

---

Andreas Schadschneider

Theoretische Physik in 2 Semestern II:  
Struktur der Materie

---

Version: 24. Februar 2012

Wintersemester 2011/12

# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Quantenmechanik</b>	<b>5</b>
<b>1</b>	<b>Grundlagen der Quantenmechanik</b>	<b>7</b>
1.1	Klassische Physik um 1900 . . . . .	7
1.2	Offene Probleme um 1900 . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Die Quantennatur des Lichtes</b>	<b>9</b>
2.1	Hohlraumstrahlung . . . . .	9
2.2	Photoelektrischer Effekt . . . . .	11
2.3	Compton-Effekt . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Welle-Teilchen-Dualismus</b>	<b>19</b>
3.1	Materiewellen . . . . .	19
3.2	Beugung und Interferenz von Materiewellen . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Die Schrödinger-Gleichung</b>	<b>23</b>
4.1	Wellengleichung für Materiewellen . . . . .	23
4.2	Wahrscheinlichkeitsinterpretation . . . . .	24
4.2.1	Beispiel für eine eindimensionale Wahrscheinlichkeitsverteilung . . . . .	25
4.2.2	Erhaltung der Wahrscheinlichkeit . . . . .	26
4.3	Die freie Schrödinger-Gleichung: Wellenpakete . . . . .	26
4.4	Quantenmechanische Dispersion . . . . .	28
4.5	Schrödinger-Gleichung mit Potential . . . . .	29
4.6	Stationäre Schrödinger-Gleichung . . . . .	30
4.7	Beispiel: Teilchen in einem Kasten . . . . .	31
<b>5</b>	<b>Allgemeiner Formalismus der Quantenmechanik</b>	<b>35</b>
5.1	Zustände . . . . .	35
5.2	Operatoren . . . . .	38
5.3	Physikalische Interpretation von Operatoren und Eigenwerten . . . . .	39
5.4	Vertauschungsrelationen . . . . .	40

5.5	Ehrenfest-Theorem . . . . .	43
<b>6</b>	<b>Eindimensionale Potentiale</b>	<b>45</b>
6.1	Potentialstufe . . . . .	45
6.2	Rechteckbarriere . . . . .	46
6.3	Allgemeine Potentialbarriere und Tunneleffekt . . . . .	47
6.3.1	Rastertunnelmikroskop . . . . .	48
6.4	Kastenpotential endlicher Tiefe . . . . .	49
6.5	Harmonischer Oszillator . . . . .	51
6.5.1	Eigenzustände des harmonischen Oszillators . . . . .	54
6.5.2	Schwingungsquanten . . . . .	55
<b>7</b>	<b>Symmetrien, Bilder und Drehimpuls</b>	<b>57</b>
7.1	Symmetrietransformationen . . . . .	57
7.2	Symmetrien und ihre Operatordarstellung . . . . .	58
7.2.1	Spiegelinvarianz . . . . .	58
7.2.2	Translationsinvarianz . . . . .	59
7.2.3	Rotationen . . . . .	59
7.2.4	Skalar- und Vektoroperatoren . . . . .	60
7.2.5	Zeittranslation . . . . .	61
7.2.6	Diskrete Symmetrien . . . . .	61
7.3	Bilder . . . . .	62
7.3.1	Schrödinger-Bild . . . . .	62
7.3.2	Heisenberg-Bild . . . . .	62
7.4	Drehimpuls . . . . .	62
7.4.1	Bestimmung der Eigenwerte . . . . .	63
7.4.2	Bestimmung der Eigenfunktionen . . . . .	66
<b>8</b>	<b>Atomphysik</b>	<b>69</b>
8.1	Die radiale Schrödinger-Gleichung . . . . .	69
8.2	Energiespektrum . . . . .	70
8.3	Entartung . . . . .	71
8.4	Spektrallinien . . . . .	72
8.4.1	Schalenmodell des Atoms . . . . .	73
8.5	Streuzustände . . . . .	74
<b>9</b>	<b>Relativistische Quantenmechanik</b>	<b>79</b>
9.1	Klein-Gordon-Gleichung . . . . .	79
9.2	Dirac-Gleichung . . . . .	81
9.3	Spin . . . . .	83
9.4	Antiteilchen . . . . .	84

