

Über den Drehimpuls der Multipolstrahlung

Von C. MORETTE DE WITT* und J. HANS D. JENSEN**

Aus dem Department of Physics, University of California, Berkeley, California

(Z. Naturforschg. **8a**, 267—270 [1953]; eingegangen am 22. Januar 1953)

Gustav Mie zum 85. Geburtstag am 29. Sept. 1953

Ein Multipol der Ordnung (L, M) , welcher mit der Frequenz ω oszilliert, strahlt nach der klassischen Elektrodynamik Drehimpuls aus. Der gesamte pro Zeiteinheit emittierte Drehimpuls \mathfrak{L} liegt in der Richtung der Polarachse. Sein Quadrat verhält sich zum Quadrat der in gleicher Zeit emittierten Energie W wie $\mathfrak{L}^2:W^2 = M^2:\omega^2$. Für ein einzelnes Quant des Strahlungsfeldes ist nach der Quantenelektrodynamik hingegen das entsprechende Verhältnis $\mathfrak{L}^2:W^2 = L(L+1):\omega^2$. Es wird gezeigt, wie diese beiden verschieden lautenden Feststellungen mit dem Korrespondenzprinzip im Einklang sind.

Unseres Wissens stellte Mie¹ als erster ein vollständiges Orthogonal-System von Lösungen der Maxwell'schen Gleichungen in Polarkoordinaten für das Vakuum auf. Die Partikular-Lösungen werden charakterisiert durch zwei diskrete ganzzahlige Indizes L, M , die die Winkelabhängigkeit der Felder bestimmen, einen kontinuierlichen Parameter k ($2\pi/k$ ist die Wellenlänge der asymptotischen Lösung im großen Abstand vom Zentrum) und einen zweiwertigen „Polarisationsindex“ τ . Man kann, wie Mie zeigte, die Lösungen derart wählen, daß der eine Wert von τ das Strahlungsfeld eines oszillierenden elektrischen Multipols der Ordnung $\langle L, M \rangle$ charakterisiert und der andere Wert von τ das Feld eines entsprechenden magnetischen Multipols. Beide Multipole oszillieren mit der Frequenz $\omega = c \cdot k$. Die Lösungen sind unten in modernerer Schreibweise, die in der späteren Literatur^{2,3,4,5,6} entwickelt wurde, in den Gln. (11) und (14) angegeben. Sie sind ein vollständiges System^{2,3,4} insoweit, als sich alle Vektorfelder \mathfrak{F} nach ihnen entwickeln lassen, die der Bedingung $\text{div } \mathfrak{F} = 0$ genügen. Diese Felder sind in letzter Zeit vielfach zur quantenmechanischen Behandlung von Strahlungsprozessen benutzt worden⁷.

Die klassisch elektrodynamische Berechnung des durch solch ein Multipolfeld ausgestrahlten Dreh-

impulses ist sehr einfach und ergibt^{3,4}, daß der pro Zeiteinheit ausgestrahlte Drehimpuls \mathfrak{L} in der Richtung der Polarachse liegt (z -Richtung) und sich zu der in gleicher Zeit ausgestrahlten Energie W verhält wie $|\mathfrak{L}|:W = M:\omega$. Die Quanteninterpretation ist naturgemäß, daß ein Quant $\hbar\omega$ die z -Komponente des Drehimpulses $M\hbar$ mit fortführt. In der klassischen Elektrodynamik ist jedoch *nur* diese Komponente vorhanden, so daß auch $\mathfrak{L}^2/W^2 = M^2/\omega^2$ gilt, während man nach der Quantenmechanik für jedes Quant das Verhältnis $L(L+1)/\omega^2$ erwarten möchte; die quantenelektrodynamische Rechnung zeigt auch, daß sich dieses Verhältnis ergibt, sofern nur eine einzige Eigenschwingung mit nur einem einzigen Quant angeregt ist.

