkreis:

$$(x-a)^{1/4} = \varrho^{1/4} e^{\frac{i\varphi}{4}}, \quad \text{d.h. für } \varphi = \pi: \quad (x-a)^{1/4} = \varrho^{1/4} e^{\frac{i\pi}{4}} \quad (4.29)$$

also: $\frac{1}{(x-a)^{1/4}} = \frac{1}{(a-x)^{1/4}} e^{-\frac{i\pi}{4}}$

Das heißt:

$$\frac{C}{2\sqrt{|p|}} \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_a^x |p(x')| dx' \right\} \xrightarrow[\text{Halbkreis}]{\text{oberer}} \frac{C e^{-\frac{i\pi}{4}}}{2\sqrt{p}} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' \right\} \quad (4.30)$$

$$\rightarrow C_2 = \frac{C}{2} e^{-\frac{i\pi}{4}} \quad (4.31)$$

Analog erhält man durch Umgehung auf einem unteren Halbkreis den anderen Term mit $C_1 = \frac{C}{2} e^{\frac{i\pi}{4}}$ ($\varphi = 0 \rightarrow \varphi = -\pi$)

Erklärung für „Verlust“ jeweils eines Terms:

Verfolgt man den Ausdruck für Bereich II, d.h.

$$\psi = \frac{C_1}{\sqrt{p}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' \right\} + \frac{C_2}{\sqrt{p}} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' \right\} \quad (4.32)$$

entlang des oberen Halbkreises von links nach rechts, stellt man fest, dass der erste Term bereits am Anfang des Weges rasch exponentiell klein gegenüber dem zweiten wird!

Das heißt:

- Weg über oberen Halbkreis rückwärts ist mit beliebigem C_1 verträglich

analog:

- Weg über unteren Halbkreis rückwärts ist mit beliebigem C_2 verträglich

→ Vernachlässigung des jeweiligen Terms im Rahmen der WKB-Näherung!

→ Man braucht beide Wege, um C_1 und C_2 zu bestimmen!

Erläuterung:

$$p(x) = \sqrt{2m|F_0|(a-x)}, \quad a-x = -\varrho e^{i\varphi}, \quad \varphi = \pi - \epsilon \quad (4.33)$$

$$= \varrho e^{-i\epsilon} \quad (4.34)$$

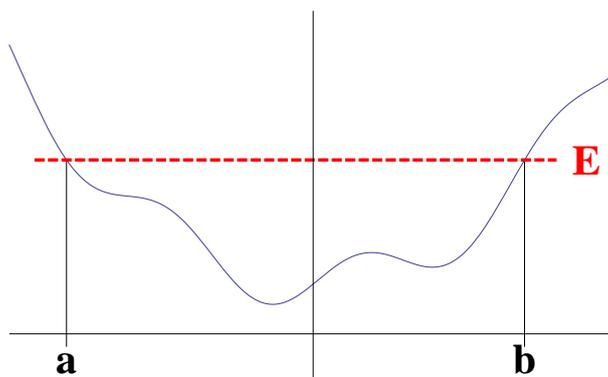
$$\rightarrow \sqrt{a-x} = \varrho^{1/2} e^{-i\frac{\epsilon}{2}} \quad (4.35)$$

$$\int_a^x \sqrt{a-x'} dx' = \int_0^\varrho (\varrho')^{1/2} e^{i(\pi-\frac{3}{2}\epsilon)} d\varrho' = \frac{2}{3} \varrho^{3/2} \left(-\cos \frac{3}{2}\epsilon + i \sin \frac{3}{2}\epsilon \right) \quad (4.36)$$

Übertragungsvorschrift 1 (Ü1):

$$\underbrace{\frac{C}{2\sqrt{|p|}} \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \int_a^x |p(x')| dx' \right\}}_{V(x) > E} \Rightarrow \underbrace{\frac{C}{\sqrt{|p|}} \cos \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' - \frac{\pi}{4} \right\}}_{V(x) < E} \quad (4.37)$$

4.1.2 Energieniveaus eines Potentialtopfs



$$\underline{x < a}: \quad \psi = \frac{C}{2\sqrt{|p|}} \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \left| \int_a^x p(x') dx' \right| \right\} \quad (4.38)$$

$$\xrightarrow{\ddot{U}_1} \underline{a < x < b}: \quad \psi = \frac{C}{\sqrt{p}} \cos \left\{ \left| \frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' \right| - \frac{\pi}{4} \right\} \quad (4.39)$$

andererseits:

$$\underline{x > b}: \quad \psi = \frac{C'}{2\sqrt{|p|}} \exp \left\{ -\frac{1}{\hbar} \left| \int_b^x p(x') dx' \right| \right\} \quad (4.40)$$

$$\xrightarrow{\ddot{U}_1} \underline{a < x < b}: \quad \psi = \frac{C'}{\sqrt{p}} \cos \left\{ \left| \frac{1}{\hbar} \int_x^b p(x') dx' \right| - \frac{\pi}{4} \right\} \quad (4.41)$$

Gleichheit beider Ausdrücke für $\psi(a < x < b)$ gilt dann und nur dann, wenn:

$$\frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x') dx' = \frac{\pi}{2} + n\pi; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.42)$$

Beweis:

nennen $\frac{1}{\hbar} \int_a^b p(x) dx - \frac{\pi}{2} = \alpha$; $\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' - \frac{\pi}{4} = u$

Also Bedingung:

$$C \cos u = C' \cos(\alpha - u) = C' \cos \alpha \cos u + C' \sin \alpha \sin u \quad (4.43)$$

daraus folgt:

$$\underbrace{\sin \alpha}_{\alpha=n\pi} = 0 \quad \& \quad C = C' \cos \alpha, \text{ w.z.b.w.} \quad (4.44)$$

Also:

$$\frac{1}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m[E - V(x)]} dx = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi \quad (4.45)$$

Daraus folgen die Energieniveaus: $E = E_n$

Umformulierung:

$$\int_a^b p(x) dx = \frac{1}{2} \oint p_x dx, \quad \text{Integral über volle Periode der klassischen Bewegung, } p_x = \pm p \quad (4.46)$$

$$\rightarrow \oint p_x dx = (n + \frac{1}{2})h, \quad \text{vgl. Phasenintegralquantisierung (Bohr/Sommerfeld!)} \quad (4.47)$$

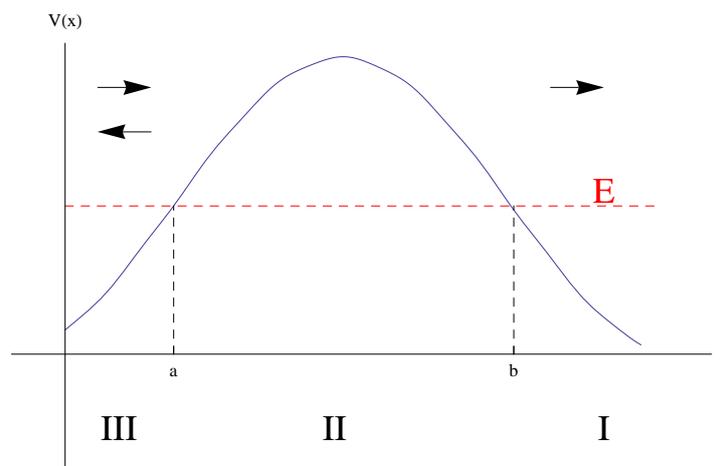
Bemerkung:

$$\int_a^b \frac{p}{\hbar} dx = \int_a^b \frac{dx}{\lambda} = 2\pi \int_a^b \frac{dx}{\lambda}, \quad \rightarrow n: \text{Zahl der Knoten} \quad (4.48)$$

1

- Voraussetzung für die WKB-Näherung: $n \gg 1$, $(\lambda \ll b - a)$
- Beibehaltung von $n + \frac{1}{2}$ trotzdem gerechtfertigt, Korrekturterm $\ll 1$ (herrührend von σ_2)

4.1.3 Tunneleffekt



$$x > b: \quad \frac{C}{\sqrt{p}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_b^x p(x') dx' + \frac{i\pi}{4} \right\} \quad (4.49)$$

(* $e^{-i\omega t}$) nach rechts fortschreitende Welle!

Umgebung von b: $E - V(x) \approx F_0(x - b)$, $F_0 > 0$

$$p = \sqrt{2mF_0(x - b)}$$

$$x - b = \rho e^{i\varphi}, \quad 0 \leq \varphi \leq \pi$$

Umgehung der Stelle $x = b$ auf einem oberen Halbkreis in der komplexen x -Ebene

$$\rightarrow \psi = \frac{C}{(2mF_0)^{1/4}} \frac{1}{(x - b)^{1/4}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_b^x \sqrt{2mF_0(x' - b)} dx' + \frac{i\pi}{4} \right\} \quad (4.50)$$

Nach der Umgehung:

$$\rightarrow \psi = \frac{C}{(2mF_0)^{1/4}} \frac{1}{(b-x)^{1/4} e^{i\pi/4}} \exp \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_x^b \sqrt{2mF_0(b-x')} dx' + \frac{i\pi}{4} \right\} \quad (4.51)$$

Bemerkung:

Umgehung auf unterem Halbkreis liefert nichts zusätzliches! (ist ungeeignet zur Herleitung von Übertragungsvorschrift 2 (Ü2))

Also:

Übertragungsvorschrift 2 (Ü2)

$$\underbrace{\frac{C}{\sqrt{p}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_b^x p(x') dx' + \frac{i\pi}{4} \right\}}_{x > b \text{ (Bereich III)}} \Rightarrow \underbrace{\frac{C}{\sqrt{|p|}} \exp \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_x^b |p(x')| dx' \right\}}_{x < b \text{ (Bereich II)}} \quad (4.52)$$

also folgt für die einzelnen Bereiche:

Bereich III:

$$\psi = \frac{C}{\sqrt{p}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_b^x p(x') dx' + \frac{i\pi}{4} \right\} \quad (4.53)$$

Bereich II:

$$\psi = \frac{C}{\sqrt{|p|}} \exp \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_x^b |p(x')| dx' \right\} = \frac{C}{\sqrt{|p|}} \exp \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_a^b |p(x')| dx' - \frac{1}{\hbar} \int_a^x |p(x')| dx' \right\} \quad (4.54)$$

Durch Übertragungsvorschrift I folgt:

Bereich I:

$$\psi = \frac{2C}{\sqrt{|p|}} \exp \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_a^b |p(x')| dx' \right\} \cos \left\{ \frac{1}{\hbar} \left| \int_a^x p(x') dx' \right| - \frac{\pi}{4} \right\}, \quad \left| \int_a^x p(x') dx' \right| = - \int_a^x p(x') dx' \quad (4.55)$$

$$= \frac{C}{\sqrt{p}} \exp \left\{ \frac{1}{\hbar} \int_a^b |p(x')| dx' \right\} \left[\underbrace{\exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' - \frac{i\pi}{4} \right\}}_{\text{reflektierte Welle (nach links laufend)}} + \underbrace{\exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_a^x p(x') dx' + \frac{i\pi}{4} \right\}}_{\text{einfallende Welle (nach rechts laufend)}} \right] \quad (4.56)$$

Der Reflektionskoeffizient in WKB - Näherung gleich 1, da beide Wellen den gleichen Vorfaktor haben.

Nebenbemerkung: Stromdichte eines WKB-Ausdrucks:

$$\psi = \frac{C}{\sqrt{p(x)}} \exp \left\{ \pm \frac{\mathbf{i}}{\hbar} \int^x p(x') dx' \right\} \quad (4.57)$$

$$j_x = \frac{\hbar}{2im} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) = \pm \frac{C^* C}{m} \quad \left(= \psi^* \psi \cdot v_x; v_x = \pm \frac{p}{m} \right) \quad (4.58)$$

Transmissionskoeffizient: Teilen Betragsquadrat der durchgelassenen Welle durch Betragsquadrat der einfallenden Welle:

$$T = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_a^b |p(x')| dx' \right\} \quad \rightarrow \quad T = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m[V(x) - E]} dx \right\} \quad (4.59)$$

Unter der Voraussetzung der WKB-Näherung folgt $T \ll 1$.

4.1.4 Zum klassischen Grenzfall

Schrödingergleichung:

$$\mathbf{i}\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right) \psi \quad (4.60)$$

Setzen:

$$\psi = A(\vec{x}, t) e^{\frac{\mathbf{i}}{\hbar} W(\vec{x}, t)} \quad (4.61)$$

$$\rightarrow \quad \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\mathbf{i}}{\hbar} \frac{\partial W}{\partial t} A \right) e^{\frac{\mathbf{i}}{\hbar} W(\vec{x}, t)} \quad (4.62)$$

$$(4.63)$$

Unter Benutzung der Regel

$$\operatorname{div}(f\vec{a}) = f \operatorname{div}\vec{a} + (\operatorname{grad} f) \cdot \vec{a} \quad (4.64)$$

erhalten wir

$$\Delta \psi = \operatorname{div} \operatorname{grad} \psi = \operatorname{div} \left[\left(\operatorname{grad} A + \frac{\mathbf{i}}{\hbar} (\operatorname{grad} W) A \right) e^{\frac{\mathbf{i}}{\hbar} W} \right] \quad (4.65)$$

$$= \left[\Delta A + \frac{\mathbf{i}}{\hbar} A \Delta W + \frac{\mathbf{i}}{\hbar} \operatorname{grad} W \cdot \operatorname{grad} A + \frac{\mathbf{i}}{\hbar} \operatorname{grad} W \left(\operatorname{grad} A + \frac{\mathbf{i}}{\hbar} A \operatorname{grad} W \right) \right] e^{\frac{\mathbf{i}}{\hbar} W} \quad (4.66)$$

$$= \left[\Delta A + \frac{\mathbf{i}}{\hbar} A \Delta W + \frac{\mathbf{i}}{\hbar} \operatorname{grad} W \cdot \operatorname{grad} A - \frac{A}{\hbar^2} (\operatorname{grad} W)^2 \right] e^{\frac{\mathbf{i}}{\hbar} W} \quad (4.67)$$

Einsetzen in Schrödingergleichung, durch $e^{\frac{\mathbf{i}}{\hbar} W}$ kürzen, zerlegen in Real- und Imaginärteil [wobei Realteil noch mit $\frac{1}{A}$ bzw. Imaginärteil mit $\frac{m}{\hbar}$ multipliziert wird].

Realteil:

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{(\operatorname{grad} W)^2}{2m} + V = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta A}{A} \quad (4.68)$$

Imaginärteil:

$$m \frac{\partial A}{\partial t} + (\operatorname{grad} A) \cdot (\operatorname{grad} W) + \frac{A}{2} \Delta W = 0 \quad (4.69)$$

- Diese beiden Gleichungen sind äquivalent zur Schrödingergleichung (in Strenge)
- Umformung von Gleichung Gleichung 4.69: Multiplizieren mit $2A$:

$$m \frac{\partial(A^2)}{\partial t} + \operatorname{div}(A^2 \operatorname{grad} W) = 0 \quad (4.70)$$

$$\text{wobei} \quad \operatorname{div}(A^2 \operatorname{grad} W) = A^2 \Delta W + 2A \operatorname{grad} A \cdot \operatorname{grad} W \quad (4.71)$$

Nun ist $A^2 = \psi^* \psi$ (Wahrscheinlichkeitsdichte) und $\frac{A^2 \operatorname{grad} W}{m} = \vec{j}_W$

Wahrscheinlichkeitsstromdichte:

$$\vec{j}_W = \frac{\hbar}{2im} (\psi^* \operatorname{grad} \psi - \psi \operatorname{grad} \psi^*) \quad (4.72)$$

$$= \frac{\hbar}{2im} \left[A \operatorname{grad} A + \frac{i}{\hbar} A^2 \operatorname{grad} W - A \operatorname{grad} A + \frac{i}{\hbar} A^2 \operatorname{grad} W \right] = \frac{1}{m} A^2 \operatorname{grad} W \quad (4.73)$$

Deshalb ist Gleichung 4.69 die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial \psi^* \psi}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}_W = 0 \quad (4.74)$$

Klassischer Grenzfall: Vernachlässigen den Term $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Delta A}{A}$ in Gleichung 4.68:

$$\underbrace{\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{(\operatorname{grad} W)^2}{2m}}_{\text{Hamilton-Jacobi-Gleichung}} + V = 0 \quad (4.75)$$

Allgemein:

$$\frac{\partial W}{\partial t} + H(q_k, \underbrace{\frac{\partial W}{\partial q_k}}_{p_k}, t) = 0 \quad W: \text{Wirkungsfunktion} \quad (4.76)$$

hydrodynamische Interpretation: Im klassischen Grenzfall beschreibt ψ eine strömende Flüssigkeit von klassischen Teilchen der Masse m , die ohne gegenseitige Wechselwirkung dem Potential $V(x)$ unterworfen sind (auch als statistisches Gemisch interpretierbar). Dichte und Stromdichte dieser Flüssigkeit sind zu jedem Zeitpunkt proportional zur Wahrscheinlichkeitsdichte im Zustand $\psi^* \psi$ und zur Wahrscheinlichkeitsstromdichte \vec{j}_W des Quantenteilchens in diesem Raum-Zeit-Punkt. (einheitlicher Proportionalitätsfaktor!)

Beweis:

1. Kontinuitätsgleichung erfüllt.
2. Geschwindigkeitsfeld:

$$\vec{j}_W = \psi \psi^* \quad \rightarrow \quad \vec{v} = \frac{\vec{j}_W}{\psi^* \psi} = \frac{\operatorname{grad} W}{m} \quad (4.77)$$

Einsetzen in Gleichung 4.75:

$$\rightarrow \quad \frac{\partial W}{\partial t} + \frac{m}{2} \vec{v}^2 + \operatorname{grad} V = 0 \quad | \operatorname{grad} \quad (4.78)$$

$$\rightarrow \quad \left[\frac{\partial}{\partial t} + (\vec{v} \operatorname{grad}) \right] m \vec{v} + \operatorname{grad} V = 0 \quad \text{mit} \quad \operatorname{grad}(\vec{v}^2) = 2(\vec{v} \operatorname{grad}) \vec{v} \quad (4.79)$$

Schrödingergleichung $\Leftrightarrow (a), (b)$, $(\psi = Ae^{\frac{i}{\hbar}W})$

$$(b) \frac{\partial}{\partial t}(\psi^* \psi) + \operatorname{div} \vec{j}_W = 0 \psi^* \psi = A^2, \quad \vec{j}_w = A^2 \frac{\operatorname{grad} W}{m} \quad (4.80)$$

$$(a) \xrightarrow{\hbar=0} \frac{\partial W}{\partial t} + \frac{(\operatorname{grad} W)^2}{2m} + V = 0 \quad (4.81)$$

Hydrodynamische Interpretation:

Beweis:

1. Kontinuitätsgleichung erfüllt \checkmark
2. Geschwindigkeitsfeld

$$\vec{v} = \frac{\vec{j}_W}{\psi^* \psi} = \frac{\operatorname{grad} W}{m} \quad (4.82)$$

$$\xrightarrow{\text{Gleichung 4.81}} \frac{\partial W}{\partial t} + \frac{m\vec{v}^2}{2} + V = 0 \quad (4.83)$$

$$\underbrace{\left[\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \operatorname{grad} \right]}_{\frac{d}{dt}} m\vec{v} + \operatorname{grad} V = 0 \quad (4.84)$$

$$\rightarrow m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\operatorname{grad} V \quad (4.85)$$

Newtonsche Bewegungsgleichung der klassischen Mechanik!