<b>10 Störungsrechnung</b>	<b>87</b>
10.1 Stationäre Störungsrechnung . . . . .	87
10.2 Entartete Störungstheorie . . . . .	90
10.3 Zeitabhängige Störungsrechnung . . . . .	91
10.4 Variationsprinzip . . . . .	93
<b>11 Mehrteilchensysteme</b>	<b>97</b>
11.1 Mehrteilchen-Wellenfunktionen . . . . .	97
11.2 Ununterscheidbarkeit . . . . .	98
11.3 Statistische Wechselwirkung . . . . .	101
11.4 Besetzungszahldarstellung . . . . .	102
11.5 Verborgene Variablen und Bell'sche Ungleichung . . . . .	107
11.5.1 Einstein-Podolsky-Rosen-Paradoxon . . . . .	107
11.5.2 Bell'sche Ungleichung . . . . .	108
<b>II Statistische Physik</b>	<b>111</b>
<b>12 Grundlagen und historische Entwicklung</b>	<b>113</b>
12.1 Das Konzept der statistischen Physik . . . . .	113
12.2 Historische Entwicklung . . . . .	114
12.3 Ein Beispiel: Das ideale Gas . . . . .	115
<b>13 Grundzüge der Thermodynamik</b>	<b>119</b>
13.1 Thermisches Gleichgewicht . . . . .	119
13.2 Arbeit, Energie und Wärme . . . . .	120
13.3 Kreisprozesse . . . . .	124
13.3.1 Carnot'scher Kreisprozess . . . . .	124
13.3.2 2. Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	128
13.4 Entropie . . . . .	129
13.4.1 Irreversible Prozesse . . . . .	130
13.5 Gibbs'sche Fundamentalform . . . . .	132
13.6 Entropie und Gleichgewicht . . . . .	133
13.7 3. Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	135
13.8 Zusammenfassung der Thermodynamik . . . . .	136
<b>14 Die Boltzmann'sche Entropie</b>	<b>139</b>
14.1 Mikro- und Makrozustände . . . . .	139
14.2 Die Entropie des klassischen idealen Gases . . . . .	141
14.3 Eigenschaften der Boltzmann'schen Entropie . . . . .	143
14.3.1 Additivität . . . . .	144
14.3.2 Extremaleigenschaft . . . . .	144
14.3.3 Irreversibilität . . . . .	145

14.3.4	3. Hauptsatz und Restentropie von Eis . . . . .	146
<b>15</b>	<b>Die Verteilungen der statistischen Physik</b>	<b>149</b>
15.1	Mikrokanonische Gesamtheit . . . . .	149
15.2	Kanonische Gesamtheit . . . . .	150
15.3	Entropie von Wahrscheinlichkeitsverteilungen . . . . .	152
15.4	Freie Energie und thermodynamische Potentiale . . . . .	154
15.5	Kanonische Beschreibung des klassischen idealen Gases . . . . .	155
15.6	Die semiklassische Zustandssumme und der klassische Gleichverteilungssatz . .	157
15.7	Die großkanonische Gesamtheit . . . . .	159
<b>16</b>	<b>Ideale Quantengase</b>	<b>161</b>
16.1	Besetzungszahlen . . . . .	162
16.2	Das ideale Fermi-Gas . . . . .	164
16.2.1	Grundzustand ( $T = 0$ ) . . . . .	164
16.2.2	Beispiele für stark entartete Quantengase . . . . .	166
16.2.3	Endliche Temperaturen ( $0 < T \ll T_F$ ) . . . . .	167
16.3	Das ideale Bose-Gas . . . . .	169
16.3.1	Bose-Einstein-Kondensation . . . . .	169
16.3.2	Thermodynamik der kondensierten Phase . . . . .	171
16.3.3	Physikalische Realisierung der Bose-Einstein-Kondensation . . . . .	172
16.4	Das Photonengas . . . . .	173
<b>17</b>	<b>Phasenübergänge</b>	<b>177</b>
17.1	Van der Waals-Gleichung . . . . .	177
17.2	Phasenkoexistenz und Maxwell-Konstruktion . . . . .	178

**Teil I**

**Quantenmechanik**



# Kapitel 1

## Grundlagen der Quantenmechanik

### 1.1 Klassische Physik um 1900

Zum Ende des 19. Jahrhunderts beruhte das physikalische Weltbild auf drei wohletablierten Theorien:

- Mechanik (Newton, Lagrange, Hamilton,...)
- Elektrodynamik (Faraday, Maxwell,...)
- Thermodynamik (Clausius, Boltzmann, Gibbs,...)

Die beiden ersten Theorien haben Sie in Teil I der Vorlesung bereits kennengelernt. Nicht wenige Wissenschaftler sahen die Physik kurz vor ihrem Abschluss. Tatsächlich hat man Max Planck vom Physikstudium abgeraten, da eigentlich alles Wichtige bekannt sei.

Es gab aber trotzdem noch einige Baustellen und offene Probleme, selbst bei den etablierten Theorien. So standen die Galilei-Invarianz der Mechanik und die Lorentz-Invarianz der Elektrodynamik in einem gewissen Widerspruch. Dieser wurde 1905 durch Einstein aufgelöst, indem er die klassische Mechanik zur Speziellen Relativitätstheorie modifizierte. Hierdurch wurde auch der Äther in der Elektrodynamik überflüssig.

Auch an der Schnittstelle zwischen Thermodynamik und Elektrodynamik gab es grundlegende Probleme. Die statistische Behandlung des Strahlungfeldes führt zur sog. *Ultraviolett Katastrophe* (siehe Kap. 2.1). Diese Problem wurde, zumindest formal, 1900 durch Max Planck gelöst, indem er die Quantisierung der Feldenergie annahm. Wie sich später zeigte, war dies gewissermaßen die Geburtsstunde der Quantentheorie.