Im Hinblick auf die vielfachen Anwendungen der Mieschen Multipolfelder schien es uns von Interesse, zu untersuchen, wie diese beiden verschiedenen Resultate sich mit dem Korrespondenzprinzip vereinbaren lassen, nach dem im Grenzfall hoher Quantenzahlen bei Bose-Feldern die klassische und quantentheoretische Behandlung ein übereinstimmendes Ergebnis liefern sollten. Das Resultat der nachstehend mitgeteilten Rechnungen erscheint recht illustrativ.

Entwickelt man das elektromagnetische Feld nach den Mieschen Partikular-Lösungen, so sind

* Maitre de Recherches on Centre de la Recherche Scientifique, Paris.

** Beurlaubt von der Universität Heidelberg.

¹ G. Mie, Ann. Physik **25**, 377 [1908].

² J. A. Stratton, Elektromagnetic Theory, Mc. Graw-Hill, New York 1941.

³ W. Heitler, Proc. Cambridge philos. Soc. **32**, 112 [1936]; Quantum Theory of Radiation, Univ. Press, Oxford 1949.

⁴ W. Franz, Z. Physik **127**, 363 [1950].

⁵ J. V. Blatt u. V. F. Weisskopf, Theoretical Nuclear Physics, Wiley, New York 1952.

⁶ B. Stech, Z. Naturforschg. **7a**, 401 [1952]; R. G. Sachs u. J. G. Brennan, Physic. Rev. **88**, 825 [1952].

⁷ Wegen weiterer Literatur und neuerer Anwendungen vgl. die Zitate in²⁻⁶.



die „Fourier-Koeffizienten“ dieser Entwicklung in der Quantenelektrodynamik als Operatoren aufzufassen, die der Erzeugung bzw. Vernichtung eines Quants dieses Feldes entsprechen und den Vertauschungsrelationen des Bose-Feldes genügen⁸:

$$A_{\sigma} A_{\sigma'}^* - A_{\sigma'}^* A_{\sigma} = \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (1)$$

Wir berechnen nun Energie und Drehimpuls gemäß

$$W = \frac{1}{8\pi} \int \left\{ \mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2 \right\} dV$$

$$\text{und } \mathfrak{J} = \frac{1}{4\pi c} \int [\mathbf{r} \times [\mathfrak{E} \times \mathfrak{H}]] dV \quad (2)$$

als Funktionen der Amplitudenoperatoren. Es folgt³, daß die Komponenten von \mathfrak{J} den Vertauschungsrelationen der Drehimpulskomponenten genügen und mit W vertauschbar sind. In der einfachsten Darstellung, die W diagonal macht, ist jeder Zustand, in dem die σ -te Eigenschwingung mit N_{σ} Quanten angeregt ist, zwar ein simultaner Eigenzustand des Operators \mathfrak{J}_z mit dem Eigenwert $\hbar \sum_{\sigma} N_{\sigma} M_{\sigma}$ ⁹, hingegen ist er im allgemeinen kein Eigenzustand von \mathfrak{J}^2 , er ist es nur in dem speziellen Fall, in dem nur eine einzige Miesche Eigenschwingung mit einem Quant angeregt ist, d. h. alle $N_{\sigma'} = 0$ sind — außer einem einzigen $N_{\sigma} = 1$. Für diesen Zustand gilt:

$$\mathfrak{J}^2 \cdot |0, \dots, 0, 1_{\sigma}, 0, \dots, 0\rangle = \hbar^2 \cdot L_{\sigma} (L_{\sigma} + 1) \cdot |0, \dots, 0, 1, 0, \dots, 0\rangle. \quad (3)$$

Eine Funktion $|0, \dots, 0, N_{\sigma}, 0, \dots, 0\rangle$, mit $N_{\sigma} \neq 1$, wird dagegen durch den Operator \mathfrak{J}^2 in eine andere Funktion der N_{σ} übergeführt¹⁰. Jedoch läßt sich leicht der Erwartungswert von \mathfrak{J}^2 in einem solchen Zustand berechnen. Wir erhalten (unter Fortlassung des Index σ):

$$\langle 0, \dots, 0, N, 0, \dots, 0 | \mathfrak{J}^2 | 0, \dots, 0, N, 0, \dots, 0 \rangle = \langle \mathfrak{J}^2 \rangle_{NN} = \{N^2 M^2 + N(L(L+1) - M^2)\} \hbar^2. \quad (4)$$