(Eulersche Gleichung: $-\frac{1}{m} \operatorname{grad}$: spezifische Kraft $(= \frac{\text{Kraftdichte}}{\text{Massendichte}})$)

Bemerkung:

1. Bei Vorhandensein eines Vektorpotentials \vec{A} gilt:

$$\vec{v} = \frac{1}{m} (\operatorname{grad} W - q\vec{A}) \quad (4.86)$$

2. **Stationäre** Lösung der Schrödingergleichung:

$$\psi(\vec{x}, t) = \varphi(\vec{x}) e^{-i\omega t}, \quad (E = \hbar\omega) \quad (4.87)$$

$$\rightarrow \psi(\vec{x}, t) = A(\vec{x}) e^{\frac{i}{\hbar}[S(\vec{x}) - Et]} \quad (4.88)$$

Also $W(\vec{x}, t) = S(\vec{x}) - Et$

$\xrightarrow[\text{Grenzfall}]{\text{klassischer}}$ zeitfreie Hamilton-Jacobi-Gleichung:

$$\frac{(\operatorname{grad} S)^2}{2m} + V = E \quad (4.89)$$

im hydrodynamischen Bild: stationäre Strömung

$$(b): \quad \operatorname{div} \left(\frac{A^2 \operatorname{grad} S}{m} \right) = 0, \quad \operatorname{grad} W = \operatorname{grad} S = m\vec{v} \quad (4.90)$$

Eindimensionaler Fall:

$$\frac{d}{dx} (A^2 p) = 0 \quad \rightarrow \quad A = \frac{C}{\sqrt{p}} \quad (4.91)$$

$$\left(\text{grad } \mathcal{S} = p_x \vec{e}_x = \pm p \vec{e}_x, \quad p = \sqrt{2m [E - V(x)]} \right) \quad (4.92)$$

$$\rightarrow \psi = \frac{C}{\sqrt{p}} e^{\frac{i}{\hbar} \mathcal{S}} e^{-i\omega t} \quad (4.93)$$

$$\mathcal{S}'^2 = 2m [E - V(x)] \quad \rightarrow \quad \mathcal{S} = \pm \int^x p(x') dx' \quad (4.94)$$

Also: WKB-Näherung! $\mathcal{S} = \sigma_0$, $A = e^{\sigma_1}$

Voraussetzung: $E > V(x)$

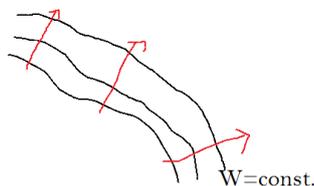
Bemerkung: Die WKB-Näherung geht über den klassischen Grenzfall hinaus, wenn man Sie auch auf Bereiche mit $E < V(x)$ anwendet!

Optische Interpretation im stationären Fall:

betrachten Flächen konstanter Phase:

$$W = \mathcal{S}(\vec{x}) - Et = \text{const.}, \quad \left(\text{eigentlich: } \frac{W}{\hbar} = \text{Phase} \right) \quad (4.95)$$

(„Wellenflächen“)



$$\vec{v} = \frac{\text{grad } W}{m} \quad \text{Teilchenbahnen (Lichtstrahlen)} \perp \text{Flächen } W = \text{const} \quad (\text{Wellenflächen}) \quad (4.96)$$

Phasengeschwindigkeit:

$$0 = dW = \text{grad } \mathcal{S} d\vec{x} - E dt \quad (4.97)$$

setzen: $d\vec{x} \perp W = \text{const.}$

$$\rightarrow \left| \frac{d\vec{x}}{dt} \right| = v_{\text{ph}} = \frac{E}{|\text{grad } \mathcal{S}|} = \frac{E}{\sqrt{2m [E - V(\vec{x})]}} \quad (4.98)$$

$$\lambda = \frac{\hbar}{p} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m [E - V(x)]}}, \quad \text{d.h. } v_{\text{ph}} = \lambda \omega \quad (4.99)$$

λ langsam ortsabhängig (\leftrightarrow veränderliche Brechzahl $\lambda \propto \frac{1}{n}$)

Voraussetzung: $\lambda \ll L$

Gleichung: (a) im stationären Fall:

$$(\text{grad } \mathcal{S})^2 = 2m[E - V(x)] + \hbar^2 \frac{\Delta A}{A} \quad (4.100)$$

$$= \frac{\hbar^2}{\lambda^2} \left(1 + \frac{\lambda^2 \Delta A}{A} \right) \quad (4.101)$$

Voraussetzung:

$$\lambda^2 \frac{\Delta A}{A} \ll 1 \quad (4.102)$$

$$\rightarrow (\text{grad } \mathcal{S})^2 = \frac{\hbar^2}{\lambda^2} \quad (\text{entspricht Eikonal-Gleichung}) \quad (4.103)$$

Bemerkung:

1. Bei Vorliegen eines Vektorpotentials gilt nicht $\vec{v} \propto \text{grad } \mathcal{S}$
Die geometrisch-optische Interpretation kann dennoch aufrechterhalten werden (anisotropes Medium!)
2. Verallgemeinerung auf Mehrteilchenquantenmechanik \rightarrow Wellenausbreitung im Konfigurationsraum

4.2 Zeitunabhängige Störungsrechnung

- Näherungsverfahren zur Lösung der zeitfreien Schrödingergleichung:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (4.104)$$

(oft auch als Schrödingersche Störungstheorie bezeichnet.)

- anwendbar, für: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$
 - \hat{H}_0 : „ungestörter Hamiltonoperator“ (Eigenwertproblem sei gelöst)
 - \hat{H}_1 : (kleine) Störung
- setzen $\hat{H}_1 = \lambda \hat{W}$
 - \hat{W} : selbstadjungierter Operator
 - λ : reeller Parameter („Störparameter“, klein) $\lambda \rightarrow 0$ heißt „abschalten“ der Störung

Eigenwertproblem von \hat{H}_0 :

$$\hat{H}_0|E_i^0 \alpha\rangle = E_i^0|E_i^0 \alpha\rangle \quad (4.105)$$

mit Eigenwerten $E_1^0, E_2^0, E_3^0, \dots$

Eigenvektoren: $|E_i^0 \alpha\rangle$ (Quantenzahl α falls Entartung)

$\{|E_i^0 \alpha\rangle\}$ bilden ein vollständiges Orthonormalsystem.

Sei E_a^0 ein EW von \hat{H}_0

Gesucht: Der (oder die) Eigenwert(e) von \hat{H} der (oder die) für $\lambda \rightarrow 0$ gegen E_a^0 strebt (oder streben)

+ zugehörige Eigenvektoren von \hat{H} .

[Der Einfachheit halber nehmen wir an, dass das Spektrum von \hat{H}_0 vollständig diskret ist. Die Ergebnisse sind leicht auf den Fall des Vorhandenseins kontinuierlicher Anteile des Spektrums verallgemeinerbar; E_a^0 soll jedoch auf jeden Fall zum diskreten Spektrum gehören.]

4.2.1 Störung eines nichtentarteten Niveaus

E_a^0 sei nicht entartet, gesucht: EW E von \hat{H} , der für $\lambda \rightarrow 0$ gegen E_a^0 geht, sowie die zugehörigen Eigenvektoren.

Nennen $|E_a^0\rangle = |0\rangle$

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \tag{4.106}$$

$$\langle 0|0\rangle = 1 \tag{4.107}$$

$|\psi\rangle$ ist nur bis auf multiplikative Konstante festgelegt. Wir legen diese Konstante fest durch die Bedingung:

$$\langle 0|\psi\rangle = 1 \tag{4.108}$$

Bemerkung: Für $\lambda \rightarrow 0$: $|\psi\rangle \rightarrow |0\rangle$

Jetzt: Potenzreihenentwicklung:

$$E = E_a^0 + \lambda\epsilon_1 + \lambda^2\epsilon_2 + \dots + \lambda^n\epsilon_n + \dots \tag{4.109}$$

$$|\psi\rangle = |0\rangle + \lambda|1\rangle + \lambda^2|2\rangle + \dots + \lambda^n|n\rangle + \dots \tag{4.110}$$

Nullte Näherung: $|\psi\rangle = |0\rangle$, $E = E_a^0$

Erste Näherung: $|\psi\rangle = |0\rangle + \lambda|1\rangle$, $E = E_a^0 + \lambda\epsilon_1$

usw.

Einsetzen in Gleichung 4.106 und Koeffizientenvergleich der λ -Potenzen:

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{W})(|0\rangle + \lambda|1\rangle + \dots) = (E_a^0 + \lambda\epsilon_1 + \dots)(|0\rangle + \lambda|1\rangle + \dots) \tag{4.111}$$

Für die einzelnen Koeffizienten ergibt sich:

$$\lambda^0: \quad (\hat{H}_0 - E_a^0)|0\rangle = |0_V\rangle$$

$$\lambda^1: \quad (\hat{H}_0 - E_a^0)|1\rangle + (\hat{W} - \epsilon_1)|0\rangle = |0_V\rangle$$

$$\lambda^2: \quad (\hat{H}_0 - E_a^0)|2\rangle + (\hat{W} - \epsilon_1)|1\rangle - \epsilon_2|0\rangle = |0_V\rangle$$

⋮

$$\lambda^n: \quad (\hat{H}_0 - E_a^0)|n\rangle + (\hat{W} - \epsilon_1)|n-1\rangle - \epsilon_2|n-2\rangle - \dots - \epsilon_n|0\rangle = |0_V\rangle$$

⋮

Aus Gleichung 4.108 folgt:

$$\langle 0|1\rangle = \langle 0|2\rangle = \dots = \langle 0|n\rangle = \dots = 0 \quad (4.112)$$

Bemerkung: $\langle \psi|\psi\rangle = 1 + \mathcal{O}(\lambda^2)$

$\lambda^0 \rightarrow$ Energie und EV in nullter Näherung (sei gelöst!) ($E_a^0, |0\rangle$)

$\lambda^1 \rightarrow$ Korrekturen in erster Näherung ($\varepsilon_1, |1\rangle$)

\vdots

$\lambda^n \rightarrow$ Korrekturen in n -ter Näherung ($\varepsilon_n, |n\rangle$)

\vdots

Multiplikation der λ^n -Gleichung von links mit $\langle 0| \xrightarrow{4.111} \varepsilon_n = \langle 0|\hat{W}|n-1\rangle$
 mit ($i \neq a$) $\langle E_{i,\alpha}^0| \rightarrow$

$$\langle E_{i,\alpha}^0|n\rangle = \frac{1}{E_a^0 - E_i^0} \left[\langle E_{i,\alpha}^0|\hat{W} - \varepsilon_1|n-1\rangle - \varepsilon_2 \langle E_{i,\alpha}^0|n-2\rangle - \dots - \varepsilon_{n-1} \langle E_{i,\alpha}^0|1\rangle \right] \quad (4.113)$$

Wegen $\langle 0|n\rangle = 0$ ist damit $|n\rangle$ vollständig bestimmt (Entwicklung nach $\{|E_{i,\alpha}^0\rangle\}$):

$$|n\rangle = \sum_{i,\alpha} |E_{i,\alpha}^0\rangle \langle E_{i,\alpha}^0|n\rangle = \sum'_{i,\alpha} \frac{|E_{i,\alpha}^0\rangle \langle E_{i,\alpha}^0|}{E_a^0 - E_i^0} \left[(\hat{W} - \varepsilon_1)|n-1\rangle - \varepsilon_2|n-2\rangle - \dots - \varepsilon_{n-1}|1\rangle \right] \quad (4.114)$$

Der Strich am Summenzeichen bedeutet: Summation über alle $i \neq a$.

Erste Näherung: $\varepsilon_1 = \langle 0|\hat{W}|0\rangle$

\rightarrow Energie in erster Näherung:

$$E = E_a^0 + \lambda\varepsilon_1 + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (4.115)$$

$$= \langle 0|\hat{H}_0 + \lambda\hat{W}|0\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (4.116)$$

$$E = \langle 0|\hat{H}|0\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (4.117)$$

Bemerkung: Diese Formel hatten wir schon einmal verwendet (Kapitel 1.5)!

$$|1\rangle = \sum'_{i,\alpha} \frac{|E_{i,\alpha}^0\rangle \langle E_{i,\alpha}^0|\hat{W}|0\rangle}{E_a^0 - E_i^0} \quad \rightarrow \quad |\psi\rangle = |E_a^0\rangle + \sum'_{i,\alpha} \frac{|E_{i,\alpha}^0\rangle \langle E_{i,\alpha}^0|\hat{H}_1|E_a^0\rangle}{E_a^0 - E_i^0} + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (4.118)$$

\sum' bedeutet: gegebenenfalls Integration über kontinuierlichen Anteil des Spektrums!

Bemerkung: Man sieht: $|\psi\rangle$ -Störung klein, falls

$$|\langle E_{i,\alpha}^0|\hat{H}_1|E_a^0\rangle| \ll |E_a^0 - E_i^0| \quad (\forall i \neq a) \quad (4.119)$$

problematisch: direkt benachbarte Niveaus! (\rightarrow Kap. 4.2.3)

Energie in zweiter Näherung: $\varepsilon_2 = \langle 0|\hat{W}|1\rangle$:

$$E = E_a^0 + \lambda\varepsilon_1 + \lambda^2\varepsilon_2 + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (4.120)$$

$$E = E_a^0 + \langle E_a^0|\hat{H}_1|E_a^0\rangle + \sum'_{i,\alpha} \frac{|\langle E_{i,\alpha}^0|\hat{H}_1|E_a^0\rangle|^2}{E_a^0 - E_i^0} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (4.121)$$

Bemerkung: Falls E_a^0 die Grundzustandsenergie ist: Korrektur 2. Ordnung ist negativ ($E_a^0 - E_i^0 < 0 \forall i \neq a$)

4.2.2 Störung eines entarteten Niveaus

Sei E_a^0 g -fach entartet.

$$\hat{H}_0|E_a\alpha\rangle = E_a^0|E_a^0\alpha\rangle \quad \alpha = 1, 2, \dots, g \quad (4.122)$$

Die $|E_a\alpha\rangle$ können linear kombiniert werden:

$$|0\rangle = \sum_{\alpha=1}^g C_\alpha|E_a^0\alpha\rangle, \quad \hat{H}_0|0\rangle = E_a^0|0\rangle \quad (4.123)$$

Jetzt:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad \hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{W} \quad (4.124)$$

$$|\psi\rangle = |0\rangle + \lambda|1\rangle + \dots, \quad E = E_a^0 + \lambda\varepsilon_1 + \dots \quad (4.125)$$

Nun stellen wir wie früher fest:

$$\lambda^0: \quad (\hat{H}_0 - E_a^0)|0\rangle = |0_V\rangle$$

$$\lambda^1: \quad (\hat{H}_0 - E_a^0)|1\rangle + (\hat{W} - \varepsilon_1)|0\rangle = |0_V\rangle$$

Multiplizieren der λ^1 -Gleichung mit $\langle E_a^0\alpha|$, wobei $\alpha = 1, 2, \dots, g$

$$\langle E_a^0\alpha|(\hat{W} - \varepsilon_1)|0\rangle = 0 \quad (4.126)$$

Mit

$$|0\rangle = \sum_{\alpha'=1}^g C_{\alpha'}|E_a^0\alpha'\rangle \quad (4.127)$$

folgt:

$$\sum_{\alpha'=1}^g \left[\langle E_a^0\alpha|\hat{W}|E_a^0\alpha'\rangle - \varepsilon_1\delta_{\alpha\alpha'} \right] C_{\alpha'} = 0 \quad (4.128)$$

Das ist ein homogenes lineares Gleichungssystem (g Gleichungen) für die g Größen $C_{\alpha'}$. Nicht-triviale Lösungen nur, falls

$$\underbrace{\det M_{\alpha\alpha'} = 0}_{\text{Säkulargleichung}} \quad \text{mit} \quad M_{\alpha\alpha'} = \langle E_a^0\alpha|\hat{W}|E_a^0\alpha'\rangle - \varepsilon_1\delta_{\alpha\alpha'} \quad (4.129)$$

Das ist eine Gleichung g -ten Grades für $\varepsilon_1 \rightarrow g$ Lösungen ε_1^β ; $\beta = 1, \dots, g$
(Zum Namen der Gleichung: saeculum = lat. für Jahrhundert; Bez. aus Himmelsmechanik)

Bemerkung:

1. Für $g = 1$ (keine Entartung) folgt unsere frühere Formel $\varepsilon_1 = \langle E_a^0 | \hat{W} | E_a^0 \rangle$
2. Für jedes $\varepsilon_1^{(\beta)}$ gibt es dann Lösungen $C_{\alpha'}^{(\beta)}$ von Gleichung 4.128:

$$|0(\beta)\rangle = \sum_{\alpha=1}^g C_{\alpha}^{(\beta)} |E_a^0 \alpha\rangle \quad (4.130)$$

(homogenes Gleichungssystem \rightarrow multiplikative Konstante frei \rightarrow normierbar)

D.h.: Im ersten Schritt der Störungsrechnung werden die EV der nullten Ordnung (Linearkombination!) festgelegt. (Das sind solche Linearkombinationen, die sich bei „Einschalten“ der Störung nur wenig ändern!) „richtige Linearkombinationen“

- 3) Falls alle $\varepsilon_1^{(\beta)}$ voneinander verschieden sind (keine mehrfachen Wurzeln), wird die Entartung vollständig aufgehoben:

$$E^{(\beta)} = E_a^0 + \lambda \varepsilon_1^{(\beta)} + \mathcal{O}(\lambda^2) \quad (4.131)$$

$$\lambda \rightarrow 0 : E^{(\beta)} \rightarrow E_a^0, \quad \forall \beta \quad (4.132)$$

$$|\psi\rangle \rightarrow |0(\beta)\rangle \quad (4.133)$$

Somit:

- Entartung nur teilweise oder gar nicht aufgehoben
- abhängig von Symmetrieeigenschaften von \hat{W} !