### 1.2 Offene Probleme um 1900

Trotz der Erfolge der klassischen Mechanik und Elektrodynamik gab es Anfang des 20. Jahrhunderts noch zahlreiche offene Fragen:



- Atomphysik: Existenz von Atomen, deren Größe und Gründe für ihre Stabilität, Struktur von Atomspektren (diskrete Linien!), Linienaufspaltung in elektrischen und magnetischen Feldern (Stark-, Zeeman-Effekt), Wechselwirkung von Licht und Atomen
- Molekülphysik: Molekülspektren, chemische Bindung
- Kernphysik: Spektren, Kernreaktionen, radioaktiver Zerfall
- Teilchenphysik: Streuung, Zerfall, Wechselwirkung mit Strahlung
- makroskopische Phänomene: Schwarzkörperstrahlung, Ferromagnetismus, Supraleitung

Die Quantenmechanik ist in der Lage, alle diese Phänomene qualitativ und quantitativ zu beschreiben.

# Kapitel 2

## Die Quantennatur des Lichtes

Die Wellennatur des Lichtes wurde spätestens mit dem Young'schen Doppelspaltversuch (1801) überzeugend nachgewiesen. Maxwell (1864) sagte die Existenz von elektromagnetischen Wellen voraus, die dann von Hertz (1887) experimentell nachgewiesen wurden. Trotzdem gab es gewisse Befunde, die sich nicht mit dem Bild des Lichtes als einer elektromagnetischen Welle interpretieren liessen.

### 2.1 Hohlraumstrahlung

Die **Hohlraum-** oder **Schwarzkörperstrahlung** ist die Strahlung, die von einem idealen schwarzen Körper ausgesendet wird. Ein solcher **schwarzer Körper** absorbiert die gesamte einfallende Strahlung und erscheint daher schwarz. Im thermischen Gleichgewicht, muss er bei jeder Frequenz genausoviel Energie abstrahlen, wie er absorbiert.

Die Intensitätsverteilung dieser Strahlung war lange nicht verstanden. Es gab eine Formel, die das Verhalten bei kleinen Wellenlängen gut beschreibt, das **Wiensches Gesetz**

$$u(\lambda, T) \sim \frac{e^{-\frac{c}{\lambda T}}}{\lambda^5} \quad (2.1.1)$$

und eine, die bei großen Wellenlängen funktionierte, das **Rayleigh-Jeans-Gesetz**

$$u(\lambda, T) \sim \lambda^{-4}. \quad (2.1.2)$$

Planck gelang es dann 1900 eine Formel abzuleiten, die für alle Wellenlängen gültig ist und die die bekannten Gesetze als Grenzfälle enthält. Die **Plancksche Strahlungsformel**

$$\mu(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (2.1.3)$$

gibt die **spektrale Strahlungsenergiedichte**, also die Strahlungsenergie pro Volumen und Wellenlängenintervall an.