Für $N=1$ ist das identisch mit dem in (3) angegebenen Eigenwert von $\mathfrak{J}^2 = \hbar^2 L(L+1)$; hingegen ergibt sich für das Verhältnis von $\langle \mathfrak{J}^2 \rangle_{NN}$ zum Quadrat des Energieeigenwertes, $W_N^2 = (\hbar \omega N)^2$, im Grenzfall großer N :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle \mathfrak{J}^2 \rangle_{NN}}{W_N^2} = \frac{M^2}{\omega^2} \quad (5)$$

⁸ σ steht als Abkürzung für das Indexquadrupol $\sigma \approx (L, M, k, \tau)$, und $\delta_{\sigma\sigma'}$ ist nur dann ungleich Null, wenn alle vier gestrichelten Indizes mit den entsprechenden ungestrichelten Indizes übereinstimmen.

⁹ M_{σ} ist der Wert von M in dem durch σ abgekürzten

im Einklang mit dem Ergebnis der klassischen Elektrodynamik.

Das Zustandekommen der Gl. (4) müssen wir so verstehen, daß alle N Quanten zwar die z -Komponenten ihrer Drehimpulse addieren zur resultierenden z -Komponente $N \cdot M$, hingegen haben die x - und y -Komponenten für jedes der Quanten beliebige Phasen und interferieren miteinander. Daher ist das Quadrat der zur Polarachse orthogonalen Komponente gemäß (4) proportional zu N und nicht etwa proportional zu N^2 , — ein Befund, der aus der Theorie der statistischen Schwankungen wohl vertraut ist.

Durchführung der Rechnung

Das Miesche Orthogonal-System präsentiert die simultanen Lösungen der beiden Differentialgleichungen

$$\Delta \mathfrak{F} + k^2 \mathfrak{F} = 0 \text{ und } \text{div } \mathfrak{F} = 0. \quad (6)$$

Man konstruiert sie am einfachsten aus dem wohl-bekannten Lösungssystem der entsprechenden skalaren Gleichung $\Delta \Phi + k^2 \Phi = 0$

$$\Phi_{LMk} = f_{Lk}(r) Y_{LM}(\vartheta\varphi), \quad (7)$$

worin Y_{LM} die normierten Kugelfunktionen sind,

$$\int Y_{LM}^* Y_{L'M'} d\Omega = \delta_{LL'} \delta_{MM'},$$

und wir die Radialfunktionen so normieren wollen, daß

$$\int \Phi_{LMk}^* \Phi_{L'M'k'} dV = \frac{\delta_{LL'} \delta_{MM'} \delta(k-k')}{L(L+1)}. \quad (8)$$

Durch eine Randbedingung, daß $f_{Lk}(r)$ auf einer Kugelfläche mit sehr großem Radius verschwinden soll, können wir auch das k -Spektrum diskret machen, so daß $\delta_{kk'}$ an Stelle von $\delta(k-k')$ steht. Wir werden den Vektor-Operator

$$\mathfrak{Q} = \left[\mathbf{r} \times \frac{\vec{\nabla}}{i} \right], \quad (9)$$

benutzen, für den die Relationen gelten:

$$\mathfrak{Q}^2 Y_{LM} = L(L+1) Y_{LM}^M, \quad \mathfrak{Q}_z Y_{LM} = M Y_{LM}, \quad (10)$$

$$(\mathfrak{Q}_x \pm i \mathfrak{Q}_y) Y_{LM} = \sqrt{(L \mp M)(L+1 \pm M)} Y_{L, M \pm 1}.$$

Nunmehr lassen sich die Mieschen Vektorfelder sehr einfach schreiben als:

Indexquadrupel (L, M, k, τ) . Die gleiche Definition wählen wir für L_{σ} und $\omega_{\sigma} = c \cdot k_{\sigma}$.