4.2.3 Störung dicht benachbarter Niveaus

Kap. 4.2.1:

$$E = E_a^0 + \langle E_a^0 | \hat{H}_1 | E_a^0 \rangle + \sum_{i,\alpha} \frac{|\langle E_a^0 \alpha | \hat{H}_1 | E_a^0 \rangle|^2}{E_a^0 - E_i^0} + \mathcal{O}(\lambda^3) \quad (4.134)$$

- Störanteil 1. Ordnung wird nur durch $|E_a^0\rangle$ bestimmt
- Störanteil 2. Ordnung wird auch durch andere Zustände $|E_i^0 \alpha\rangle$ bestimmt (additive Überlagerung!)

Betrachten den Einfluss **eines** anderen Zustandes $|E_b^0\rangle$. Falls:

$$\underline{E_b^0 \approx E_a^0} \quad (4.135)$$

kann das Verfahren von Kap. 4.2.1. versagen (Störanteil 2. Ordnung wird eventuell sehr groß).

Deshalb:

$$\underline{\text{Näherungsansatz: } |\psi\rangle = c_a |E_a^0\rangle + c_b |E_b^0\rangle} \quad (4.136)$$

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1) \quad \text{Multiplikation von links mit } \langle E_{a/b}^0 | \quad (4.137)$$

$$\rightarrow (H_{aa} - E)c_a + H_{ab}c_b = 0, \quad \langle E_a^0 | E_b^0 \rangle = 0 \quad (4.138)$$

$$H_{ba}c_a + (H_{bb} - E)c_b = 0, \quad H_{ab} = \langle E_a^0 | \hat{H} | E_b^0 \rangle, \quad \text{usw.} \quad (4.139)$$

Bemerkung:

$$H_{aa} = E_a^0 + H_{1aa}, \quad H_{bb} = E_b^0 + H_{1bb}, \quad H_{ab} = H_{1ab} = H_{ba}^* \quad (4.140)$$

$$\rightarrow \text{Säkulargleichung: } \begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} \\ H_{ba} & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (4.141)$$

$$\rightarrow E^2 - (H_{aa} + H_{bb})E + H_{aa}H_{bb} - |H_{ab}|^2 = 0 \quad (4.142)$$

$$\rightarrow E_{\pm} = \frac{1}{2}(H_{aa} + H_{bb}) \pm \sqrt{\left(\frac{H_{aa} - H_{bb}}{2}\right)^2 + |H_{ab}|^2} \quad (4.143)$$

Mit Gleichung 4.138 und Gleichung 4.139 folgen dann $c_a^{\pm}, c_b^{\pm} \rightarrow |\psi_{\pm}\rangle$

Zwei interessante Grenzfälle:

•

$$|E_a^0 - E_b^0| \ll |\langle E_i^0 | \hat{H}_1 | E_j^0 \rangle|, \quad i, j = a, b \quad (4.144)$$

\rightarrow Ergebnisse wie in Kap. 4.2.2. (entartete Störungsrechnung): „**Quasientartung**“

•

$$|E_a^0 - E_b^0| \gg |\langle E_i^0 | \hat{H}_1 | E_j^0 \rangle|, \quad i, j = a, b \quad (4.145)$$

$$\rightarrow |H_{aa} - H_{bb}| \approx |E_a^0 - E_b^0| \gg |H_{ab}| \quad (4.146)$$

$$\xrightarrow{\text{o.B.d.A.}} E_+ \approx (H_{aa}), \quad E_- \approx H_{bb}; \quad (4.147)$$

$$\text{genauer: } E_{\pm} \approx \frac{1}{2}(H_{aa} + H_{bb}) + \frac{1}{2}(H_{aa} - H_{bb}) \left[1 + \frac{2|H_{ab}|^2}{(H_{aa} - H_{bb})^2} \right] \quad (4.148)$$

$$\approx H_{aa} + \frac{|H_{ab}|^2}{H_{aa} - H_{bb}} \quad (4.149)$$

$$\approx E_a^0 + \langle E_a^0 | \hat{H}_1 | E_a^0 \rangle + \frac{|\langle E_a^0 | \hat{H}_1 | E_b^0 \rangle|^2}{E_a^0 - E_b^0} \quad (4.150)$$

Dieses Ergebnis gilt für die **zweite Ordnung!**

Also Ergebnis wie in Kap. 4.2.1. (nicht entartete Störungsrechnung)

$E_- : a \leftrightarrow b$

4.3 Variationsmethode – Ritzsches Verfahren

- Verfahren zur Bestimmung des Grundzustands und der Grundzustandsenergie:

$$E_1 = \min_{\forall |\psi\rangle} \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (4.151)$$

$$\frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = E, \quad E_1 \leq E_2 \leq E_3 \dots \quad (4.152)$$

Beweis: Seien $|E_n\rangle$ die orthonormalen EV von \hat{H} , d.h. $\hat{H}|E_n\rangle = E_n|E_n\rangle$:

Entwickeln beliebig vektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H} : |\psi\rangle = \sum_n c_n |E_n\rangle \rightarrow \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_n |c_n|^2 E_n}{\sum_n |c_n|^2} \geq E_1$

Gleichheitszeichen genau dann, wenn $|\psi\rangle = c_1|E_1\rangle$ (bzw. bei Entartung; Linearkombination der zum EW E_1 gehörenden EV).

Ritzsches Verfahren: Lassen nicht alle Vektoren $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ zu, sondern nur einfache „Test-Vektoren“ (in Ortsdarstellung: Testfunktionen), die von einem oder mehreren reellen Parametern α abhängen: $|\psi(\alpha)\rangle$

$$\xrightarrow{\text{Gleichung 4.151}} \text{Näherungsformel: } E_1 \approx \min_{(\alpha)} \frac{\langle \psi(\alpha) | \hat{H} | \psi(\alpha) \rangle}{\langle \psi(\alpha) | \psi(\alpha) \rangle} \quad (4.153)$$

Bestimmung von α :

$$\frac{d}{d\alpha} \frac{\langle \psi(\alpha) | \hat{H} | \psi(\alpha) \rangle}{\langle \psi(\alpha) | \psi(\alpha) \rangle} = 0 \quad (\text{notwendige Bedingung}) \quad (4.154)$$

Bemerkung:

1. Bei Abhängigkeit von mehreren Parametern $\alpha_i : (i = 1, 2, \dots, N)$, d.h. $|\psi(\alpha_1, \dots, \alpha_N)\rangle$:

$$\frac{\partial}{\partial \alpha_i} \frac{\langle \psi(\alpha_1, \dots, \alpha_N) | \hat{H} | \psi(\alpha_1, \dots, \alpha_N) \rangle}{\langle \psi(\alpha_1, \dots, \alpha_N) | \psi(\alpha_1, \dots, \alpha_N) \rangle} = 0 \quad (4.155)$$

2. Falls mehrere Minima, nimmt man natürlich den kleinsten.
Grundsätzlich gilt: Der so bestimmte Näherungswert für E_1 stellt eine obere Schranke für die tatsächliche Grundzustandsenergie dar.
3. Die Güte des Verfahren hängt von einer geschickten Wahl der Testfunktionen ab. Hat man schon eine quantitative Vorstellung von der Wellenfunktion des Grundzustandes kommt man mit wenigen Parametern aus.
4. Im Prinzip kann man auch die nächsthöheren Energieniveaus + Zustände nach dieser Methode bestimmen (der Einfachheit halber E_1 als nicht entartet angenommen):

$$E_2 = \min_{(\forall |\psi\rangle \text{ und } \langle \psi | E_1 = 0)} \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}, \quad \text{usw.} \quad (4.156)$$

4.4 Der Grundzustand des Helium-Atoms

Helium-Atom oder allgemeiner: $(Z-2)$ -fach ionisiertes Atom der Kernladung Ze (Helium-Atom: $Z = 2$)

Betrachten Kern im Koordinatenursprung ruhend:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}}_1^2 + \hat{\mathbf{p}}_2^2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\hat{r}_1} + \frac{1}{\hat{r}_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\hat{r}_{12}}, \quad m.. \text{Elektronenmasse} \quad (4.157)$$

in Ortsdarstellung:

$$\hat{r}_1 = r_1 = |\vec{x}_1|, \quad r_2, r_{12} \text{ analog.} \quad (4.158)$$

- Anwendung der Störungsrechnung:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1; \quad \hat{H}_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\hat{r}_{12}} \quad (4.159)$$

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{01} + \hat{H}_{02}; \quad \hat{H}_{0i} = \frac{\hat{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\hat{r}_i} \quad (4.160)$$

Grundzustand von \hat{H}_0 :

$$\varphi_0(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{B^3}{\pi} e^{-B(r_1+r_2)} \quad (4.161)$$

$$\text{mit: } B = \frac{mZe^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2}; \quad E_0 = -\frac{mZ^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} \quad (4.162)$$

Bemerkung:

1. $B = \frac{Z}{r_0}$, r_0 : Bohrscher Atomradius für H-Atom
 $E_0 = 2Z^2 \cdot E_H$, E_H : Energie des H-Atoms im Grundzustand
2. Pauli-Prinzip $\rightarrow \psi_0 = \varphi_0(\vec{x}_1, \vec{x}_2)\chi_{0,0}(m_1, m_2)$ vgl. Kap. 1.5.

Energie in erster Näherung:

$$E = E_0 + \langle \psi_0 | \hat{H}_1 | \psi_0 \rangle \quad (4.163)$$

$$\langle \psi_0 | \hat{H}_1 | \psi_0 \rangle = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\varphi_0^2(\vec{x}_1, \vec{x}_2)}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} d^3x_1 d^3x_2 = \frac{5Z}{4} \frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2} = -\frac{5Z}{4} E_H \quad (4.164)$$

Daraus folgt:

$$\rightarrow \underline{E = (2Z^2 - \frac{5Z}{4})E_H} \quad (4.165)$$

In Zahlen: $E_H = -13.605 \text{ eV}$

Tab. 4.1: Vergleich von theoretischen und experimentellen Grundzustandsenergien

	Z	E_0	$E_0 + \langle \psi_0 \hat{H}_1 \psi_0 \rangle$	$E_{\text{exp.}}$	$E_{\text{var.}}$
He	2	-108.8	-74.8	-78.6	-77.5
Li ⁺	3	-244.9	-193.9	-197.1	-196.5
Be ⁺⁺	4	-435.4	-367.3	-370	-370

- Anwendung des Ritzschen Verfahrens

Testfunktion: Wie $\varphi_0(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$, aber B als freier Parameter, sodass für φ_0 gilt: $B = \frac{Z}{r_0}$! Also:

$$\varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{B^3}{\pi} e^{-B(r_1+r_2)} \quad \text{sehen: } B = \frac{Z_{\text{eff}}}{r_0} \quad (4.166)$$

$$\rightarrow E_{\text{var.}} = \min_{Z_{\text{eff}}} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \quad \text{mit } \psi = \varphi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)\chi_{0,0}(m_1, m_2) \text{ und } \langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (4.167)$$

In Ortsdarstellung:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \int d^3 \vec{x}_1 d^3 \vec{x}_2 \varphi \hat{H} \varphi, \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{\epsilon^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}} \quad (4.168)$$

Ergebnis:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = 2E_H \left[2\left(Z - \frac{5}{16}\right) Z_{\text{eff}} - Z_{\text{eff}}^2 \right] \quad (4.169)$$

$$\frac{d}{dZ_{\text{eff}}} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = 2E_H \left[2\left(Z - \frac{5}{16}\right) - 2Z_{\text{eff}} \right] \quad \text{Min. für } Z_{\text{eff}} = Z - \frac{5}{16} \quad (4.170)$$

$$\rightarrow E_{\text{var.}} = 2 \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 E_H \quad (4.171)$$

Bemerkung:

1. Differenz zum störungsfreien Ergebnis erster Ordnung:

$$E_{\text{var.}} - E_{\text{St}} = E_H \left[-\frac{5}{4}Z + \frac{25}{128} + \frac{5}{4}Z \right] = \frac{25}{128} E_H = -2,66 \text{ eV} \quad (4.172)$$

→ Z -unabhängig

2. Physikalische Interpretation der Testfunktion:

beschreibt zwei unabhängige Elektronen im Coulombfeld der Ladung $Z_{\text{eff}} \cdot e$. $Z_{\text{eff}} = Z - \frac{5}{16}$, d.h. effektive Ladungen um $\frac{5}{16}e$ kleiner als Kernladung („Abschirmeffekt“)

4.5 Zeitabhängige Störungsrechnung

4.5.1 Das Dirac-Bild

Sei

$$\hat{H} = \hat{H}^F + \hat{H}^W, \quad (4.173)$$

wobei \hat{H}^F der Hamilton-Operator des „freien Systems“ und \hat{H}^W der Wechselwirkungs-Hamilton-Operator sei, vgl. z.B. Kap 3.2!

- Übergang vom Schrödinger-Bild ins Dirac-Bild (auch „Wechselwirkungsbild“):

$$\hat{A}_D = \left[\hat{U}^F(t, t_0) \right]^{-1} \hat{A}_S \hat{U}^F(t, t_0) \quad (4.174)$$

$$|\psi_D\rangle = \left[\hat{U}^F(t, t_0) \right]^{-1} |\psi_S\rangle \quad (4.175)$$

$$\text{mit } \hat{U}^F(t, t_0) = \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \hat{H}^F \cdot (t - t_0) \right] \quad (4.176)$$

Wir setzen voraus, dass \hat{H}_S^F zeitunabhängig ist. Daraus folgt, dass $\hat{H}_S^F = \hat{H}_D^F = \hat{H}^F$

Es sei \hat{U}^F unitärer Operator (Zeitentwicklungsoperator des freien Systems)

– Differentialgleichungen:

$$\mathbf{i}\hbar \frac{d}{dt} |\psi_D\rangle = \hat{H}_D^W |\psi_D\rangle \quad (4.177)$$

$$\mathbf{i}\hbar \frac{d\hat{A}_D}{dt} = [\hat{A}_D, \hat{H}^F] + \mathbf{i}\hbar \frac{\partial \hat{A}_D}{\partial t} \quad (4.178)$$

Bemerkung:

1. Für $\hat{H}^W = \hat{0}$ stimmt das Dirac-Bild mit dem Heisenberg-Bild überein.

$$\mathbf{i}\hbar \frac{d\hat{U}^F}{dt} = \hat{H}_S^F \hat{U}^F \quad \hat{U}^F(t_0, t_0) = 1 \quad (4.179)$$

2. Für $\hat{H}^F = \hat{0}$ stimmen Dirac-Bild und Schrödingerbild überein.

also:

$$\hat{H}^W \rightarrow \text{Zeitentwicklung des Zustandsvektors} \quad (4.180)$$

$$\hat{H}^F \rightarrow \text{Zeitentwicklung der Operatoren} \quad (4.181)$$

Die Zeitentwicklung von $|\psi_D\rangle$ kann auch wie folgt charakterisiert werden:

$$|\psi_D(t)\rangle = \hat{U}^W(t, t_0) |\psi_D(t_0)\rangle \quad \text{mit } \mathbf{i}\hbar \frac{d\hat{U}^W}{dt} = \hat{H}_D^W \hat{U}^W, \quad \hat{U}^W(t_0, t_0) = 1 \quad (4.182)$$

Bemerkung: $\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}^F(t, t_0) \hat{U}^W(t, t_0)$; folgt aus:

$$|\psi_D(t)\rangle = \hat{U}^W(t, t_0) |\psi_D(t_0)\rangle \quad \text{und} \quad |\psi_D(t)\rangle = [\hat{U}^F(t, t_0)]^{-1} |\psi_S(t)\rangle \quad (4.183)$$

$$\text{mit} \quad |\psi_S(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi_S(t_0)\rangle \quad (4.184)$$

Umwandlung in Integralgleichung:

$$\hat{U}^W(t, t_0) = \hat{1} + \frac{1}{\mathbf{i}\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}_D^W(t_1) \hat{U}^W(t_1, t_0) \quad (4.185)$$

Lösung durch Iteration:

$$\hat{U}^W(t, t_0) = \hat{1} + \frac{1}{\mathbf{i}\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}_D^W(t_1) + \frac{1}{(\mathbf{i}\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}_D^W(t_1) \hat{H}_D^W(t_2) \hat{U}^W(t_2, t_0) \quad (4.186)$$

Durch Iteration folgt die von-Neumannsche Reihe:

$$\hat{U}^W(t, t_0) = \hat{1} + \frac{1}{\mathbf{i}\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_D^W(t_1) + \dots + \frac{1}{(\mathbf{i}\hbar)^n} \int_{t_0}^t dt_1 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_{n-1} \hat{H}_D^W(t_1) \dots \hat{H}_D^W(t_n) + \dots \quad (4.187)$$

mit der Zeitordnung: $t_0 \leq t_n \leq t_{n-1} \leq \dots \leq t_1 \leq t$

4.5.2 Zeitabhängige Störungsrechnung n-ter Ordnung

$$|\psi_D(t)\rangle = \hat{U}^W(t, t_0)|\Psi_D(t_0)\rangle, \quad \text{Einsetzen der von-Neumannschen Reihe} \quad (4.188)$$

Daraus folgt:

$$|\psi_D(t)\rangle = |\Psi_D(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}_D^W(t_1) |\psi_D(t_0)\rangle + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}_D^W(t_1) \hat{H}_D^W(t_2) |\Psi_D(t_0)\rangle + \dots \quad (4.189)$$

Also:

$$|\psi_D(t)\rangle = |\psi_D^{(0)}\rangle + |\psi_D^{(1)}\rangle + |\psi_D^{(2)}\rangle + \dots + |\psi_D^{(n)}\rangle + \dots \quad (4.190)$$

mit:

$$|\psi_D^{(n)}\rangle = \frac{1}{(i\hbar)^n} \int_{t_0}^t dt_1 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}_D^W(t_1) \dots \hat{H}_D^W(t_n) |\psi_D(t_0)\rangle \quad (4.191)$$

Störungsrechnung n-ter Ordnung:

$$|\psi_D\rangle \approx \sum_{i=0}^n |\psi_D^{(i)}\rangle \quad (4.192)$$

Differentialgleichungen:

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi_D^{(n)}\rangle = \hat{H}_D^W |\psi_D^{(n-1)}\rangle, \quad \text{mit} \quad \frac{d}{dt} |\psi_D^{(0)}\rangle = 0 \quad (4.193)$$

$$|\psi_D^{(0)}\rangle(t) = |\psi_D^{(0)}(t_0)\rangle = |\psi_D(t_0)\rangle \quad (4.194)$$

$$|\psi_D^{(0)}\rangle \rightarrow |\psi_D^{(1)}\rangle \rightarrow |\psi_D^{(2)}\rangle \text{ usw.} \quad (4.195)$$

Bemerkung:

1. Setzen wir wie früher $\hat{H}^W = \lambda \hat{W}$, gilt tatsächlich:

$$|\psi_D(t)\rangle = \sum_{i=0}^n |\psi_D^{(i)}(t)\rangle + \mathcal{O}(\lambda^{n+1}) \quad (4.196)$$

Korrektur n-ter Ordnung: $|\psi_D^{(n)}(t)\rangle = \mathcal{O}(\lambda^n)$

2. Die Reihe konvergiert gut, falls:

$$\underbrace{\left| \langle E_j^F | \hat{H}_D^W | E_K^F \rangle \right|}_{\text{Wechselwirkungsstärke}} \underbrace{(t - t_0)}_{\text{Wechselwirkungsdauer}} \ll \hbar, \quad \forall i, j \quad (4.197)$$

(Wechselwirkungsstärke charakterisiert durch Beträge der Matrixelemente von \hat{H}_D^W bezüglich eines VONS (z.B. EV von \hat{H}^F : $\hat{H}^F |E_j^F\rangle = E_j^F |E_j^F\rangle$)

4.5.3 Übergangswahrscheinlichkeit und Übergangsrate

Das Gesamtsystem sei zur Zeit $t = 0$ in einem Eigenzustand $|E_a^F\rangle$ des Hamilton-Operators \hat{H}^F .