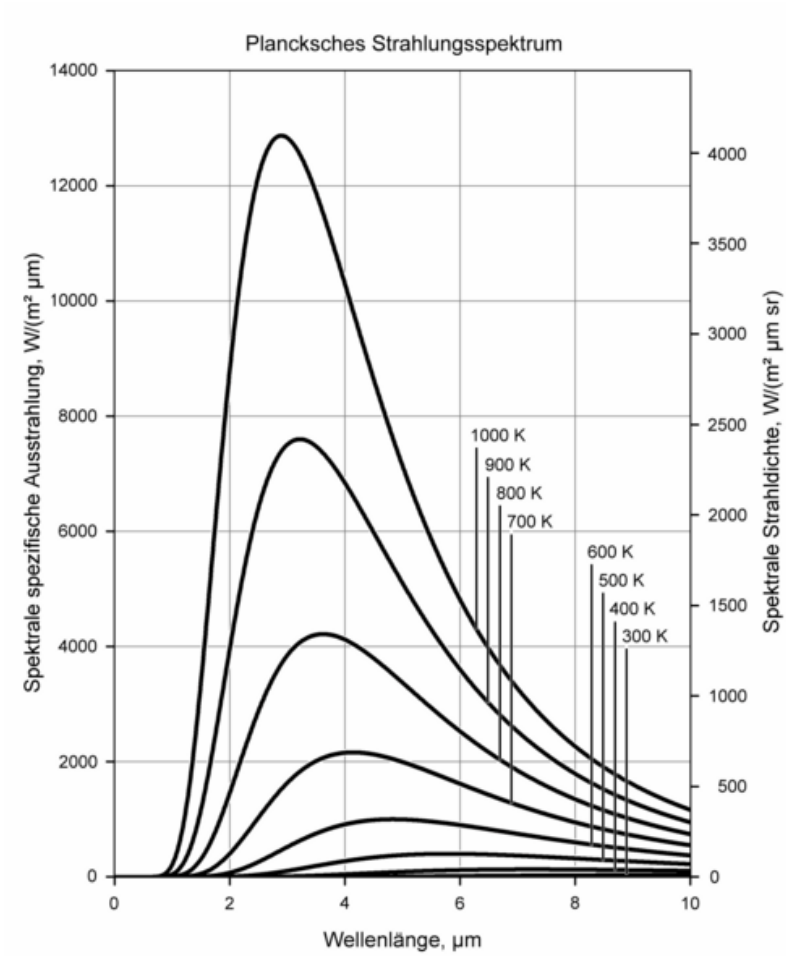


Abbildung 2.1.1: Das Plancksche Strahlungsgesetz.



Abbildung 2.1.2: Klassisch kann sich Energie kontinuierlich ändern, quantenmechanisch nur in vorgegeben Schritten. Ersteres kann mit mit einer schiefen Ebene vergleichen, letzteres mit einer Treppe.

Die Herleitung erfordert die **Plancksche Quantenhypothese**: Die Energie der molekularen Schwingungen kann nur ein Vielfaches von  $hf$  sein:

$$E = nhf. \quad (2.1.4)$$

Diese ist also nicht kontinuierlich verteilt, sondern in Form von **Energiequanten** der Größe  $hf$ . Die Situation ähnelt daher eher einer Treppe als einer schiefen Ebene, auf der sich die Höhe kontinuierlich ändert (Abb. 2.1.2).

Planck hielt diese Hypothese zunächst nur für einen mathematischen Trick. Die fundamentale Bedeutung wurde erst später erkannt, als Einstein 1905 argumentierte, dass Licht tatsächlich nur in Quanten mit der Energie  $hf$  emittiert wird.

## 2.2 Photoelektrischer Effekt

Dieser Effekt wird auch **Hallwachs-Effekt** oder **Photoeffekt** genannt.

Abb. 2.2.1 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Experiments. Eine metallische Elektrode wird in einer Vakuumröhre mit Licht bestrahlt. Ab einer bestimmten Frequenz des eingestrahlt Lichtes fließt ein Strom zur Elektrode. Diesen Strom bezeichnet man als **Photostrom**. Im Dunkeln fließt dagegen kein Strom.

Dies interpretiert man folgendermaßen: Durch den Lichteinfall werden die Elektronen aus dem Metall herausgeschlagen (Abb. 2.2.2). Dies ist vereinbar mit der Wellennatur des Lichtes.

Einstein hat dann festgestellt, dass Wellen- und Teilchentheorie des Lichtes unterschiedliche Vorhersagen über die Details dieses Effektes machen. Dies eröffnete eine weitere Möglichkeit, zwischen den beiden konkurrierenden Theorien zu unterscheiden. Für seine Arbeit zum Photoeffekt erhielt Einstein dann im Jahre 1921 den Nobelpreis.

Mit dem Versuchsaufbau aus Abb. 2.2.1 misst man die maximale kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}^{\text{max}}$  der emittierten Elektronen. Dazu wird die variable Gegenspannung so eingestellt, dass der Strom verschwindet. Dies passiert bei einer Spannung  $V_0$ . Daraus folgt  $E_{\text{kin}}^{\text{max}} = eV_0$ .

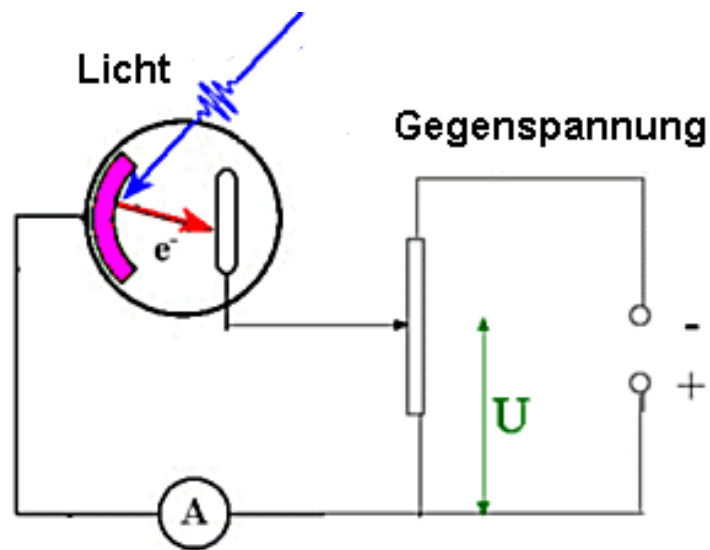


Abbildung 2.2.1: Der Photoeffekt: Versuchsaufbau.