¹⁰ Man könnte geeignete Linearkombinationen von Mieschen Multipolfeldern bilden, die \mathfrak{J}^2 simultan mit W auf Diagonalform bringen; eine solche Manipulation ist jedoch kaum von praktischem Interesse.

$$\mathfrak{F}_{LMk,0} = \mathfrak{L} \Phi_{LMk}; \quad \mathfrak{F}_{LMk,1} = \left[\frac{\vec{\nabla}}{ik} \times \mathfrak{L} \right] \Phi_{LMk}. \quad (11)$$

Da der Laplacesche Operator Δ mit \mathfrak{L} und mit $\vec{\nabla}$ vertauschbar ist, sieht man unmittelbar, daß beide \mathfrak{F} der Gl. (6) genügen, auch $\text{div } \mathfrak{F} = 0$ ist unmittelbar ersichtlich. Wegen der Orthogonalität und Vollständigkeit des Lösungssystems vergleiche¹⁻⁴. Die Normierung (8) führt zu:

$$\int \mathfrak{F}_{LMk,\tau}^* \mathfrak{F}_{L'M'k',\tau'} = \delta_{LL'} \delta_{MM'} \delta_{kk'} \delta_{\tau\tau'}. \quad (12)$$

Für den zweiwertigen „Polarisationsindex“ τ haben wir die Zahlen 0 und 1 gewählt. Man verifiziert leicht die Relation:

$$\left[\frac{\vec{\nabla}}{ik} \times \mathfrak{F}_{LMk,\tau} \right] = (-1)^\tau \cdot \mathfrak{F}_{LMk,(1-\tau)}. \quad (13)$$

Ebenfalls zeigt eine einfache Rechnung, daß die Summen

$$\mathfrak{H} = \sum_{LMk\tau} \sqrt{2\pi\hbar ck} \{ A_{LMk,\tau} \mathfrak{F}_{LMk,\tau} + A_{LMk,\tau}^* \mathfrak{F}_{LMk,\tau}^* \}, \quad (14)$$

$$\mathfrak{E} = \sum_{LMk\tau} \sqrt{2\pi\hbar ck} (-1)^{1-\tau} \{ A_{LMk,\tau} \mathfrak{F}_{LMk,1-\tau} + A_{LMk,\tau}^* \mathfrak{F}_{LMk,1-\tau}^* \}$$

die Maxwell'schen Gleichungen des Vakuums erfüllen, wenn die Zeitabhängigkeit der Amplituden durch

$$\frac{dA_{LMk,\tau}}{dt} = -ikc A_{LMk,\tau}$$

bestimmt ist. Die Felder mit $\tau = 0$ sind elektrische, mit $\tau = 1$ magnetische Multipolfelder, vgl.¹.

Nunmehr ist die Ausführung der Integrationen in (2) elementar; unter ausgiebiger Benutzung von (10) bis (13) ergibt sich, vgl.³:

$$W = \sum_{LMk\tau} \hbar \omega_k \frac{1}{2} \{ A_{LMk,\tau}^* A_{LMk,\tau} + A_{LMk,\tau} A_{LMk,\tau}^* \}, \quad (15)$$

$$\mathfrak{S}_z = \sum_{LMk\tau} \hbar M \cdot \frac{1}{2} \{ A_{LMk,\tau}^* A_{LMk,\tau} + A_{LMk,\tau} A_{LMk,\tau}^* \}, \quad (16)$$

$$\mathfrak{S}_x \pm i \mathfrak{S}_y =$$

$$\sum_{LMk\tau} \hbar \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{(L \mp M)(L+1 \pm M)} A_{L,M,k,\tau} A_{L,M \pm 1,k,\tau}^* + \sqrt{(L \pm M)(L+1 \mp M)} A_{L,M,k,\tau}^* A_{L,M \mp 1,k,\tau} \right\}. \quad (17)$$

Bei dieser Anordnung der Amplituden tritt die Nullpunktsenergie im Strahlungsfeld auf; sie führt nicht zu einem entsprechenden „Nullpunktsdrehimpuls“ des Strahlungsfeldes, da in (16) die beiden möglichen Vorzeichen von M zur gegenseitigen Kompensation der Nullpunktsterme führen. Eine Umdenung der Amplituden, die die Nullpunktsenergie des Strahlungsfeldes vermeidet, ändert nichts an den nachstehenden Ergebnissen bezüglich des Drehimpulses.