Frage: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, das Gesamtsystem zur Zeit t in einem anderen Zustand $|E_e^F\rangle$ von \hat{H}^F „anzutreffen“.

- Messung von $|E_e^F\rangle\langle E_e^F|$ (Projektionsoperator)
 - $|E_a^F\rangle$: Anfangszustand
 - $|E_e^F\rangle$: Endzustand (nach der Messung, falls Messwert 1!)

Wahrscheinlichkeit:

$$w_{a \rightarrow e} = |\langle E_e^F | \psi_D(t) \rangle|^2 \quad \text{Übergangswahrscheinlichkeit} \quad (4.198)$$

$$\underbrace{|E_a^F\rangle}_{(t=0)} \rightarrow |E_e^F\rangle, \quad \text{Voraussetzung: } \langle E_e^F | E_a^F \rangle = 0 \quad (4.199)$$

$$w_{a \rightarrow e} = |\langle E_e^F | \psi_D(t) \rangle|^2 \quad (4.200)$$

Störungsrechnung erster Ordnung:

$$\rightarrow w_{a \rightarrow e} = |\langle E_e^F | \left\{ E_a^F \right\} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt_1 \hat{H}_D^W(t_1) | E_a^F \rangle \rangle|^2 \quad (4.201)$$

Wir setzen jetzt voraus, dass \hat{H}^W nicht explizit zeitabhängig ist, das heißt: \hat{H}_S^W ist zeitunabhängig.

$$\hat{H}_D^W = (\hat{U}^F)^{-1} \hat{H}_S^W \hat{U}^F, \quad \hat{U}^F(t, t_0) = \exp \left[\frac{1}{i\hbar} \hat{H}^F(t - t_0) \right] \quad (4.202)$$

$$t_0 = 0, \quad t = t_1 : \quad \hat{U}^F | E_a^F \rangle = e^{-i \frac{E_a^F t_1}{\hbar}} | E_a^F \rangle, \quad \langle E_e^F | (\hat{U}^F)^{-1} = \langle E_e^F | e^{i \frac{E_e^F t_1}{\hbar}} \quad (4.203)$$

$$\rightarrow w_{a \rightarrow e} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle E_e^F | \hat{H}_S^W | E_a^F \rangle \right|^2 \left| \int_0^t dt_1 e^{i \frac{(E_e^F - E_a^F) t_1}{\hbar}} \right|^2 \quad (4.204)$$

$$\int_0^t dt_1 e^{i \frac{(E_e^F - E_a^F) t_1}{\hbar}} = \frac{\hbar}{i(E_e^F - E_a^F)} e^{i \frac{(E_e^F - E_a^F) t_1}{\hbar}} \Big|_0^t \quad (4.205)$$

$$\left| \left[e^{i \frac{(E_e^F - E_a^F) t_1}{\hbar}} \right]_0^t \right|^2 = \left(e^{i \frac{(E_e^F - E_a^F) t_1}{\hbar}} - 1 \right) \left(e^{-i \frac{(E_e^F - E_a^F) t_1}{\hbar}} \right) \quad (4.206)$$

$$= 2 - 2 \cos \left(\frac{(E_e^F - E_a^F) t}{\hbar} \right) = 4 \sin^2 \left[\frac{(E_e^F - E_a^F) t}{2\hbar} \right] \quad (4.207)$$

$$w_{a \rightarrow e} = \frac{t^2 |\langle E_e^F | \hat{H}_S^W | E_a^F \rangle|^2}{\hbar^2} \text{sinc}^2 \left[\frac{(E_e^F - E_a^F) t}{2\hbar} \right] \quad (4.208)$$

plot sinc² funktion

Abb. 4.1: bla

Außerdem:

$$\frac{a}{\pi} \operatorname{sinc}^2 ax \xrightarrow{a \rightarrow \infty} \delta(x) \quad (4.209)$$

Diskussion:

1. $w_{a \rightarrow e} \propto |\langle E_e^F | \hat{H}_S^W | E_a^F \rangle|^2$

2. **Für festes t:** Maximalwert für $E_e^F = E_a^F$ (bei Entartung möglich)
 (Vor. geringer Einfluss des Faktors $|\langle E_e^F | \hat{H}_S^W | E_a^F \rangle|$)

Übergangswahrscheinlichkeiten von der gleichen Größenordnung wie der Maximalwert auch für $E_e^F \neq E_a^F$,
 falls $|E_e^F - E_a^F| t \lesssim \frac{\hbar}{2}$

Also: Bedingung für signifikante Übergangswahrscheinlichkeit ist $\underline{E_e^F \approx E_a^F}$ „Quasiresonanz“

Formal für $t \rightarrow \infty$:

Nach Gleichung 4.208 und Gleichung 4.209:

$$w_{a \rightarrow e} = t \frac{2\pi}{\hbar} |\langle E_e^F | \hat{H}_S^W | E_a^F \rangle|^2 \delta(E_e^F - E_a^F) \quad (4.210)$$

3. Falls $E_e^F = E_a^F$ (Entartung):

$$w_{a \rightarrow e} = \frac{|\langle E_e^F | \hat{H}_S^W | E_a^F \rangle|^2}{\hbar^2} \cdot t^2 \quad (4.211)$$

4. Man beachte: Die Störungstheorie erster Ordnung ist eine gute Näherung nur, solange $w_{a \rightarrow e} \ll 1$ gilt! (siehe Bemerkung 2 in Kap 4.5.2)

$$\left[|\langle E_e^F | \hat{H}_S^W | E_a^F \rangle| = |\langle E_e^F | \hat{H}_D^W | E_a^F \rangle| \right] \quad (4.212)$$

Totale Übergangswahrscheinlichkeit: Wahrscheinlichkeit dafür, dass das System nicht mehr im Ausgangszustand $|E_a^F\rangle$ angetroffen wird:

$$W = \sum_{\text{alle } |E_e^F\rangle \text{ mit } E_e^F \approx E_a^F} w_{a \rightarrow e} \quad (4.213)$$

Die Zustände $|E_e^F\rangle$ mögen relativ dicht auf der Energieskala E_e^F liegen:

Zahl der Zustände im Energieintervall dE_e^F : $\underbrace{\sigma(E_e^F)}_{\text{Dichte der Zustände}} dE_e^F$

$$\rightarrow W = \int_{E_e^F \approx E_a^F} dE_e^F \sigma(E_e^F) w_{a \rightarrow e} \quad (4.214)$$

Wir setzen voraus, dass sich $\sigma(E_e^F)$ und $|\langle E_e^F | \hat{H}_S^W | E_a^F \rangle|$ in dem kleinen relevanten Energieintervall (um E_a^F) kaum ändern.

$$-\pi < \frac{(E_e^F - E_a^F)t}{2\hbar} < \pi \quad (4.215)$$

$$\rightarrow W = \frac{t^2}{\hbar^2} \sigma(E_a^F) |\langle E_e^F | \hat{H}_S^W | E_a^F \rangle|^2 \int_{E_e^F \approx E_a^F} dE_e^F \operatorname{sinc}^2 \left[\frac{(E_e^F - E_a^F)t}{2\hbar} \right] \quad (4.216)$$

Bei der Berechnung des Integrals macht man kaum einen Fehler, wenn man von $-\infty$ bis $+\infty$ integriert:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE_e^F \operatorname{sinc}^2 \left[\frac{(E_e^F - E_a^F)t}{2\hbar} \right] = \frac{2\hbar}{t} \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{sinc}^2 x \, dx = \frac{2\hbar\pi}{t} \quad (4.217)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{sinc}^2 x \, dx = \pi \quad (4.218)$$

$$\rightarrow W = \frac{2\pi t}{\hbar} \sigma(E_a^F) |\langle E_e^F | \hat{H}_S^W | E_a^F \rangle|^2 \quad (4.219)$$

Bemerkung: Kann auch formal aus Gleichung 4.210 hergeleitet werden.

Übergangsrate:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \sigma(E_a^F) |\langle E_e^F | \hat{H}_S^W | E_a^F \rangle|^2, \quad \text{„Fermis goldene Regel“} \quad (4.220)$$

(Änderungsrate der totalen Übergangswahrscheinlichkeit.)

$|E_e^F\rangle$: Zustände verschieden von $|E_a^F\rangle$, aber $E_a^F \approx E_e^F$.

Bemerkung:

1. Voraussetzungen für die Gültigkeit:

- a) t so groß, dass das relevante Energieintervall $\Delta E = \frac{2\hbar}{t}$ hinreichend klein ist.
- b) t muss so klein sein, dass die Näherungsrechnung erster Ordnung noch gerechtfertigt ist. $W \ll 1$

2. Formel gilt auch, wenn man sich auf eine bestimmte Klasse von Endzuständen beschränkt. Dann ist $\sigma(E_a^F)$ die entsprechende Dichte. Die Bedeutung von W ist dann: „Wahrscheinlichkeit“ dafür, dass ein „Übergang“ in irgendeinen der Zustände dieser Klasse erfolgt. (Beschränkung eventuell sogar nötig, falls sonst $|\langle E_e^F | \hat{H}_S^W | E_a^F \rangle|^2$ nicht einheitlich.)

4.6 Emission und Absorption von Photonen

nach Kap. 3.2.:

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{H}_A + \hat{H}_{\text{Str}}}_{\hat{H}^F} + \hat{H}^W \quad (4.221)$$

Eigenwerte und Eigenvektor des freien Systems:

$$E^F = E_a + \sum_{\mu} \hbar\omega_{\mu} \cdot n_{\mu}, \quad \text{ohne Nullpunktsenergie!} \quad (4.222)$$

$$|E^F\rangle = |E_A\rangle |n_1, \dots, n_{\mu}, \dots\rangle \quad (4.223)$$

Emission eines Photons der μ -ten Mode bei Übergang des atomaren Systems von $|E_A\rangle$ nach $|E'_A\rangle$:

Energie des Grundzustands:

$$E_e^F = E_a^F + \hbar\omega_{\mu} - (E_A - E'_A) \quad (4.224)$$

$$= E_a^F + \hbar\omega_{\mu} - \hbar\omega_{ae}, \quad \text{atomare Übergangsfrequenz: } \omega_{ae} = \frac{1}{\hbar}(E_A - E'_A) \quad (4.225)$$

Kap 4.5.:

$E_e^F \approx E_a^F \rightarrow \omega_{\mu} \approx \omega_{ae}$, Nur Moden mit $\omega_{\mu} \approx \omega_{ae}$ sind für die Wechselwirkung von Interesse (haben wir in Kap. 3.2. zur Herleitung des Wechselwirkungsoperators in Dipolnäherung genutzt!) (→ natürliche Linienbreite)

$$\frac{dW}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \sigma(E_a^F) \left| \langle E_e^F | \hat{H}_s^W | E_a^F \rangle \right|^2 \quad (4.226)$$

Anfangszustand: $|E_a^F\rangle = |E_A\rangle |n_1, \dots, n_{\mu}, \dots\rangle$ Endzustand: $|E_e^F\rangle = |E'_A\rangle |n_1, \dots, n_{\mu} + 1, \dots\rangle$ (4.227)

Die Klasse der Endzustände ist eingeschränkt! ($|E'_A\rangle$ vorgegeben, betrachten nur Ein-Photon-Prozesse)

Berechnung des Matrixelements $\langle E_e^F | \hat{H}_s^W | E_a^F \rangle$

ab jetzt immer Schrödinger-Bild!

$$\hat{H}^W = -\hat{\mathbf{d}} \cdot \hat{\mathbf{E}} \quad \text{vgl. Kap. 3.2} \quad (4.228)$$

$$\text{mit } \hat{\mathbf{E}} = \sum_{\mu'} \left(\frac{\hbar\omega_{\mu'}}{2V\epsilon_0} \right)^{1/2} \vec{e}_{\mu'} \{ \mathbf{i}\hat{a}_{\mu} e^{i\vec{k}_{\mu'} \cdot \hat{\mathbf{x}}} + H.A. \} \quad \hat{\mathbf{E}} = \sum_{\mu'} \hat{\mathbf{E}}_{\mu'} \quad (4.229)$$

Für unser Matrixelement trägt nur die μ -te Mode bei.

$$\mu' = \mu : \quad \hat{\mathbf{E}}_{\mu} \approx \left(\frac{\hbar\omega_{\mu}}{2V\epsilon_0} \right)^{1/2} \vec{e}_{\mu} \left(\mathbf{i}\hat{a}_{\mu} - \mathbf{i}\hat{a}_{\mu}^{\dagger} \right) \quad (4.230)$$

Mit der Dipolnäherung:

$$e^{i\vec{k}_{\mu} \cdot \hat{\mathbf{x}}} \approx \hat{1} \quad (4.231)$$

(welche nur für die fraglichen Moden, $\omega_\mu \approx \omega_{ae}$, benötigt wird) ergibt sich

$$\langle E_e^F | \hat{H}^W | E_a^F \rangle = -\langle E'_A | \hat{d} | E_A \rangle \langle \dots, n_{\mu+1}, \dots | \hat{E}_\mu | \dots, n_\mu, \dots \rangle \quad (4.232)$$

$$= i\vec{e}_\mu \left(\frac{\hbar\omega_\mu}{2V\varepsilon_0} \right)^{1/2} \sqrt{n_\mu + 1} \vec{d}_{ea} \quad (4.233)$$

$$\text{mit } \vec{d}_{ea} = \langle E'_A | \hat{d} | E_A \rangle \quad (4.234)$$

$$\left| \langle E_e^F | \hat{H}^W | E_a^F \rangle \right|^2 = \left| \vec{d}_{ea} \right|^2 \cdot \frac{\hbar\omega_\mu}{2V\varepsilon_0} (n_\mu + 1) \quad (4.235)$$

Zerlegung in zwei Anteile:

$$\left| \vec{d}_{ea} \right|^2 \cdot \frac{\hbar\omega_\mu}{2V\varepsilon_0} n_\mu \quad \Rightarrow \quad \text{stimulierte Emission} \quad (4.236)$$

$$\left| \vec{d}_{ea} \right|^2 \cdot \frac{\hbar\omega_\mu}{2V\varepsilon_0} \quad \Rightarrow \quad \text{spontane Emission} \quad (4.237)$$

Dabei ist $\sigma(E_a^F)$ die Zahl der Zustände im Intervall δE_e^F , wobei $E_e^F = E_a^F + \hbar\omega_\nu - \hbar\omega_{ae}$. Wir können auch schreiben $\delta E_e^F = \hbar\delta\omega_\mu$. Also ist $\sigma(E_a^F)$ auch die Zahl der Moden im Frequenzintervall $\delta\omega_\mu$

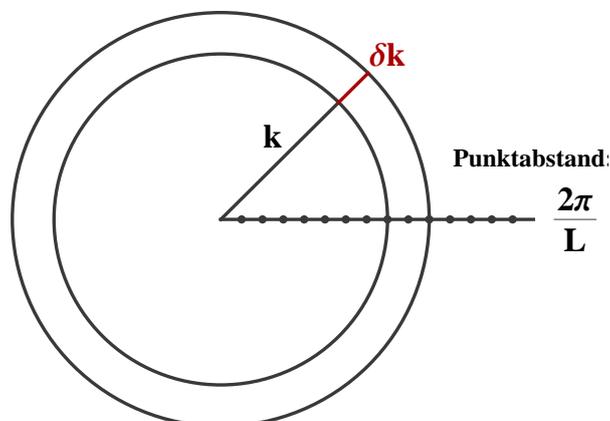
Nun lassen wir vorübergehend den Index μ weg.

$$\omega = c|\vec{k}| = ck \quad \rightarrow \quad \delta\omega = c\delta k \quad (4.238)$$

Dabei ist

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \underbrace{(l_x, l_y, l_z)}_{\text{ganze Zahlen}} \quad \text{und} \quad L: \text{Kantenlänge des Würfels, vgl. Kap. 3.1} \quad (4.239)$$

Für ein Volumen im \vec{k} -Raum bedeutet dies:



Die Zahl der Punkte in der Kugelschale ist

$$Z = \text{Volumen der Kugelschale} \cdot \frac{\text{Punktzahl}}{\text{Volumen}} = 4\pi k^2 \cdot \delta k \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 = \frac{2k^2 L^3 \delta k}{4\pi^2} \quad (4.240)$$

Die Zahl der Zustände im Interfall δE_e^F ist

$$\delta N = 2 \cdot Z = \frac{k^2 L^3 \delta k}{\pi^2} \quad (4.241)$$

(Faktor 2, da wir \vec{e}_{μ_1} und \vec{e}_{μ_2} betrachten müssen, vgl. Kap. 3.1)

$$\Rightarrow \quad \sigma(E_e^F) = \frac{\delta N}{\delta(\hbar\omega_\mu)} = \frac{V\omega_\mu^2}{\pi^2 c^3 \hbar} \quad \Rightarrow \quad \sigma(E_a^F) = \frac{V\omega_{ae}^2}{\pi^2 c^3 \hbar} \quad (\omega_\mu \approx \omega_{ae}) \quad (4.242)$$

Bemerkung: Wir setzen voraus, dass n_μ nur von $|\vec{k}_\mu|$ abhängt! (isotropes und unpolarisiertes Strahlungsfeld)

jetzt:

$$|\vec{d}_{ea} \cdot \vec{e}_\mu|^2 = |\vec{d}_{ea}|^2 \cos^2 \vartheta, \quad \vartheta: \text{Winkel zwischen } \vec{d}_{ea} \text{ und } \vec{e}_\mu \quad (4.243)$$

Gemäß unserer Voraussetzung $n_\mu = n_\mu(|\vec{k}_\mu|)$ sind alle Polarisationsrichtungen e_μ gleichberechtigt vertreten.