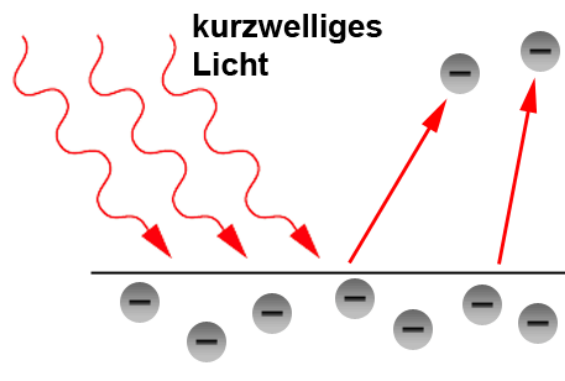


Abbildung 2.2.2: Durch den Lichteinfall werden die Elektronen aus dem Metall herausgeschlagen, wenn die Wellenlänge des Lichtes hinreichend kurz ist.

Wir vergleichen nun die Vorhersagen der Wellen- und Teilchentheorie des Lichtes, insbesondere über den Einfluss der Frequenz und Intensität der einfallenden Strahlung.

- **Vorhersagen der Wellentheorie:**

Wir nehmen an, dass die Bestrahlung mit monochromatischem Licht erfolgt. Die Strahlung ist dann charakterisiert durch die Intensität und die Wellenlänge (bzw. Frequenz).

- Erhöhung der Intensität: Die Anzahl der herausgeschlagenen Elektronen wird größer, ebenso deren maximale kinetische Energie. Der Grund dafür ist, dass eine höhere Intensität zu einer größeren Amplitude des elektrischen Feldes führt und dies wiederum zu einer höheren Geschwindigkeit wegen der größeren Feldstärke.
- Die Frequenz wirkt sich nicht auf die maximale kinetische Energie  $E_{\text{kin}}^{\text{max}}$  aus, nur die Intensität.

- **Vorhersagen der Teilchentheorie:**

Hier wird angenommen, dass monochromatisches Licht der Frequenz  $f$  aus Teilchen (**Photonen**) der Energie  $hf$  besteht.

- Erhöhung der Intensität: Wenn mehr Photonen im Strahl sind, deren Energie jedoch unverändert  $hf$  beträgt, ändert sich die maximale kinetische Energie  $E_{\text{kin}}^{\text{max}}$  nicht. Es werden aber mehr Elektronen herausgeschlagen.
- Erhöhung der Frequenz: Eine höhere Photonenenergie führt dazu, dass die maximale kinetische Energie  $E_{\text{kin}}^{\text{max}}$  wächst.

Experimentell werden die Vorhersagen der Teilchentheorie bestätigt (Millikan 1913/14). Daher ergibt sich folgendes detailliertes Bild des Photoeffekts:

- Elektronen werden durch Stöße mit den Photonen aus dem Metall herausgelöst (Photon wird absorbiert), wobei die gesamte Photonenenergie auf das Elektron übertragen wird.
- Die Herauslösung aus dem Metall erfordert eine Minimalenergie  $W_0$ , die **Austrittsarbeit**  $W_0$ . Diese wird nur erreicht, falls die Energie  $hf$  der Photonen größer als  $W_0$ . Ist die Frequenz also zu niedrig ( $f < f_0$ ), so können keine Elektronen herausgelöst werden und es fließt kein Strom.

Die Energiebilanz für das am schwächsten gebundene Elektron lautet daher:

$$\boxed{hf = E_{\text{kin}}^{\text{max}} + W_0 \quad \text{mit} \quad W_0 = hf_0,} \quad (2.2.1)$$

wobei  $E_{\text{kin}}^{\text{max}} = eV_0$  über die angelegte Gegenspannung  $V_0$  bestimmt wird, d.h.

$$V_0 = \frac{h}{e}(f - f_0). \quad (2.2.2)$$

Dies eröffnet also eine Möglichkeit, das Plancksche Wirkungsquantum  $h$  experimentell aus der Steigung der Kurve (Abb. 2.2.3) zu bestimmen.

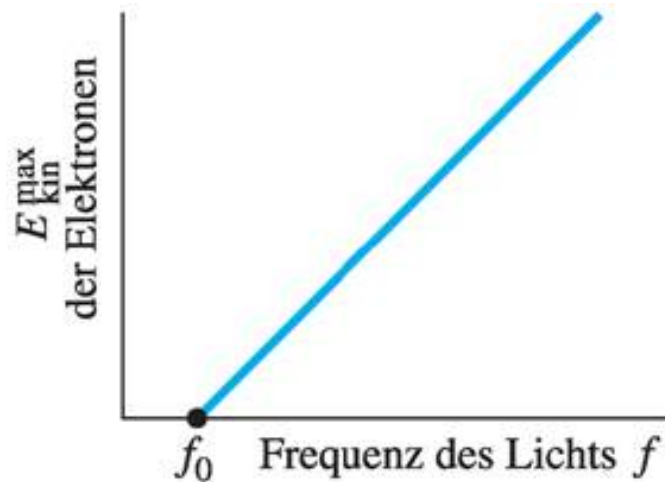


Abbildung 2.2.3: Typische Messkurve beim Photoeffekt. Durch Extrapolation der Geraden kann aus dem Schnittpunkt mit der  $x$ -Achse die Austrittsarbeit  $W_0$  abgelesen werden.