Der Operator für das Quadrat des Drehimpulses \mathfrak{S}^2 hat einen etwas unhandlichen Umfang:

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}^2 = & \frac{\hbar^2}{4} \sum_{LMk\tau} \sum_{L'M'k'\tau'} + \sqrt{(L+M)(L'+M')(L+1-M)(L'+1-M')} (A_{LMk\tau}^* A_{L,M-1,k,\tau} A_{L'M'k'\tau'}^* A_{L',M'-1,k',\tau'}^* \\ & + \text{konj. kompl.}) \\ & + \sqrt{(L-M)(L'-M')(L+1+M)(L'+1+M')} (A_{LMk\tau}^* A_{L,M+1,k,\tau} A_{L'M'k'\tau'}^* A_{L',M'+1,k',\tau'}^* \\ & + \text{konj. kompl.}) \\ & + \sqrt{(L+M)(L'-M')(L+1-M)(L'+1-M')} (A_{LMk\tau}^* A_{L,M-1,k,\tau} A_{L'M'k'\tau'}^* A_{L',M'+1,k',\tau'}^* \\ & + \text{konj. kompl.}) \\ & + \sqrt{(L-M)(L'-M')(L+1+M)(L'+1+M')} (A_{LMk\tau}^* A_{L,M+1,k,\tau} A_{L'M'k'\tau'}^* A_{L',M'-1,k',\tau'}^* \\ & + \text{konj. kompl.}). \end{aligned} \quad (18)$$

Die Anwendung der Operatormatrix auf eine Zustandsfunktion $|N'_{\sigma_1} N'_{\sigma_2} \dots\rangle$ wird jedoch verhältnismäßig einfach, weil die Matrizen $A_{LMk\tau}$ nur wenige von Null verschiedene Glieder haben. In der Darstellung¹¹, in der $\frac{1}{2}(A_{\sigma}^* A_{\sigma} + A_{\sigma} A_{\sigma}^*)$ diagonal ist, mit den Eigenwerten $N'_{\sigma} + \frac{1}{2}$, gilt¹²:

$$\begin{aligned} \langle \dots N'_{\sigma} \dots | A_{\sigma} | \dots N''_{\sigma} \dots \rangle \\ = \sqrt{N''_{\sigma}} \delta_{N'_{\sigma}, (N''_{\sigma}-1)} \prod_{\sigma' \neq \sigma} \delta_{N'_{\sigma'}, N''_{\sigma'}} \quad (19) \\ = \langle \dots N''_{\sigma} \dots | A_{\sigma}^* | \dots N'_{\sigma} \dots \rangle. \end{aligned}$$

¹¹ Wegen des Index σ vgl. ⁸ und ⁹.

¹² Vgl. z. B. G. Wentzel, Quantum Theory of Fields, New York 1949, S. 34, Gln. (6, 17).

Durch elementares, explizites Nachrechnen bestätigt man nunmehr die Gl. (3) und die im Anschluß daran genannten Feststellungen. In ebenfalls sehr elementarer Rechnung lassen sich auch die Diagonalterme der Matrix (18) aufsuchen; wir erhielten das in Gl. (4) angegebene Resultat.

Wir freuen uns, bei diesem Anlaß den Mitgliedern des Department of Physics und ihrem Chairman Professor Raymond T. Birge, für die Einladung an die University of California und die vielfältige Gastfreundschaft unseren herzlichen Dank sagen zu können.

Abschätzung für Zweizentrenintegrale

H. PREUSS

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Hamburg*

(Z. Naturforsch. 8a, 270—272 [1953]; eingegangen am 28. Februar 1953)

Die bei quantentheoretischen Rechnungen mit 1s-Funktionen¹ entstehenden Austauschintegrale werden unter Verwendung gewisser einfacherer Ionen- oder Coulomb-Integrale angenähert und nach unten und oben abgeschätzt. Das Verfahren ergibt befriedigende Ergebnisse.