Wir führen nun eine Orientierungsmittelung durch:

$$\overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos^2 \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \frac{1}{3} \quad (4.244)$$

(Der Orientierungsmittelung entspricht eine weitere Aufteilung in Klassen und Aufsummation der zugehörigen Übergangsraten.)

$$\overline{|\vec{d}_{ea} \cdot \vec{e}_\mu|^2} = \frac{1}{3} |\vec{d}_{ea}|^2 \quad (4.245)$$

Spontane Emission:

$$\Rightarrow \quad \frac{dW^{\text{Sp. Em.}}}{dt} = \frac{1}{3\varepsilon_0 \pi c^3 \hbar} |\vec{d}_{ea}|^2 \omega_{ae}^3 = A_{ae} \quad (4.246)$$

Wobei A_{ae} der „Einsteinische Übergangskoeffizient der spontanen Emission“ ist.

Das Ergebnis hängt nicht von V ab! (kann beliebig groß gewählt werden \rightarrow Zustände immer dichter \rightarrow Kontinuum)

Stimulierte Emission:

$$\frac{dW^{\text{St. Em.}}}{dt} = |\vec{d}_{ea}|^2 \cdot \frac{n_\mu \hbar \omega_\mu}{6V\epsilon_0} \cdot \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \sigma \quad (4.247)$$

$$\sigma = \frac{\text{Zahl der Zustände}}{\text{Energieintervall}} = \frac{\text{Zahl der Moden}}{\hbar \cdot \text{Kreisfrequenzintervall}} \rightarrow \hbar\sigma = \frac{\text{Zahl der Moden}}{\text{Kreisfrequenzintervall}} \quad (4.248)$$

$$\zeta(\omega_\mu) = \frac{n_\mu \hbar \omega_\mu \cdot \hbar\sigma}{V} = \frac{\text{räumliche Energiedichte}}{\text{Kreisfrequenzintervall}}, \quad \omega_\mu \approx \omega_{ae} \quad (4.249)$$

$$\rightarrow \frac{dW^{\text{St.E.}}}{dt} = \frac{\pi}{3\hbar^2\epsilon_0} |\vec{d}_{ea}|^2 \zeta(\omega_{ea}) = B_{ae}\zeta(\omega_{ae}), \quad (4.250)$$

Vor.: n_μ kaum veränderlich im relevanten Energieintervall

$$B_{ae} = \frac{\pi}{3\hbar^2\epsilon_0} |\vec{d}_{ea}|^2 \quad (4.251)$$

$$\frac{A_{ae}}{B_{ae}} = \frac{\hbar}{\pi^2 C^3} \omega_{ae}^3 \quad (4.252)$$

Bemerkungen:

1. $\frac{dW^{\text{Abs}}}{dt} = \frac{dW^{\text{St.E.}}}{dt}$, (Übergang von $|E'_A\rangle$ nach $|E_A\rangle$ bei Absorption eines Photons.)
2. Auswahlregeln: H-Atom: $\vec{d} = -e\vec{x} \rightarrow |\vec{d}_{ea}| = e \left| \int d^3\vec{x} \varphi_e^*(\vec{x}) \vec{x} \varphi_a(\vec{x}) \right| \neq 0$
3. In gewissem Sinne kann man die spontane Emission als stimuliert durch die Vakuumfluktuation des elektromagnetischen Feldes ansehen!
4. Einsteinsche Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes: Thermodynamisches Gleichgewicht:
 - N_a Atome im Zustand $|E_A\rangle$
 - N_e Atome im Zustand $|E'_A\rangle$

$$N_e B_{ae} \zeta(\omega_{ae}) = N_a [B_{ae} \zeta(\omega_{ae}) + A_{ae}] \quad (4.253)$$

$$N_i \propto e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (4.254)$$

$$\rightarrow \frac{N_e}{N_a} = e^{\frac{\hbar\omega_{ae}}{kT}}, \quad \hbar\omega_{ae} = E_A - E'_A \quad (4.255)$$

$$\rightarrow e^{\frac{\hbar\omega_{ae}}{kT}} \zeta(\omega_{ae}) = \zeta(\omega_{ae}) + \frac{\hbar}{\pi^2 C^3} \omega_{ae}^3 \quad (4.256)$$

$$\rightarrow \zeta(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 C^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (4.257)$$

5 Elemente der relativistischen Quantenmechanik

5.1 Relativistische Behandlung eines Teilchens

Photonen:

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}, \quad E = \hbar \omega \quad (5.1)$$

Zusammenfassung: $p^i = \hbar k^i$ (5.2)

Viererimpuls: $p^i = (\vec{p}, \frac{E}{c}), \quad i = 1, 2, 3, 4$ (5.3)

Wellenzahlvektor: $k^i = (\vec{k}, \frac{\omega}{c})$ (5.4)

Bemerkung: Die Phase $\vec{k}\vec{x} - \omega t = k^i x_i = \eta_{ij} x^i k^j$ ist **invariant** unter **Lorentztransformation!**

$$x^i = (\vec{x}, ct), \quad \rightarrow x^1 = x, x^2 = y, x^3 = z, x^4 = ct \quad (5.5)$$

$$\eta_{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

Für Photonen gilt: $p^i p_i = 0 = k^i k_i$ („lichtartige“ Vierervektoren)

Teilchen mit Ruhemasse:

$$p^i p_i = p^2 - \frac{E^2}{c^2} = -m_0^2 c^2 \quad (p^i \text{ „zeitartig“}) \quad (5.7)$$

(Invariant!, im Ruhesystem gilt $E = m_0 c^2$). Daraus folgt:

$$E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4 \quad (5.8)$$

Bemerkung: Mit $p = mv$, $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ erkennt man:

$$E = mc^2 \quad (5.9)$$

nichtrelativistischer Grenzfall ($v \ll c$)

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = m_0 c^2 \left(1 + \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2} + \dots\right) \quad (5.10)$$

$$E \approx m_0 c^2 + \frac{m_0}{2} v^2, \quad (m \approx m_0) \quad (5.11)$$

Die Ruheenergie lässt man meist weg:

$$E = \frac{m}{2}v^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (5.12)$$

"Dem Weglassen der Ruheenergie entspricht das Weglassen eines Phasenfaktors $e^{-\frac{im_0c^2t}{\hbar}}$

→ Abänderung von ω um einen konstanten Wert.

→ Änderung der Phasengeschwindigkeit $v_{\text{ph}} = \frac{\omega}{k}$

aber **keine** Änderung der physikalisch relevanten Gruppengeschwindigkeit:

$$\vec{v}_{\text{Gr}} = \frac{d\omega}{dk}, \quad \vec{v}_{\text{gr}} = \vec{v} \quad (5.13)$$

Zur Schrödingergleichung für ein kräftefreies Teilchen kommt man durch die Ersetzungen:

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla \quad (5.14)$$

$$\rightarrow \frac{i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi}{\quad} \quad (5.15)$$

(Lösung sind die bekannten Ebenen Wellen:

$$\psi = C e^{i(\vec{k}\vec{x} - \omega t)} = C e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{x} - Et)} \quad (5.16)$$

$$\rightarrow \quad i\hbar \frac{d}{dt} = \hat{E}, \quad \frac{\hbar}{i} \nabla = \vec{p} \quad (5.17)$$

Die Ersetzungsvorschrift lässt sich zusammenfassen:

$$\vec{p}_k \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x^k}, \quad , \quad (x^4 = ct) \quad (5.18)$$

$$\left[p_k = \eta_{kl} p^l = \left(\vec{p}, -\frac{E}{c} \right) \right] \quad (5.19)$$

jetzt: E wieder inklusive Ruheenergie!

Bemerkungen:

1. Damit ist der Weg zur Herleitung einer relativistischen invarianten Wellengleichung zugeordnet!
(Anwendung von Gleichung 5.18 auf Gleichung 5.8)
2. Die Ortsdarstellung (+Schrödingerbild) spielt für die relativistische Quantenmechanik eine ausgezeichnete Rolle:

Es ist die einzige Darstellung bei der die Chance einer Gleichbehandlung von x, y, z und ct besteht. ($\psi(x, y, z, t)$)

(In anderen Darstellungen sind $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ Operatoren! t ist **immer** Parameter)

Hat man einmal eine relativistisch invariante Wellengleichung, kann man natürlich, ausgehend von einem speziellen Inertialsystem, zu anderen Darstellungen übergehen. Diesen sieht man dann die relativistische Invarianz nicht mehr einfach an!

5.2 Die Klein-Gordon-Gleichung

Anwendung von Gleichung 5.18 auf Gleichung 5.8 (Kap. 5.1)

$$\rightarrow -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -\hbar^2 c^2 \Delta \psi + m_0^2 c^4 \psi \quad (5.20)$$

$$= \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \psi \quad (5.21)$$

Dies ist die Klein-Gordon-Gleichung

$$\square = \Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} = \eta^{ik} \frac{\partial}{\partial x^i} \frac{\partial}{\partial x^k} \quad (5.22)$$

Transformation $\psi'(\vec{x}', t) = \psi(\vec{x}, t) \rightarrow$ relativistische Invarianz ist offensichtlich! (bei Dirac-Gleichung komplizierter)

Problem: Gleichung ist zweiter Ordnung in t

\rightarrow fügt sich nicht in das bisherige Schema der QM ein ($i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$)

- Deshalb machte Dirac einen anderen Ansatz (siehe nächstes Kapitel)

Bemerkungen:

1. Man könnte Gleichung 5.8 in der Form $E = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}$ schreiben: Behandlung zum Beispiel durch Reihenentwicklung (\rightarrow beliebig hohe Ableitungen, d.h. nichtlokal)
Also sehr kompliziert und unsymmetrisch in x, y, z, ct .
2. Später hat sich herausgestellt, dass die Klein-Gordon-Gleichung doch brauchbar ist, z.B. zur Beschreibung von geladenen Teilchen **ohne Spin**. (z.B. π -Mesonen)
Verallgemeinert man sie auf den Fall der Anwesenheit eines elektromagnetischen Feldes, führt sie im nichtrelativistischen Grenzfall zur Schrödingergleichung, während die Dirac-Gleichung zur Pauli-Gleichung führt! (vgl. später Kap 5.3.2)

5.3 Die Dirac-Gleichung

5.3.1 Freies Teilchen

Ansatz:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi \quad \text{mit} \quad \hat{H} = c(\hat{\alpha}^1 \hat{p}_x + \hat{\alpha}^2 \hat{p}_y + \hat{\alpha}^3 \hat{p}_z) + \hat{\beta} m_0 c^2 \quad (5.23)$$

mit $\hat{\alpha}^1, \hat{\alpha}^2, \hat{\alpha}^3$ und $\hat{\beta}$: hermit. konst. Matrizen; ψ : Spaltenvektor; $\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla$
In Komponentenschreibweise:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_a}{\partial t} = \sum_{k=1}^N \left[\frac{c\hbar}{i} \left(\hat{\alpha}_{ab}^1 \frac{\partial}{\partial x} + \hat{\alpha}_{ab}^2 \frac{\partial}{\partial y} + \hat{\alpha}_{ab}^3 \frac{\partial}{\partial z} \right) + \hat{\beta}_{ab} m_0 c^2 \right] \psi_b \quad (5.24)$$

N gekoppelte Gleichungen (Matrixdimension N)

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_N \end{pmatrix} \quad (5.25)$$

also: erste Ordnung in x, y, z und t

$$\rightarrow -\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \hat{H}^2 \psi \quad (5.26)$$

Ziel:

$$\hat{H}^2 = -\hbar^2 c^2 \Delta + m_0^2 c^4, \quad (5.27)$$

so dass die Komponente von ψ auch der Klein-Gordon-Gleichung genügen! Also:

$$\hat{H}^2 = c^2 \hat{\mathbf{p}}^2 + m_0^2 c^4 \quad (\text{andere Art der Wurzel}) \quad (5.28)$$

D.h.

$$\left(c \hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \hat{\beta} m_0 c^2 \right)^2 \stackrel{!}{=} \hat{1} \left(c^2 \hat{\mathbf{p}}^2 + m_0^2 c^4 \right) \quad \text{mit} \quad \hat{\boldsymbol{\alpha}} \equiv (\hat{\alpha}^1, \hat{\alpha}^2, \hat{\alpha}^3) \quad (5.29)$$

$$\left[c(\hat{\alpha}^1 \hat{p}_x + \hat{\alpha}^2 \hat{p}_y + \hat{\alpha}^3 \hat{p}_z) + \hat{\beta} m_0 c^2 \right]^2 \quad (5.30)$$

$$= c^2 [(\hat{\alpha}^1)^2 \hat{p}_x^2 + (\hat{\alpha}^2)^2 \hat{p}_y^2 + (\hat{\alpha}^3)^2 \hat{p}_z^2] + \hat{\beta}^2 m_0^2 c^4 \quad (5.31)$$

$$+ c^2 (\hat{\alpha}^1 \hat{\alpha}^2 + \hat{\alpha}^2 \hat{\alpha}^1) \hat{p}_x \hat{p}_y + (\hat{\alpha}^1 \hat{\alpha}^3 + \hat{\alpha}^3 \hat{\alpha}^1) \hat{p}_x \hat{p}_z + (\hat{\alpha}^2 \hat{\alpha}^3 + \hat{\alpha}^3 \hat{\alpha}^2) \hat{p}_y \hat{p}_z \quad (5.32)$$

$$+ m_0 c^3 [(\hat{\alpha}^1 \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\alpha}^1) \hat{p}_x + (\hat{\alpha}^2 \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\alpha}^2) \hat{p}_y + (\hat{\alpha}^3 \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\alpha}^3) \hat{p}_z] \quad (5.33)$$

$$\quad (5.34)$$

das bedeutet, die Bedingung ist erfüllt, falls:

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}^k \hat{\alpha}^l + \hat{\alpha}^l \hat{\alpha}^k &= 0 \quad (k \neq l) \\ \hat{\alpha}^k \hat{\beta} + \hat{\beta} \hat{\alpha}^k &= 0 \\ (\hat{\alpha}_k)^2 &= 1 \\ (\hat{\beta}_k)^2 &= 1 \end{aligned} \quad (5.35)$$

Minimale Dimension: 4

Eine Darstellung ist:

$$\hat{\alpha}^i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^i \\ \sigma^i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\beta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.36)$$

Die σ^i sind die Pauli-Matrizen:

$$\sigma^1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.37)$$

Sowie:

$$0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, 1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.38)$$

Es ist also:

$$\hat{\alpha}^1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\alpha}^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -\mathbf{i} \\ 0 & 0 & \mathbf{i} & 0 \\ 0 & -\mathbf{i} & 0 & 0 \\ \mathbf{i} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.39)$$

$$\hat{\alpha}^3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\alpha}^4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.40)$$

Dirac-Gleichung:

$$\mathbf{i}\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \underline{\left(\frac{\hbar}{\mathbf{i}} c \hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \text{grad} + \hat{\beta} m_0 c^2 \right) \psi} \quad (5.41)$$

oder:

$$\mathbf{i}\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi, \quad \hat{H} = c \hat{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \hat{\beta} m_0 c^2 \quad (5.42)$$

ausführlicher:

$$\mathbf{i}\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \underline{\left(\frac{\hbar c}{\mathbf{i}} \left(\hat{\alpha}^1 \frac{\partial}{\partial x} + \hat{\alpha}^2 \frac{\partial}{\partial y} + \hat{\alpha}^3 \frac{\partial}{\partial z} \right) + \hat{\beta} m_0 c^2 \right) \psi} \quad (5.43)$$

ψ ist Spaltenvektor:

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \quad (5.44)$$

andere Schreibweise: Multiplikation von links mit $\frac{1}{c} \hat{\beta}$.

Bezeichnungen:

$$\gamma^1 = \hat{\beta} \hat{\alpha}^1, \gamma^2 = \hat{\beta} \hat{\alpha}^2, \gamma^3 = \hat{\beta} \hat{\alpha}^3, \gamma^4 = \hat{\beta} \quad (5.45)$$

es folgt:

$$\mathbf{i}\hbar \left(\gamma^1 \frac{\partial}{\partial x^1} + \gamma^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \gamma^3 \frac{\partial^3}{\partial x^3} + \gamma^4 \frac{\partial^4}{\partial x^4} \right) \psi = m_0 c \psi, \quad x^1 = x, x^2 = y, x^3 = z, x^4 = ct \quad (5.46)$$

Also:

$$\left(\mathbf{i}\hbar \gamma^k \frac{\partial}{\partial x^k} - m_0 c \right) \psi = 0 \quad (5.47)$$

oder mit $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x^k} = \hat{p}_k$:

$$\left(\gamma^k \hat{p}_k + m_0 c \right) \psi = 0 \quad (5.48)$$

Die Bezeichnungen in Gleichung 5.35 für $\hat{\alpha}^1, \hat{\alpha}^2, \hat{\alpha}^3$ und $\hat{\beta}$ sind äquivalent zu

$$\gamma^i \gamma^k + \gamma^k \gamma^i = -2\eta^{ik} \cdot \hat{1} \quad (10 \text{ Matrix-Gleichungen}) \quad (5.49)$$

in unserer speziellen Darstellung:

$$\hat{\gamma}^1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\gamma}^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.50)$$

$$\hat{\gamma}^3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\gamma}^4 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.51)$$

Die Hermitizität der $\hat{\alpha}^1, \hat{\alpha}^2, \hat{\alpha}^3$ und $\hat{\beta}$ ist äquivalent zu

$$\gamma^{1\dagger} = -\gamma^1, \quad \gamma^{2\dagger} = -\gamma^2, \quad \gamma^{3\dagger} = -\gamma^3, \quad \gamma^{4\dagger} = -\gamma^4 \quad (5.52)$$

Bemerkung:

$$\left(i\hbar \gamma^l \frac{\partial}{\partial x^l} + m_0 c \right) \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x^l} - m_0 c \right) \psi = 0 \quad (5.53)$$

$$\square \psi = \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \psi \quad (5.54)$$

- Diese Form der Dirac-Gleichungen ist besonders nützlich zur Diskussion der Lorentz-Invarianz!