## 2.3 Compton-Effekt

Compton fand 1923 bei Experimenten, dass bei Streuung von kurzwelligem Licht (Röntgenstrahlung) der Wellenlänge  $\lambda$  das gestreute Licht eine größere Wellenlänge  $\lambda'$  als das einfallende Licht besitzt, d.h. eine geringere Frequenz und damit Energie.

Die Erklärung dieses **Compton-Effekts** erfordert das Teilchen- bzw. Photonenbild der elektromagnetischen Strahlung: Photonen stoßen mit Elektronen zusammen, wobei Energie und Impuls übertragen werden.

Es handelt sich um einen elastische Stoß und es gelten der Energieerhaltungssatz

$$E_\lambda + E = E_{\lambda'} + E' \quad (2.3.1)$$

und der Impulserhaltungssatz

$$\underline{p}_\lambda = \underline{p}_{\lambda'} + \underline{p}', \quad (2.3.2)$$

wobei Energie und Impuls der Photonen durch

$$E_\lambda = hf = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{bzw.} \quad p_\lambda = \frac{E_\lambda}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (2.3.3)$$

gegeben sind und die relativistische Energie bzw. Impuls des Elektrons durch

$$E(v) = \frac{m_e c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \text{bzw.} \quad p(v) = \frac{m_e v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (2.3.4)$$

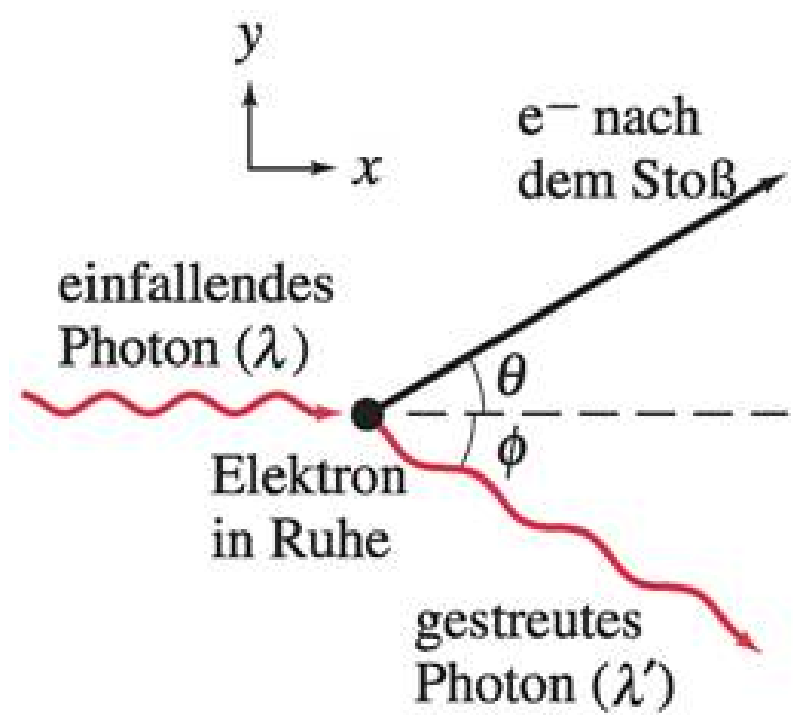


Abbildung 2.3.1: Beim Comptoneffekt wird ein Photon an einem Elektron gestreut.

Mit der Abkürzung  $\gamma = 1/\sqrt{1 - v^2/c^2}$  lautet die Energiebilanz:

$$\frac{hc}{\lambda} + m_e c^2 = \frac{hc}{\lambda'} + \gamma m_e c^2 \quad (2.3.5)$$

Beim Impulssatz unterscheiden wir die beiden Komponenten des Impulses. Für die Komponente in  $x$ -Richtung gilt (siehe Abb. 2.3.1)

$$\frac{h}{\lambda} = \frac{h}{\lambda'} \cos \phi + \gamma m_e v \cos \theta \quad (2.3.6)$$

und für die Komponente in  $y$ -Richtung (Abb. 2.3.1):

$$0 = \frac{h}{\lambda'} \sin \phi - \gamma m_e v \sin \theta. \quad (2.3.7)$$

**Bestimmung der Compton-Verschiebung**  $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$

Da die Geschwindigkeit des herausgeschlagenen Elektrons recht groß werden kann, rechnen wir sicherheitshalber relativistisch. Im Rahmen der Relativitätstheorie hängen Energie  $E$  und Impuls  $p$  eines Teilchens der (Ruhe-)Masse  $m$  über

$$E^2 = (mc^2)^2 + p^2 c^2 \quad (2.3.8)$$



zusammen. Speziell für Photonen (bei einer Wellenlänge  $\lambda$ ) gilt, da sie masselos sind

$$E_\lambda = p_\lambda c. \quad (2.3.9)$$

Somit erhalten wir, wenn wir die Energiebilanz quadrieren:

$$\begin{aligned} E'^2 &= (E + E_\lambda - E_{\lambda'})^2 = (E + p_\lambda c - p_{\lambda'} c)^2 \\ &= E^2 + p_\lambda^2 c^2 + p_{\lambda'}^2 c^2 - 2p_\lambda p_{\lambda'} c^2 + 2E p_\lambda c - 2E p_{\lambda'} c. \end{aligned} \quad (2.3.10)$$