Unter den bei der Untersuchung der chemischen Bindung auftretenden Zweizentrenintegralen erfordern die Austauschintegrale einen sehr beträchtlichen Rechenaufwand²; sie sind häufig überhaupt nicht mehr ausreichend numerisch angebar. Aus diesem Grunde wurde oft versucht, die Integrale abzuschätzen oder sie zumindestens anzunähern³.

Vor einiger Zeit gab Mulliken⁴ einige allgemeine Approximationen mit Hilfe von Coulomb- und Überlappungsintegralen an.

Die hier zu behandelnden Austauschintegrale haben die Form:

$$A(\alpha | p_1 p_2 p_3 p_4) = \iint r_{ik}^{-1} \exp - \alpha \{ p_1 r_{ai} + p_2 r_{bi} + p_3 r_{ak} + p_4 r_{bk} \} d\tau_i d\tau_k, \quad (1)$$

$$A(\alpha | p_1 p_2 p_3 p_4) \equiv A(\alpha | p_2 p_1 p_4 p_3) \equiv A(\alpha | p_3 p_4 p_1 p_2). \quad (1a)$$

Darin bedeuten r_{ai} , r_{bi} , r_{ik} die Abstände des i -ten Elektrons von den Zentren a , b und vom k -ten Elektron. α , p_1 , p_2 , p_3 , p_4 sind Parameter; die letzten vier werden durch die Angabe der ψ -Funktion festgelegt und entsprechen den bei der Bildung von $\psi H \psi$ entstehenden Potenzen der Exponentialfunktionen; sie sind somit immer ganzzahlig.

Es liegt nahe, die bei den Rechnungen auftretenden leicht zu behandelnden Ionenintegrale $A(\alpha | p_1 p_2 p_3 0)$ und Coulomb-Integrale $A(\alpha | p_1 0 p_3 0)$, $A(\alpha | p_1 0 0 p_4)$ zu einer Abschätzung für (1) heranzuziehen. Mit dieser Absicht bilden wir

$$\begin{aligned} r_{ik}^{-1} \exp - \alpha \{ p_1 r_{ai} + p_2 r_{bi} + p_3 r_{ak} + p_4 r_{bk} \} &\leq \exp - \alpha q (r_{ai} - r_{bi}) \\ &= \frac{1}{2} r_{ik}^{-1} [\exp - \alpha \{ (p_1 - q) r_{ai} + (p_2 + q) r_{bi} + p_3 r_{ak} + p_4 r_{bk} \} \\ &\quad + \exp - \alpha \{ (p_1 + q) r_{ai} + (p_2 - q) r_{bi} + p_3 r_{ak} + p_4 r_{bk} \}] \end{aligned} \quad (2)$$

und erhalten wegen $-R \leq r_{ai} - r_{bi} \leq R$ (R = Abstand ab) und unter Verwendung des Mittelwertsatzes die einfache Abschätzung für (1)

$$A(\alpha | p_1, p_2, p_3, p_4) \leq \frac{1}{2} [A(\alpha | p_1 + q, p_2 - q, p_3, p_4) + A(\alpha | p_1 - q, p_2 + q, p_3, p_4)], \quad (3)$$

$$\geq \frac{1}{2 \exp(q \alpha R)} [A(\alpha | p_1 + q, p_2 - q, p_3, p_4) + A(\alpha | p_1 - q, p_2 + q, p_3, p_4)].$$

* Jetzt Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen.

¹ Es wird in die Eigenfunktionen noch die „effektive Kernladungszahl“ α als Parameter eingeführt.

² N. Rosen, Physic. Rev. **38**, 255, 2099 [1931]; H. M. James, J. chem. Physics. **2**, 794 [1934].

³ W. Heitler u. F. London, Z. Physik **44**, 455 [1927]; H. Hellmann, Acta physicochimica URSS **1**, 938 [1935]; J. Sklar, J. chem. Physics **5**, 669 [1937].

⁴ R. S. Mulliken, J. chim. Physique **46**, 500 [1949]; K. Rüdénberg, J. chem. Physics **19**, 1433 [1951].