5.3.2 Geladenes Teilchen im elektromagnetischen Feld

Schrödingergleichung für geladenes Teilchen im elektromagnetischen Feld:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - q\vec{A} \right)^2 + q\phi \right] \psi \quad (5.55)$$

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - q\phi \right) \psi = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - q\vec{A} \right)^2 \psi \quad (5.56)$$

D.h.:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - q\phi \quad \frac{\hbar}{i} \nabla \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla - q\vec{A} \quad (5.57)$$

Damit ist automatisch die Eichinvarianz gesichert:

$$\vec{A}' = \vec{A} + \nabla\chi \quad (5.58)$$

$$\phi' = \phi - \frac{\partial\chi}{\partial t} \quad (5.59)$$

$$\psi' = \psi \cdot \exp\left(\frac{\mathbf{i}q}{\hbar}\chi\right) \quad (5.60)$$

Gleichung 5.57 lässt sich zusammenfassen:

$$\frac{\hbar}{\mathbf{i}} \frac{\partial}{\partial x^k} \rightarrow \frac{\hbar}{\mathbf{i}} \frac{\partial}{\partial x^k} - qA_k \quad \text{also: } \hat{p}_k \rightarrow \hat{p}_k - qA_k \quad (5.61)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} A_k &= \left(\vec{A}, -\frac{\phi}{c}\right) \\ A^k &= \left(\vec{A}, \frac{\phi}{c}\right) \end{aligned} \right\} \text{„Viererpotential“} \quad (\text{ist tatsächlich Vierervektor!}) \quad (5.62)$$

Wenden dieselbe Regel („minimale Kopplung“) auf die Dirac-Gleichung an!

$$\mathbf{i}\hbar \frac{\partial\psi}{\partial t} = \left[c\hat{\alpha} \cdot (\hat{\mathbf{p}} - q\vec{A}) + \hat{\beta}m_0c^2 + q\phi \right] \psi \quad (5.63)$$

$$\text{bzw.} \quad \left[\gamma^k (\hat{p}_k - qA_k) + m_0c \right] \psi = 0 \quad (5.64)$$

$$\text{also:} \quad \hat{H} = c\hat{\alpha} \cdot (\hat{\mathbf{p}} - q\vec{A}) + \hat{\beta}m_0c^2 + q\phi \quad (5.65)$$

Bemerkung: relativistischer Massenoperator:

$$\hat{m} = \frac{1}{c^2} (\hat{H} - q\phi\hat{1}) = \frac{1}{c} \hat{\alpha} \cdot (\hat{\mathbf{p}} - q\vec{A}) + \hat{\beta}m_0 \quad (5.66)$$

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{1}{c^2} (E - q\phi) \quad (5.67)$$

(Sinnvoll für zeitunabhängiges el-mag. Feld, sonst $E \rightarrow H$)

5.3.3 Wahrscheinlichkeitsdichte und -stromdichte

Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\varrho = \psi^\dagger\psi = \psi_1^*\psi_1 + \psi_2^*\psi_2 + \psi_3^*\psi_3 + \psi_4^*\psi_4 \quad (5.68)$$

wobei

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \quad \psi^\dagger = (\psi_1^*, \psi_2^*, \psi_3^*, \psi_4^*) \quad (5.69)$$

Wahrscheinlichkeitsstromdichte

$$\vec{j} = c\psi^\dagger\hat{\alpha}\psi \quad (j^1 = c\psi^\dagger\hat{\alpha}^1\psi, j^2 = c\psi^\dagger\hat{\alpha}^2\psi, j^3 = c\psi^\dagger\hat{\alpha}^3\psi) \quad (5.70)$$

Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0 \quad (5.71)$$

Kovar. Form: Viererstromdichte: $j^k = (\vec{j}, c\rho)$ mit $j^k = c\psi^\dagger \gamma^4 \gamma^k \psi$ (5.72)

$$\hat{\alpha}^1 = \gamma^4 \gamma^1, \hat{\alpha}^2 = \gamma^4 \gamma^2, \hat{\alpha}^3 = \gamma^4 \gamma^3 \quad (5.73)$$

$$\frac{\partial j^k}{\partial x^k} = 0 \quad (5.74)$$

Bemerkung: Man kann zeigen, dass j^k tatsächlich ein Vierervektor ist!

Bemerkung: Allgemeines Skalarprodukt zweier Dirac-Spinoren:

$$\langle \psi | \varphi \rangle = \int \psi^\dagger \varphi \, d^3 \vec{x} \quad (5.75)$$

Beweis:

$$\left[\gamma^k (\hat{p}_k - qA_k) + m_0 c \right] \psi = 0 \quad (5.76)$$

$$\frac{\hbar}{i} \gamma^k \frac{\partial \psi}{\partial x^k} = (q\gamma^k A_k - m_0 c) \psi \quad (5.77)$$

$$\frac{\hbar}{i} \gamma^4 \gamma^k \frac{\partial \psi}{\partial x^k} = (qA_k \gamma^4 \gamma^k - m_0 c \gamma^4) \psi \quad (5.78)$$

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial x^k} \gamma^4 \gamma^k = \psi^\dagger (qA_k \gamma^4 \gamma^k - m_0 c \gamma^4) \quad (5.79)$$

$$(5.80)$$

ψ^\dagger 5.78 - 5.79 ψ :

$$\frac{\hbar}{i} \left[\psi^\dagger \gamma^4 \gamma^k \frac{\partial \psi}{\partial x^k} + \frac{\partial \psi^\dagger}{\partial x^k} \gamma^4 \gamma^k \psi \right] = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial x^k} (\psi^\dagger \gamma^4 \gamma^k \psi) = 0 \quad \checkmark \quad (5.81)$$

Bemerkung: Der Ausdruck für \vec{j} mit $\vec{j} = c\psi^\dagger \hat{\alpha} \psi$, suggeriert, $c\hat{\alpha}$ als Operator der Geschwindigkeit anzunehmen:

$$\hat{v} = c\hat{\alpha} \quad (5.82)$$

Außerdem im Heisenberg-Bild:

$$i\hbar \frac{d\hat{x}}{dt} = [\hat{x}, \hat{H}] = i\hbar c\hat{\alpha} \quad ! \quad (5.83)$$

also: $\frac{d\hat{x}}{dt} = c\hat{\alpha} = \hat{v}$ (5.84)

sowie

$$\frac{d\hat{\pi}}{dt} = q(\vec{E} + \hat{v} \times \vec{B}) \quad \text{mit } \hat{\pi} = \hat{p} - q\vec{A} \quad (5.85)$$

Es gilt:

$$\hat{\pi} = \frac{1}{2}(\hat{m}\hat{v} + \hat{v}\hat{m}) \quad (5.86)$$

Wegen $(\hat{\alpha}^1)^2 = (\hat{\alpha}^2)^2 = (\hat{\alpha}^3)^2 = 1$ haben somit die Geschwindigkeitskomponenten v_x, v_y, v_z nur $\pm c$ als mögliche Messwerte! (vgl. später)

5.3.4 Nichtrelativistischer Grenzfall

$$\mathbf{i}\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left[c\hat{\alpha} \cdot \hat{\pi} + \hat{\beta}m_0c^2 + q\phi \right] \psi \quad \text{mit} \quad \hat{\pi} = \hat{\mathbf{p}} - q\vec{A} \quad (5.87)$$

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{\varphi} \\ \tilde{\chi} \end{pmatrix} \quad \tilde{\varphi} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad \tilde{\chi} = \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \quad (5.88)$$

In unserer speziellen Darstellung war

$$\hat{\alpha}^i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^i \\ \sigma^i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\beta}^i = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.89)$$

$$\mathbf{i}\hbar\frac{\partial\tilde{\varphi}}{\partial t} = c\vec{\sigma} \cdot \hat{\pi}\tilde{\chi} + (m_0c^2 + q\phi)\tilde{\varphi} \quad (5.90)$$

$$\mathbf{i}\hbar\frac{\partial\tilde{\chi}}{\partial t} = c\vec{\sigma} \cdot \hat{\pi}\tilde{\varphi} + (-m_0c^2 + q\phi)\tilde{\chi} \quad (5.91)$$

Im nichtrelativistischen Grenzfall ist m_0c^2 der Hauptbeitrag zur Energie. Setzen:

$$\begin{pmatrix} \tilde{\varphi} \\ \tilde{\chi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix} \cdot \exp\left[-\frac{\mathbf{i}m_0c^2}{\hbar}t\right] \quad (5.92)$$

(Weglassen des schnell veränderlichen Phasenfaktors $\exp\left[-\frac{\mathbf{i}m_0c^2}{\hbar}t\right]$, vgl. Kap 5.1)

Daraus folgen:

$$\mathbf{i}\hbar\frac{\partial\varphi}{\partial t} = c\vec{\sigma} \cdot \hat{\pi}\chi + q\phi\varphi \quad (5.93)$$

$$\mathbf{i}\hbar\frac{\partial\chi}{\partial t} = c\vec{\sigma} \cdot \hat{\pi}\varphi + (q\phi - 2m_0c^2)\chi \quad (5.94)$$

Jetzt: nichtrelativistischer Grenzfall:

$\frac{\partial\chi}{\partial t}$ vernachlässigbar gegenüber $m_0c^2\chi$, ebenso Voraussetzung $q\phi \ll m_0c^2$

$$\xrightarrow{5.94} \quad \chi = \frac{\vec{\sigma} \cdot \hat{\pi}}{2m_0c} \varphi \quad (5.95)$$

Bemerkung:

→ χ klein gegenüber φ (\approx Faktor $\frac{v}{c}$)

Man spricht von den „kleinen“ ($\chi \exp\left[-\frac{\mathbf{i}m_0c^2}{\hbar}t\right]$) und „großen“ ($\varphi \exp\left[-\frac{\mathbf{i}m_0c^2}{\hbar}t\right]$) Komponenten von ψ .

Einsetzen in Gleichung 5.93

$$\mathbf{i}\hbar\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \left[\frac{(\vec{\sigma} \cdot \hat{\pi})(\vec{\sigma} \cdot \hat{\pi})}{2m_0} + q\phi \right] \varphi \quad \text{Es kommt kein } c \text{ mehr vor!} \quad (5.96)$$

Für die Pauli-Matrizen gilt folgende Identität:

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{a})(\vec{\sigma} \cdot \vec{b}) = 1\vec{a} \cdot \vec{b} + \mathbf{i}\vec{\sigma} \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) \quad (5.97)$$

Bemerkung: Gilt auch für Vektoroperatoren \vec{a} und \vec{b} , vorausgesetzt, deren Komponenten vertauschen mit denen von $\vec{\sigma}$.

$$\rightarrow (\vec{\sigma} \cdot \hat{\pi})(\vec{\sigma} \cdot \hat{\pi}) = 1\hat{\pi}^2 + \mathbf{i}\vec{\sigma} \cdot (\hat{\pi} \times \hat{\pi}) \quad (5.98)$$

Das Kreuzprodukt von Vektoroperatoren war definiert als:

$$\left(\hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{B}}\right)_i := \varepsilon_{ijk} \hat{A}_j \hat{B}_k \quad \text{Reihenfolge!} \quad (5.99)$$

$$\text{i. Allg. gilt: } \hat{\mathbf{A}} \times \hat{\mathbf{B}} \neq -\left(\hat{\mathbf{B}} \times \hat{\mathbf{A}}\right) \quad (5.100)$$

Die Komponenten von $\hat{\pi}$ vertauschen nicht untereinander! Wir wissen außerdem:

$$\left(\nabla \times \vec{A} + \vec{A} \times \nabla\right) f = \nabla \times \vec{A} f + \vec{A} \times \nabla f \quad (5.101)$$

$$= \text{rot}(\vec{A} f) + \vec{A} \times \text{grad } f \quad (5.102)$$

$$= f \text{rot } \vec{A} \quad (5.103)$$

Daraus folgt

$$\hat{\pi} \times \hat{\pi} = \left(\frac{\hbar}{\mathbf{i}} \nabla - q\vec{A}\right) \times \left(\frac{\hbar}{\mathbf{i}} \nabla - q\vec{A}\right) \quad (5.104)$$

$$= -q \frac{\hbar}{\mathbf{i}} \left(\nabla \times \vec{A} + \vec{A} \times \nabla\right) \quad (5.105)$$

$$= -q \frac{\hbar}{\mathbf{i}} \vec{B} \quad (\vec{B} = \text{rot } \vec{A}) \quad (5.106)$$

$$\rightarrow \mathbf{i}\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \underbrace{\left[\frac{1}{2m_0} \left(\hat{\mathbf{p}} - q\vec{A}\right)^2 + q\varphi - \frac{q\hbar}{2m_0} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} \right]}_{\text{Pauli-Gleichung}} \varphi \quad \text{mit} \quad \varphi = \begin{pmatrix} \varphi_+(\vec{x}, t) \\ \varphi_-(\vec{x}, t) \end{pmatrix} \quad (5.107)$$

In Spindarstellung mit Spin-Operator $\vec{S} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$

Setzen $q = -e$ (Elektron)

$$\mathbf{i}\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \hat{H}_{\text{Pauli}} \varphi \quad (5.108)$$

$$\text{mit} \quad \hat{H}_{\text{Pauli}} = 1 \left\{ \frac{1}{2m_0} \left[\frac{\hbar}{\mathbf{i}} \nabla + e\vec{A} \right]^2 - e\phi \right\} + \mu_B \begin{pmatrix} H_z & H_x - \mathbf{i}H_y \\ H_x + \mathbf{i}H_y & -H_z \end{pmatrix} \quad (5.109)$$

Hier haben mittels des Bohrschen Magneton $\mu_B = \frac{\mu_0 \hbar e}{2m_0}$ vereinfacht

Magnetisches Moment des Elektrons

Betrachten ein homogenes Magnetfeld \vec{H}

$$\vec{H} = (0, 0, H_z), \quad \vec{A} = \mu_0 \left(-\frac{H_z}{2} y, \frac{H_z}{2} x, 0 \right) \quad (5.110)$$

$$\left(\frac{\hbar}{i} \nabla + e\vec{A} \right)^2 = \left(\hat{p}_x - \frac{\mu_0 e}{2} H_z y \right)^2 + \left(\hat{p}_y + \frac{\mu_0 e}{2} H_z x \right)^2 + \hat{p}_z^2 \quad (5.111)$$

$$\hat{H}_{\text{Pauli}} = \hat{H}_0 + \hat{H}_W, \quad \text{mit} \quad \hat{H}_0 = 1 \left\{ \frac{\hat{p}^2}{2m_0} - e\phi \right\} \quad (5.112)$$

\hat{H}_W : Magnetfeld sei schwach \rightarrow vernachlässigen quadratische Terme

$$\hat{H}_W = 1 \left\{ \frac{\mu_B H_z}{\hbar} (x\hat{p}_y - y\hat{p}_x) \right\} + \mu_B H_z \sigma^3 \quad (5.113)$$

(Wir erkennen: $\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x$ In unserer Darstellung: $\hat{x} = x, \hat{y} = y$)

$$\rightarrow \hat{H}_W = \frac{\mu_B H_z}{\hbar} \left(1 \cdot \hat{L}_z + 2\hat{S}_z \right) \quad (5.114)$$

$$\text{Also:} \quad \hat{H}_W = \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{H} \left(\hat{L} + 2\hat{S} \right) \quad (5.115)$$

$$= -\hat{M} \cdot \vec{H} \quad \text{mit} \quad \hat{M} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \left(\hat{L} + 2\hat{S} \right) \quad (5.116)$$

- gültig für beliebige Richtung von \vec{H} und in beliebiger Darstellung
- \hat{M} : als Magnetisches Moment des Elektrons (Dipolmoment)
- 2 bei $2\hat{S}$: gyromagnetischer Faktor

Bemerkung:

1. $\vec{M} = \vec{M}_L + \vec{M}_S$ (nicht proportional zu $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$!)
2. vgl. $\hat{H}_W^{(di)} = -\hat{d} \cdot \hat{E}$
3. „-“ Zeichen, weil μ_B den Faktor e enthält, die Ladung des Elektrons aber $-e$ ist.

Also: Die Dirac-Gleichung liefert also automatisch die Eigenschaft des Spins (Spin $\frac{1}{2}$!) und sogar den richtigen gyromagnetischen Faktor $g = 2$!

Bemerkung: QED \rightarrow Effekt der Vakuumfluktuationen

Elektron: $g = 2,0023 \dots$

Proton: $g = 5,5858$ (exp. Wert, starke WW)

Neutron $g = -3,8261$ (exp. Wert, starke WW)

1. Erfolg!

Experimente:

Einstein-de Haas (1915)

Stern-Gerlach (1924)

5.4 Lösungen der Dirac-Gleichung für freie Teilchen

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(\frac{\hbar}{i} c \hat{\alpha} \cdot \text{grad} + \hat{\beta} m_0 c^2 \right) \psi \quad (5.117)$$

Ebene Wellen

Ansatz:

$$\psi = e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{x} - Et)} \cdot w \quad \text{mit} \quad w = \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \\ w_4 \end{pmatrix} \quad (w_i = \text{const.}) \quad (5.118)$$

Der Einfachheit halber: $\vec{p} = p\vec{e}_z$, also $\psi = e^{\frac{i}{\hbar}(pz - Et)} w$ Wir hatten gesagt

$$\hat{\alpha}^3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\beta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.119)$$

Daraus folgt:

$$(E - m_0 c^2) w_1 - cp w_3 = 0 \quad (5.120)$$

$$(E - m_0 c^2) w_2 + cp w_4 = 0 \quad (5.121)$$

$$(E + m_0 c^2) w_3 - cp w_1 = 0 \quad (5.122)$$

$$(E + m_0 c^2) w_4 + cp w_2 = 0 \quad (5.123)$$

da homogenes Gleichungssystem:

$$\text{Lösbarkeitsbedingung:} \quad (E^2 - m_0^2 c^4 - c^2 p^2) = 0 \quad (5.124)$$

$$\rightarrow \quad E = \pm \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} \quad (5.125)$$

Vier Lösungen (zu jedem E -Wert zwei)

$$\text{Zu } E_+ = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}$$

$$\text{a) } \quad \omega_1 = 1 \quad \omega_2 = 0 \quad \omega_3 = \frac{cp}{E_+ + m_0 c^2} \quad \omega_4 = 0$$

$$\text{b) } \quad \omega_1 = 0 \quad \omega_2 = 1 \quad \omega_3 = 0 \quad \omega_4 = -\frac{cp}{E_+ + m_0 c^2}$$

$$\text{Zu } E_- = -\sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}$$

$$\text{c) } \quad \omega_1 = \frac{cp}{-E_- + m_0 c^2} \quad \omega_2 = 0 \quad \omega_3 = 1 \quad \omega_4 = 0$$

$$\text{d) } \quad \omega_1 = 0 \quad \omega_2 = \frac{cp}{-E_- + m_0 c^2} \quad \omega_3 = 0 \quad \omega_4 = 1$$

Bemerkung: Bei den Lösungen a) und b) (positive Energie) sieht man schön, wie im nichtrelativistischen Grenzfall ω_3 und ω_4 zu „kleinen“ Komponenten werden.