Andererseits folgt aus der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung

$$E'^2 = (m_e c^2)^2 + p'^2 c^2 = (m_e c^2)^2 + (\underline{p}_\lambda - \underline{p}_{\lambda'})^2 c^2 = (m_e c^2)^2 + p_\lambda^2 c^2 + p_{\lambda'}^2 c^2 - 2\underline{p}_\lambda \cdot \underline{p}_{\lambda'} c^2, \quad (2.3.11)$$

wobei wir im zweiten Schritt die Impulserhaltung ausgenutzt haben. Da nach den Regel für das Skalarprodukt  $\underline{p}_\lambda \cdot \underline{p}_{\lambda'} = p_\lambda p_{\lambda'} \cos \phi$  gilt, erhalten wir durch Vergleich der beiden Ausdrücke für  $E'^2$  schließlich

$$2p_\lambda p_{\lambda'} c^2 (1 - \cos \phi) = 2E(p_\lambda - p_{\lambda'}) c. \quad (2.3.12)$$

Mit  $p_\lambda = h/\lambda$  und  $E = m_e c^2$  ergibt sich die **Compton-Verschiebung** zu

$$\boxed{\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \varphi) = \lambda_C (1 - \cos \varphi)}, \quad (2.3.13)$$

wobei

$$\lambda_C = \frac{h}{m_e c} = 2.43 \cdot 10^{-12} \text{ m} \quad (2.3.14)$$

die sog. **Compton-Wellenlänge** des Elektrons ist. Sie ist etwa 100mal kleiner als ein Atom.

Bei der Herleitung haben wir angenommen, dass das Elektron ruht und nur sehr schwach an ein Atom gebunden ist. Dies ist natürlich nicht immer erfüllt. Abb. 2.3.2 zeigt ein typisches experimentelles Ergebnis für die Strahlungsintensität bei verschiedenen Winkeln.

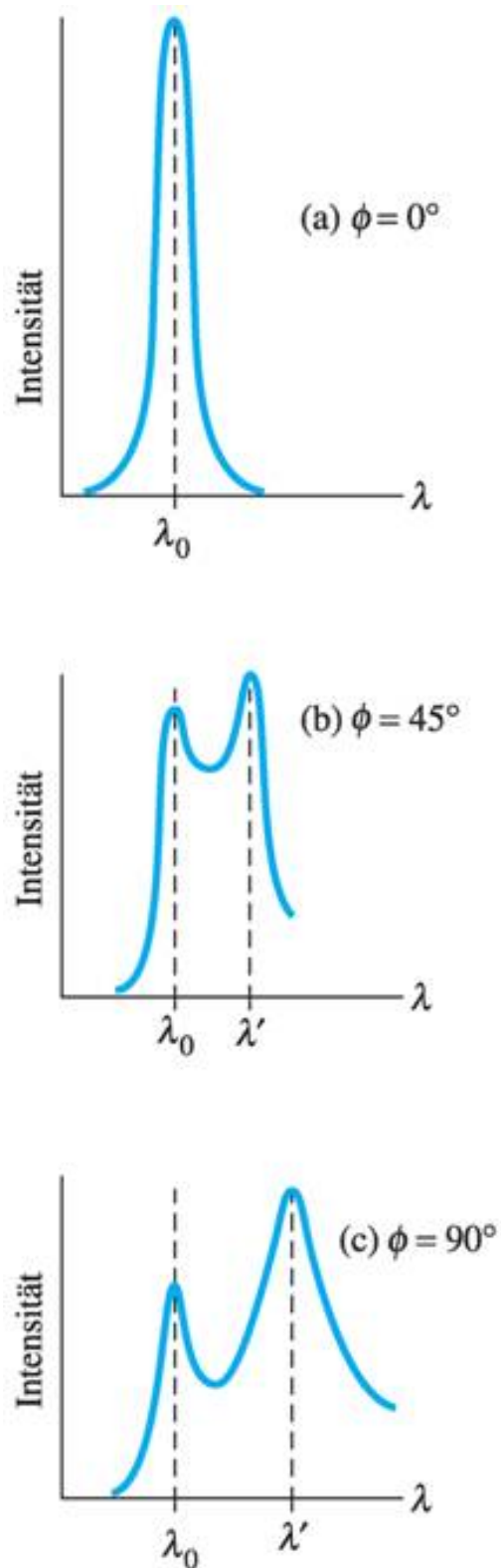


Abbildung 2.3.2: Strahlungsintensität der an Graphit gestreuten Photonen bei drei verschiedenen Winkeln: In (a) ist  $\varphi = 0^\circ$  und  $\lambda' = \lambda$ . In (b) und (c) beobachtet man zwei Maxima: Eines bei  $\lambda'$ , das sich aus der Compton-Streuung an fast freien Valenzelektronen des Kohlenstoffs ergibt und ein zweites nahe  $\lambda$ , das auf die Streuung an stark gebundenen Elektronen zurückgeht.