- Alle vier Lösungen sind EF des Impulsoperators $\hat{\vec{p}}$ zum EW \vec{p} (hier: $\vec{p} = p\vec{e}_z$)
- sie sind keine EF des Geschwindigkeitsoperators $\hat{\vec{v}} = c\hat{\vec{\alpha}}$!
- Es sind EF in \hat{H} zu den EW E_+ bzw. E_-
- Die Spinkomponente in Impulsrichtung (hier: S_z) hat die Werte $\frac{\hbar}{2}$ [a) und c)] bzw. $\frac{\hbar}{2}$ [b) und d)]

Bemerkung:

1. Der Spinoperator ist in unserer Darstellung durch $\hat{\vec{S}} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & 0 \\ 0 & \vec{\sigma} \end{pmatrix}$ gegeben.

$$\left[\vec{\sigma} = (\sigma^1, \sigma^2, \sigma^3), \text{ also z.B. } \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \sigma^3 & 0 \\ 0 & \sigma^3 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \right] \quad (5.126)$$

2. Tatsächlich sind \hat{H} , $\hat{\vec{p}}$ und $\hat{\vec{S}} \cdot \frac{\hat{\vec{p}}}{p}$ vertauschbar untereinander (In Impulsdarstellung: $\frac{\hat{\vec{p}}}{p} = \vec{e}$)
Für $p = 0$ (Im Ruhesystem des Teilchens) kann die Spinkomponente bezüglich einer beliebigen Darstellung scharf gemessen werden (gemeinsam mit der Energie)!

3. $\vec{j} = c\vec{p} + \hat{\vec{\alpha}}\psi = \frac{c^2\vec{p}}{E}\psi^\dagger\psi$ ($\psi^\dagger\psi = \frac{2|E|}{|E|+m_0c^2}$; ohne Bedeutung, da Faktor frei)

allgemein:

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{\int \psi^\dagger c\hat{\vec{\alpha}}\psi d^3\vec{x}}{\int \psi^\dagger\psi d^3\vec{x}} \quad (5.127)$$

Bei ebener Welle: Integration über beliebiges Teilvolumen

$$\rightarrow \langle \vec{v} \rangle = \frac{c^2\vec{p}}{E} \quad (E = mc^2, \vec{p} = m\langle \vec{v} \rangle, m = \pm \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{\langle \vec{v} \rangle^2}{c^2}}}) \quad (5.128)$$

Für die Lösungen mit negativer Energie gilt auch $m < 0$, d.h. \vec{p} und $\langle \vec{v} \rangle$ sind entgegengerichtet!

Interpretation der Heisenberg-Gleichungen

$$\hat{H} = c\hat{\vec{\alpha}} \cdot \hat{\vec{p}} + \hat{\beta}m_0c^2$$

$$\frac{d\hat{\vec{x}}}{dt} = c\hat{\vec{\alpha}} = \hat{\vec{v}} \quad (\text{Vgl. Kap. 5.3.3.})$$

$$\frac{d\hat{\vec{\alpha}}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{\vec{\alpha}}, \hat{H}] \quad (5.129)$$

$$[\hat{\vec{\alpha}}, \hat{H}] = \hat{\vec{\alpha}}\hat{H} - \hat{H}\hat{\vec{\alpha}} = -(\hat{\vec{\alpha}}\hat{H} + \hat{H}\hat{\vec{\alpha}}) + 2\hat{\vec{\alpha}}\hat{H}$$

$$\rightarrow \frac{d\hat{\vec{\alpha}}}{dt} = -2c\hat{\vec{p}} + 2\hat{\vec{\alpha}}\hat{H} \quad (5.130)$$

$$\frac{d\hat{\vec{p}}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{\vec{p}}, \hat{H}] = \hat{\vec{0}} \quad (5.131)$$

Also: \hat{H} und $\hat{\vec{p}}$ zeitunabhängig!

$$\rightarrow \hat{\vec{\alpha}}(t) = \left[\hat{\vec{\alpha}}(0) - \frac{c\hat{\vec{p}}}{\hat{H}} \right] e^{-\frac{2i}{\hbar}\hat{H}t} + \frac{c\hat{\vec{p}}}{\hat{H}} \quad (5.132)$$

Bemerkung: $\frac{\hat{\vec{p}}}{\hat{H}} = \hat{\vec{p}}\hat{H}^{-1} = \hat{H}^{-1}\hat{\vec{p}}$

$$\hat{\vec{v}}(t) = \left[\hat{\vec{v}}(0) - \frac{c^2\hat{\vec{p}}}{\hat{H}} \right] e^{-\frac{2i}{\hbar}\hat{H}t} + \frac{c^2\hat{\vec{p}}}{\hat{H}} \quad (5.133)$$

- Der negative Anteil ist extrem schnell veränderlich (Frequenz $> \frac{2m_0c^2}{\hbar}$; verschwindet im zeitlichen Mittel! „Zitterbewegung“ (Bezeichnung von Schrödinger)
- Der hintere Anteil entspricht dem klassischen Ausdruck für die Geschw. $\vec{v} = \frac{c^2\vec{p}}{E} = \frac{\vec{p}}{m}$
Bemerkung: hier (ohne el-mag. Feld) gilt $\hat{H} = \hat{m}c^2$
- Der vordere Anteil sorgt für den merkwürdigen Effekt, dass die Eigenwerte der Geschwindigkeitskomponente $\pm c$ sind!
Instantane Geschwindigkeiten! Für Zeitintervalle $\gg \frac{\hbar}{2m_0c^2}$ misst man die „normale“ Geschwindigkeit

$$\hat{\vec{x}}(t) = \hat{\vec{x}}(0) + \frac{c^2\hat{\vec{p}}}{\hat{H}}t + i\hbar \left[\hat{\vec{v}}(0) - \frac{c^2\hat{\vec{p}}}{\hat{H}} \right] \frac{\exp\left[-\frac{2i}{\hbar}\hat{H}t\right] - 1}{2\hat{H}} \quad (5.134)$$

Die Amplitude der „Zitterbewegung“ ist dann $\lesssim \frac{\hbar}{m_0c}$

Elektron:

$$\frac{\hbar}{2m_0c^2} = 4,05 \cdot 10^{-21} \text{ s}, \quad \frac{\hbar}{m_0c} = 3,86 \cdot 10^{-13} \text{ m} \quad (\text{Bohrradius: } \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{m_0e^2} = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}) \quad (5.135)$$

Bemerkung:

1. $\frac{\hbar}{m_0c}$ ist die reduzierte Compton-Wellenlänge des Teilchens!

$$\text{Dirac-Gleichung:} \quad \left(\mathbf{i}\gamma^k \frac{\partial}{\partial x^k} - \frac{m_0c}{\hbar} \right) \psi = 0 \quad \left(\frac{m_0c}{\hbar}: \text{inverse Compton-}\lambda \right) \quad (5.136)$$

2. Die Zitterbewegung eines Wellenpakets ist die Folge von Interferenzen zwischen Anteilen positiver und negativer Energie! Sie verschwindet für Wellenpakete ausschließlich positiver bzw. negativer Energie. Dann gilt $\langle \hat{\vec{v}} \rangle = \langle \frac{c^2\hat{\vec{p}}}{\hat{H}} \rangle$ [vgl. Kap. 1]
Für physikalisch realisierbare Zustände gilt immer $0 < |\langle \hat{\vec{v}} \rangle| < c$.
3. Hat man es mit Längenskalen $\gg \frac{\hbar}{m_0c}$ zu tun, kann man die Anteile negativer Energie vernachlässigen \rightarrow H-Atom

5.5 Die Feinstruktur der Energieniveaus des Wasserstoffatoms

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \hat{H} = c\hat{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \hat{\beta}m_0c^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \vec{A} = 0 \quad \phi = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \quad q = -e \quad (5.137)$$

Man kann gemeinsame EF von \hat{H} , $\hat{\mathbf{J}}^2$ und \hat{J}_z suchen (\hat{H} kommutiert mit $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}!$)
Ergebnis (und somit 2. Erfolg der Dirac-Rechnung):

$$E_{nj} = \frac{m_0c^2}{\sqrt{1 + \left(\frac{\alpha}{n - (j + \frac{1}{2}) + \sqrt{(j + \frac{1}{2})^2 - \alpha^2}} \right)^2}} \quad \underbrace{\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{1}{137,03\dots}}_{\text{Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante}} \quad (5.138)$$

mit $n = 1, 2, 3, \dots$, $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots, n - \frac{1}{2}$

Zum Wert $j = n - \frac{1}{2}$ gehören $2j + 1$ Lösungen, zu allen anderen Werten j gehören $2(2j + 1)$ Lösungen (wegen Parität).

Entwicklung nach Potenzen von α^2

$$E_{nj} = m_0c^2 \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right] + \mathcal{O}(\alpha^6) \right\} \quad (5.139)$$

bis $\mathcal{O}(\alpha^2)$

$$E_n = m_0c^2 \left(1 - \frac{\alpha^2}{2n} \right), \quad \tilde{E}_n = E_n - m_0c^2 = -m_0c^2 \frac{\alpha^2}{2n^2} = -\frac{m_0e^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2 \cdot 2n^2} \quad (5.140)$$

bis $\mathcal{O}(\alpha^6)$

hier zeigt sich bereits die Feinstrukturaufspaltung. (Kann auch mit Methoden der Störungsrechnung hergeleitet werden!)

Bemerkung:

$$\underbrace{\text{Hyperfineinstruktur}}_{\text{magnetisches Moment des Protons}}, \quad \underbrace{\text{Lamb-Shift}}_{\text{Vakuumfluktuationen des elmag. Feldes}} \quad (5.141)$$

5.6 Löcher-Theorie

zurück zur Frage der Zustände mit negativer Energie:

- kann nicht durch geeignete Wahl einer unwesentlichen Konstante positiv gemacht werden, da Energienullpunkt durch die Ruheenergie festgelegt ist.
- **Problem:** Man kann die Zustände negativer Energie auch deshalb nicht ignorieren, weil Übergänge von Zuständen positiver Energie zu solchen negativer Energie möglich sind!
→ z.B.: H-Atom besitzt keinen stabilen Grundzustand!

→ es entstehen gleichzeitig ein Positron und ein Elektron.

(Bemerkung: Wegen Vierer-Impuls-Erhaltung muss noch ein weiteres Teilchen (Atomkern) beteiligt sein!)

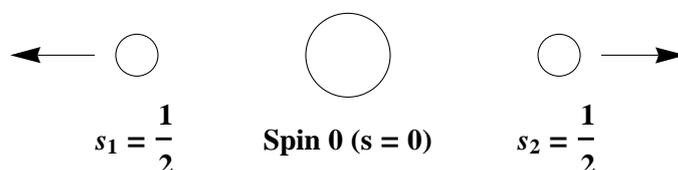
Alles weitere: → Quantenfeldtheorie (Mehrteilchen-QM, vgl. zweite Quantisierung!)

6 Das Einstein-Podolski-Rosen-Paradoxon und die Bellschen Ungleichungen

EPR 1935: (siehe *Phys. Rev.* 47, 777)

Hier einfachere Version von *D. Bohm (1951)*:

Zerfall eines ruhenden Spin-0-Teilchens in zwei Teilchen mit Spin 1/2. Es gilt Drehimpulserhaltung, der Gesamtspin ist $s = 0$ und die einzelnen Spins betragen $s_{1/2} = 1/2$.



- Wählen als Basis für den Hilbertraum \mathcal{H} das Gesamtsystem (Teilchen 1 + Teilchen 2) die Vektoren $|\uparrow, \uparrow\rangle, |\downarrow, \downarrow\rangle, |\uparrow, \downarrow\rangle, |\downarrow, \uparrow\rangle$ (gemeinsame EV von $\hat{S}_z^{(1)}$ und $\hat{S}_z^{(2)}$ mit EW: $\pm\hbar/2$)
Wir interessieren uns nur für den Spin-Zustand.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(1)} \otimes \mathcal{H}^{(2)}, \quad |\uparrow\uparrow\rangle = |\uparrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle \quad (6.1)$$

$$\hat{S} = \hat{S}^{(1)} + \hat{S}^{(2)} \quad (6.2)$$

Gesamtspin 0 heißt: Der Zustand $|\psi\rangle$ des Gesamtsystems ist EV von $\hat{S}^{(2)}$ zum Eigenwert $\hbar s(s+1) = 0$, ($s = 0$)

$$\rightarrow |\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (\text{„Singulettzustand“, vgl. früher}) \quad (6.3)$$

Bemerkung:

1. $|\psi\rangle$ ist gemeinsamer EV von \hat{S}^2 und \hat{S}_z (haben wir früher mit $|0, 0\rangle$ bezeichnet: $s = 0, m = 0$). $\{|s, m\rangle\}$ mit $s = 0, 1; m = 0$ für $s = 0$ bzw. $m = -1, 0, 1$ für $s = 1$ ist alternativer Basis von \mathcal{H} . (EW von \hat{S}_z : $\hbar m$)
zur Erinnerung:

$$|1, 1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \quad (6.4)$$

$$|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (6.5)$$

$$|1, -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \quad \text{Triplet } s = 1 \quad (6.6)$$

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad \text{Singulett } s = 0 \quad (6.7)$$

2. Die Auszeichnung der z -Achse ist willkürlich! $|\psi\rangle$ ist auch EV zum EW 0 von \hat{S}_x und \hat{S}_y bzw. $\hat{S} \cdot \vec{n}$ (\vec{n} bezeichnet einen Einheitsvektor des \mathbb{R}^3 mit beliebiger Richtung).
Also: $\hat{S}|\psi\rangle = \vec{0} \cdot |\psi\rangle$

$$\underline{\hat{S}^{(1)}|\psi\rangle = -\hat{S}^{(2)}|\psi\rangle} \quad (6.8)$$

3. $|\psi\rangle$ lässt sich nicht als Tensorprodukt $|\psi^{(1)}\rangle \otimes |\psi^{(2)}\rangle$ schreiben!
→ „Verschränkter Zustand“

Jetzt: Messung einer Spinkomponente (wählen o.B.d.A. die z -Komponente) von Teilchen 1:
Mögliche Messwerte: $\pm\hbar/2$

Wahrscheinlichkeiten?

Entwicklung von $|\psi\rangle$ nach VONS der EV von $\hat{S}_z^{(1)}$ (ist gerade unsere Basis von \mathcal{H})

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\uparrow\downarrow\rangle + 0 \cdot |\uparrow\uparrow\rangle + \left(-\frac{1}{\sqrt{2}}\right)|\downarrow\uparrow\rangle + 0 \cdot |\downarrow\downarrow\rangle \quad (6.9)$$

Allgemein:

$$|\psi\rangle = \sum_{n,i} c_{ni}|\psi_{ni}\rangle, \quad \langle\psi|\psi\rangle = 1, \rightarrow w(n) = \sum_{i=1}^{r_n} |c_{ni}|^2 \quad (6.10)$$

Entartung: r_n linear unabhängige EV zum EW a_n

$$\rightarrow w(\uparrow) = \left|\frac{1}{\sqrt{2}}\right|^2 + |0|^2 = \frac{1}{2}, \quad w(\downarrow) = \frac{1}{2} \quad (6.11)$$

Zustand nach der Messung: (Zustandsreduktion)

- Messwert $+\hbar/2$: $|\psi'\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle$
- Messwert $-\hbar/2$: $|\psi'\rangle = |\downarrow\uparrow\rangle$

anschließende Messung von $S_z^{(2)}$:

- Falls $S_z^{(1)} = +\hbar/2 \rightarrow$ mit Sicherheit $S_z^{(2)} = -\hbar/2$
- Falls $S_z^{(1)} = -\hbar/2 \rightarrow$ mit Sicherheit $S_z^{(2)} = +\hbar/2$

Die Teilchen 1 und 2 können beliebig weit voneinander entfernt sein ($c\Delta t < \Delta x$!)

→ keine Beeinflussung von 2 durch Messung bei 1! „Lokalität“

EPR: → Das Ergebnis der Messung von $S_z^{(2)}$ muss schon vorher feststehen!

Lokalität: Keine Beeinflussung von 2 durch Messung bei 1

EPR → Das Ergebnis der Messung von $S_z^{(2)}$ muss schon vorher feststehen

Realismus: EPR: „Kann man dem Wert einer physikalischen Größe mit Sicherheit vorhersagen, ohne ein System zu stören, dann gibt es ein Element der physikalischen Realität, das dieser Größe entspricht.“

Problem: Gleiches gilt bei Messung anderer Komponenten, z.B. $S_x^{(1)}, S_x^{(2)}$!

QM: $S_x^{(2)}$ und $S_z^{(2)}$ können nicht gleichzeitig einen scharfen Wert haben! → Paradoxon (Es gibt keinen quantenmechanischen Zustand, bei dem das Ergebnis einer (alternativen) Messung von $S_x^{(2)}$ und $S_z^{(2)}$ mit Sicherheit vorausgesagt werden kann, da es keine gemeinsamen Eigenvektoren gibt!)

EPR: → quantenmechanische Beschreibung **unvollständig!**
(Falls man „spukhafte Fernwirkungen“ [Einstein] ausschließt!)

D.h., $|\psi\rangle$ enthält nicht die volle Information über das System. (D.h. die Bezeichnung „Zustand“ ist nicht gerechtfertigt!)

→ **Frage:** Kann die Quantenmechanik durch Hinzunahme weiterer „verborgener Parameter“ vervollständigt werden? Wenigstens ein Prinzip?

Da bisher alle quantenmechanischen Voraussagen (Messwahrscheinlichkeiten) experimentell bestätigt wurden, sollte diese Vervollständigung mit den Ergebnissen der QM kommutieren.

Berechnung von Erwartungswerten:

$$\langle S_z^{(1)} \rangle = \langle \psi | \hat{S}_z^{(1)} | \psi \rangle = 0 \quad \text{ebenso} \quad \langle S_z^{(2)} \rangle = 0; \langle \vec{S}^{(1)} \cdot \vec{n} \rangle, \langle \vec{S}^{(2)} \cdot n\vec{n} \rangle = 0 \quad (6.12)$$

Für das Quadrat einer Spinkomponente eines Teilchens kommt natürlich immer $\frac{\hbar^2}{4}$ heraus.

Messung von $S_z^{(1)}$ **und** $S_z^{(2)}$ (beliebige Reihenfolge, oder gleichzeitig):

$$\langle S_z^{(1)} S_z^{(2)} \rangle = \langle \psi | \hat{S}_z^{(1)} \hat{S}_z^{(2)} | \psi \rangle = -\langle \psi | \left(\hat{S}_z^{(1)} \right)^2 | \psi \rangle = -\frac{\hbar^2}{4} \quad (6.13)$$

$$\text{ebenso: } \langle (\vec{S}^{(1)} \cdot \vec{n})(\vec{S}^{(2)} \cdot \vec{n}) \rangle = -\frac{\hbar^2}{4}$$

Jetzt: Messung von $\vec{S}^{(1)} \cdot \vec{a}$ und $\vec{S}^{(2)} \cdot \vec{b}$.

$$\langle (\vec{S}^{(1)} \cdot \vec{a})(\vec{S}^{(2)} \cdot \vec{b}) \rangle = \langle \psi | (\hat{S}^{(1)} \cdot \vec{a})(\hat{S}^{(2)} \cdot \vec{b}) | \psi \rangle = -\langle \psi | (\hat{S}^{(1)} \cdot \vec{a})(\hat{S}^{(2)} \cdot \vec{b}) | \psi \rangle \quad (6.14)$$

$$\hat{S}^{(1)} = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \otimes 1 \quad (6.15)$$

$$(\hat{S}^{(1)} \cdot \vec{a})(\hat{S}^{(1)} \cdot \vec{b}) = \hat{S}_j^{(1)} a_j \hat{S}_k^{(1)} b_k \quad (6.16)$$

$$= \hat{S}_j^{(1)} \hat{S}_k^{(1)} a_j b_k = \frac{\hbar^2}{4} \sigma_j \sigma_k a_j b_k \otimes 1 \quad (6.17)$$

Für die Pauli-Matrizen gilt: $\sigma_j \sigma_k = \delta_{jk} 1 + \mathbf{i} \epsilon_{jkl} \sigma_l$

$$\sigma_j \sigma_k a_j b_k = a_j b_j 1 + \mathbf{i} \epsilon_{jkl} a_j b_k \sigma_l \quad (6.18)$$

also:

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{a})(\vec{\sigma} \cdot \vec{b}) = \vec{a} \cdot \vec{b} 1 + \mathbf{i}(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{\sigma} \quad (6.19)$$

$$\rightarrow \frac{4}{\hbar^2} (\hat{S}^{(1)} \cdot \vec{a}) (\hat{S}^{(1)} \cdot \vec{b}) = [\vec{a} \cdot \vec{b} \cdot 1 + \mathbf{i}\sigma \cdot (\vec{a} \times \vec{b})] \otimes 1 \quad (6.20)$$

$$\rightarrow \frac{4}{\hbar^2} \langle (\vec{S}^{(1)} \cdot \vec{a}) (\vec{S}^{(2)} \cdot \vec{b}) \rangle = -\vec{a} \cdot \vec{b} \quad (6.21)$$

Bemerkung: Für $\vec{a} = \vec{b}$ erhält man wieder:

$$\langle (\vec{S}^{(1)} \cdot \vec{a}) (\vec{S}^{(2)} \cdot \vec{a}) \rangle = -\frac{\hbar^2}{4} \quad (6.22)$$

Realistische, lokale kausale Theorie mit verborgenem Parameter

(QM wird jetzt nicht vorausgesetzt!) **Annahme:** Die Messergebnisse stehen vor der Messung schon für alle möglichen Richtung von \vec{n} bei beiden Teilchen fest

Messen bei Teilchen 1 in Richtung \vec{a} , bei Teilchen 2 in Richtung \vec{b} . Abkürzung:

$$\frac{2}{\hbar} \hat{S}^{(1)} \cdot \vec{a} = M_1(\vec{a}) \quad (6.23)$$

$$\frac{2}{\hbar} \hat{S}^{(2)} \cdot \vec{b} = M_2(\vec{b}) \quad (6.24)$$

$$P(\vec{a}, \vec{b}) := \langle M_1(\vec{a}) M_2(\vec{b}) \rangle, \quad [\text{QM: } P(\vec{a}, \vec{b}) = -\vec{a} \cdot \vec{b}] \quad (6.25)$$

bei gleicher Richtung: $M_1(\vec{n}) = -M_2(\vec{n})$

$$\rightarrow P(\vec{a}, \vec{b}) = -\langle M_1(\vec{a}) M_1(\vec{b}) \rangle \quad (6.26)$$

Behauptung: Es gilt die **Bellsche Ungleichung** (J.Bell 1964)

$$\left| P(\vec{a}, \vec{b}) - P(\vec{a}, \vec{c}) \right| \leq 1 + P(\vec{b}, \vec{c}) \quad (6.27)$$

Beweis: Sei $n(\alpha, \beta, \gamma)$ der relative Anteil der Fälle, bei denen $M_1(\vec{a}) = \alpha, M_1(\vec{b}) = \beta$ und $M_1(\vec{c}) = \gamma$ ist.

$$(\alpha, \beta, \gamma = \pm 1, \quad \sum_{\alpha, \beta, \gamma} n(\alpha, \beta, \gamma) = 1) \quad (6.28)$$

$$\rightarrow P(\vec{a}, \vec{b}) = - \sum_{\alpha, \beta, \gamma} n(\alpha, \beta, \gamma) \alpha \beta \quad (6.29)$$

$$\rightarrow P(\vec{a}, \vec{c}) = - \sum_{\alpha, \beta, \gamma} n(\alpha, \beta, \gamma) \alpha \gamma \quad (6.30)$$

$$\rightarrow P(\vec{a}, \vec{b}) - P(\vec{a}, \vec{c}) = - \sum_{\alpha, \beta, \gamma} n(\alpha, \beta, \gamma) \alpha (\beta - \gamma) \quad (6.31)$$

$$= - \sum_{\alpha, \beta, \gamma} n(\alpha, \beta, \gamma) \alpha \beta (1 - \beta \gamma), \quad \beta^2 = 1 \quad (6.32)$$

$$\left| P(\vec{a}, \vec{b}) - P(\vec{a}, \vec{c}) \right| \leq \sum_{\alpha, \beta, \gamma} n(\alpha, \beta, \gamma) (1 - \beta \gamma) = 1 + P(\vec{b}, \vec{c}) \quad (6.33)$$

Beispiel: $\vec{a} = (1, 0, 0)$; $\vec{b} = (0, 1, 0)$, $\vec{c} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, 1, 0)$

QM: $P(\vec{a}, \vec{b}) = 0$, $P(\vec{a}, \vec{c}) = -\frac{\sqrt{2}}{2}$, $P(\vec{b}, \vec{c}) = -\frac{\sqrt{2}}{2}$

$$\left| P(\vec{a}, \vec{b}) - P(\vec{a}, \vec{c}) \right| = \frac{\sqrt{2}}{2} = 0.707 \quad (6.34)$$

(6.35)

$$1 + P(\vec{b}, \vec{c}) = 1 - \frac{\sqrt{2}}{2} = 0.292 \quad (6.36)$$

Die Bellsche Ungleichung verletzt!

Experimente:

- Bellsche Ungleichung verletzt
- Ergebnisse mit QM verträglich (\Rightarrow Mindestens eine der Voraussetzungen bei der Herleitung der Bellschen Kugel muss verletzt sein.)

Allgemeine Meinung: Realistische, lokal kausale Theorien sind damit ausgeschlossen. Es gibt instantane Korrelationen („EPR-Korrelation“), aber keine instantanen Wechselwirkungen! („Gott würfelt so, dass die Ergebnisse weit entfernter Messungen völlig zusammenpassen“)

7 Pfadintegral-Formulierung der Quantenmechanik

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi\rangle \quad \text{Schrödinger-Bild} \quad (7.1)$$

Sei \hat{H} nicht (explizit) zeitabhängig

$$\rightarrow |\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} |\psi(0)\rangle \quad (7.2)$$

Ortsdarstellung (eindim. Fall):

$$\psi(x, t) = \langle x | \psi(t) \rangle = \langle x | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} | \psi(0) \rangle \quad \hat{1} = \int dx_0 |x_0\rangle \langle x_0| \quad (7.3)$$

$$= \int dx_0 \langle x | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} | x_0 \rangle \langle x_0 | \psi(0) \rangle \quad (7.4)$$

$$= \int dx_0 K(x, t; x_0) \psi(x_0, 0) \quad (7.5)$$

Hier haben wir abgekürzt mit

$$K(x, t; x_0) = \langle x | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} | x_0 \rangle \quad \text{„Propagator“} \quad (7.6)$$

bzw. dem Feynman-Propagator (= Wahrscheinlichkeitsamplitude für „Übergang“ von $|x_0\rangle$ nach $|x\rangle$ nach Ablauf der Zeit t)

Man beachte: $|x\rangle$ uneigentlicher EV

$$\langle x' | x \rangle = \delta(x - x') \quad (7.7)$$

$$K(x, 0; x_0) = \delta(x - x_0) \quad (7.8)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} K(x, t; x_0) = \hat{H} K(x, t; x_0) \quad (\hat{H} \text{ in Ortsdarstellung}) \quad (7.9)$$

Zunächst: Berechnung des Propagators für ein freies Teilchen: Hamilton-Operator $\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m}$

$$\hat{1} = \int dp |p\rangle \langle p| \quad (7.10)$$

$$\langle x | p \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-\frac{i}{\hbar} p x} \quad (7.11)$$

$$\text{uneig. EF von } \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (7.12)$$

$$\langle p' | p \rangle = \delta(p - p') \quad (7.13)$$

$$\langle x | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} | x_0 \rangle = \int dp \langle x | p \rangle \langle p | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} | x_0 \rangle \quad (7.14)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp e^{\frac{i}{\hbar} p x} e^{-\frac{i}{2\hbar m} p^2 t} \langle p | x_0 \rangle \quad (7.15)$$

$$= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{\frac{i}{\hbar} p(x-x_0)} e^{-\frac{i}{2\hbar m} p^2 t} \quad \text{Gaußsches Integral} \quad (7.16)$$

$$\rightarrow K_0(x, t; x_0) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t} \right)^{1/2} \exp \left[i m \frac{(x-x_0)^2}{2\hbar t} \right] \quad (7.17)$$

Jetzt: $\hat{H} = \hat{H}_0 + V(\hat{x}) \quad \hat{V} = V(\hat{x})$

$$\rightarrow K(x, t; x_0) = \langle x | e^{-\frac{it}{\hbar} (\hat{H}_0 + \hat{V})} | x_0 \rangle \quad (7.18)$$

Da \hat{H} und \hat{P} nicht kommutieren, ist $e^{-\frac{it}{\hbar} (\hat{H}_0 + \hat{V})} \neq e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}_0} e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{V}}$, aber es gilt die „Trotter-Produktformel“:

$$e^{-\frac{it}{\hbar} (\hat{H}_0 + \hat{V})} = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(e^{-\frac{it}{\hbar n} \hat{H}_0} e^{-\frac{it}{\hbar n} \hat{V}} \right)^n \quad (7.19)$$

[Vor.: \hat{H}_0 und \hat{V} selbstadjungiert, $\hat{H}_0 + \hat{V}$ wesentlich selbstadjungiert auf dem Durchschnitt der Definitionsbereiche]

$$\rightarrow K(x, t; x_0) = \lim_{n \rightarrow \infty} \langle x | \left(e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}_0} e^{-\frac{it}{\hbar n} \hat{V}} \right)^n | x_0 \rangle \quad (7.20)$$

Einschieben von Einheitsoperatoren $\int dx_j |x_j\rangle \langle x_j|$ $j = 1, 2, \dots, n-1$)

$$\rightarrow K(x, t; x_0) = \lim_{n \rightarrow \infty} \int dx_1 \cdots dx_{n-1} \prod_{j=0}^{n-1} \langle x_{j+1} | e^{-\frac{it}{\hbar n} \hat{H}_0} e^{-\frac{it}{\hbar n} \hat{V}} | x_j \rangle \quad (7.21)$$

mit $x_n = x$

$$\langle x_{j+1} | e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}_0} e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{V}} | x_j \rangle = e^{-\frac{it}{\hbar m} V(x_j)} \langle x_{j+1} | e^{-\frac{it}{\hbar n} \hat{H}_0} | x_j \rangle = e^{-\frac{it}{\hbar n} V(x_j)} K_0(x_{j+1}, \frac{t}{n}; x_j) \quad (7.22)$$

$$= \left(\frac{mn}{2\pi i \hbar t} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{i\varepsilon}{\hbar} \left\{ \frac{m}{2} \left(\frac{x_{j+1} - x_j}{\varepsilon} \right)^2 - V(x_j) \right\} \right] \quad \text{mit } \varepsilon = \frac{t}{n} \quad (7.23)$$

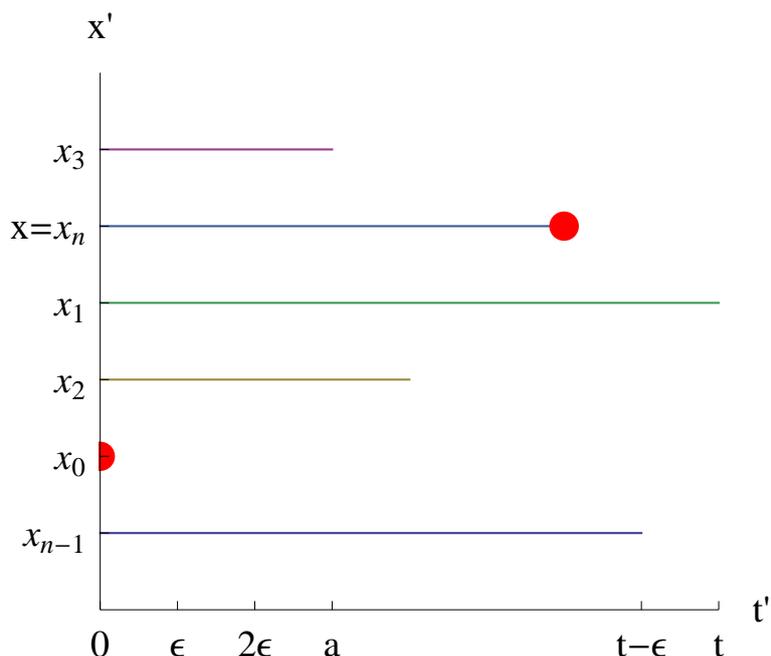
Daraus folgt die **Feynman-Kac-Formel**:

$$K(x, t; x_0) = \lim_{n \rightarrow \infty} \int dx_1 \cdots dx_{n-1} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon} \right)^{n/2} \exp \left[\frac{i\varepsilon}{\hbar} \sum_{j=0}^{n-1} \left\{ \frac{m}{2} \left(\frac{x_{j+1} - x_j}{\varepsilon} \right)^2 - V(x_j) \right\} \right] \quad (7.24)$$

Im Limes $n \rightarrow \infty$ ($\varepsilon \rightarrow 0$) wird eine beliebige Bahn von x_0 nach x beschrieben!

$$\varepsilon \sum_{j=0}^{n-1} \left\{ \frac{m}{2} \left(\frac{x_{j+1} - x_j}{\varepsilon} \right)^2 - V(x_j) \right\} \quad (7.25)$$

$$\xrightarrow[\varepsilon \rightarrow 0]{\text{formal}} \int_0^t dt' \left\{ \frac{m}{2} \left(\frac{dx'}{dt'} \right)^2 - V(x'(t')) \right\} = \int_0^t L dt' = W[x'] \quad (7.26)$$



Symbolisch: „**Pfadintegral**“ (oder auch „Funktionalintegral“) von Richard Feynman 1948

$$K(x, t; x_0) = \int \mathcal{D}x' e^{\frac{i}{\hbar} W[x']} \quad (7.27)$$

mit $\mathcal{D}x' = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{m}{2\pi i \hbar \epsilon}\right)^{1/2} dx_1 \cdots dx_{n-1}$ (Limes nach Ausführung der Integration!)
(Integriert wird über alle Wege $x'(t')$ mit $x'(0) = x_0$ und $x'(t) = x$)

Bemerkung:

1. Dirac hat schon 1933 bemerkt, dass $K_0(x, t; x_0) \propto \exp\left[\frac{i}{\hbar} W_{\text{klass.}}\right]$
für $K_0(x, t; x_0) = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar t}\right)^{1/2} \exp\left[i m \frac{(x-x_0)^2}{2\hbar t}\right]$.
Die klassische Bewegung von x_0 nach x für ein freies Teilchen erfolgt mit konstanter Geschwindigkeit $\frac{x-x_0}{t}$

$$\rightarrow W_{\text{klass.}} = \int_0^t \left(\frac{x-x_0}{t}\right)^2 dt' = \frac{m(x-x_0)^2}{2t} \quad (7.28)$$

2. $K \propto \exp\left[\frac{i}{\hbar} W_{\text{klass.}}\right]$ gilt auch für harmonischen Oszillator! [$\langle V'(\hat{x}) \rangle = V'(\langle \hat{x} \rangle)$]
3. Klassischer Grenzfall
4. QFT
5. Interpretation von Gleichung 7.21:

$$e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{H}_0} e^{-\frac{it}{\hbar} \hat{V}} = e^{-\frac{it}{\hbar} (\hat{H}_0 + \hat{V})} + \mathcal{O}(\epsilon^2) \quad (7.29)$$

Interessante Literatur hierzu: *Quantum Mechanics and Path Integrals* Feynman & Hibbs 1965