# Kapitel 3

## Welle-Teilchen-Dualismus

### 3.1 Materiewellen

Anfang des 20. Jahrhunderts wusste man also, dass sich Licht sowohl wie eine Welle als auch wie ein Teilchen verhalten kann. Ersteres führt zu Phänomenen wie Beugung und Interferenz, letzteres zum Photo- und Comptoneffekt. Ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Beschreibungen wird über die Beziehungen  $E = hf$  und  $p = h/\lambda$  hergestellt.

Im Gegensatz dazu hielt man zu jener Zeit Materie für ein reines Teilchenphänomen. Es gab keinerlei Experimente, die dieser Annahme widersprochen hätten.

L.V. de Broglie<sup>1</sup> hat dann aber 1923 im Rahmen seiner Doktorarbeit vorgeschlagen, dass der Welle-Teilchen-Dualismus nicht nur für Licht, sondern für alle Teilchen gilt. Der Zusammenhang zwischen Impuls und Wellenlänge soll dabei der gleiche wie bei den Photonen sein. Für diese Idee wurde er 1929 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

Es werden also allen Teilchen Welleneigenschaften zugeschrieben. Ein Teilchen, das die Energie  $E$  und den Impuls  $\underline{p}$  besitzt, kann demnach auch als eine Welle mit der Frequenz  $\omega$  und dem Wellenvektor  $\underline{k}$  aufgefasst werden, wobei

$$\omega = \frac{E}{\hbar}, \quad \underline{k} = \frac{\underline{p}}{\hbar} \quad (3.1.1)$$

$\lambda = \frac{h}{p}$  wird dabei auch als **Broglie-Wellenlänge** bezeichnet.

Um ein Gefühl für die Größenordnungen zu bekommen, wollen wir zwei Beispiele betrachten:

1. Eine Kugel mit der Masse  $m = 0,20$  kg und der Geschwindigkeit  $v = 15$  m/s (also 54 km/h) hat eine Wellenlänge von  $\lambda = 2,2 \cdot 10^{-34}$  m.
2. Elektronen, die durch eine Potentialdifferenz von  $U = 100$  V beschleunigt wurden (entsprechend einer Geschwindigkeit von  $v = 5,9 \cdot 10^6$  m/s) besitzen eine Wellenlänge von  $\lambda = 1,2 \cdot 10^{-10}$  m.

---

<sup>1</sup>Aussprache: "De Breu".

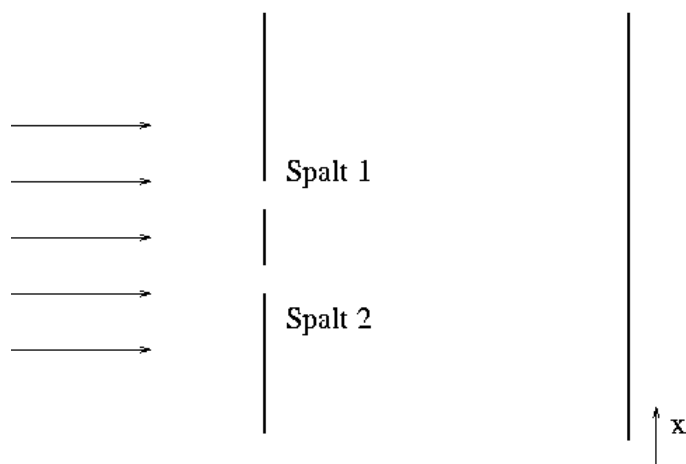


Abbildung 3.2.1: Doppelspaltexperiment: Auf dem Schirm wird das Intensitätsmuster  $I_1(x)$ ,  $I_2(x)$ ,  $I(x)$  beobachtet, wenn Spalt 1 bzw. Spalt 2 bzw. beide Spalte offen sind.

Man sieht, dass die Compton-Wellenlängen für makroskopische Objekte sehr klein sind. Daher macht sich der Wellencharakter in der Regel im Alltag nicht bemerkbar. Aber die Beugung von Elektronen mit kleinem Impuls an Strukturen der Größenordnung  $10^{-10}$  m sollte möglich sein. In dieser Größenordnung liegen die periodischen Abstände von Kristallen.

## 3.2 Beugung und Interferenz von Materiewellen

Wir betrachten einen Doppelspalt (Abb. 3.2.1). Durch Beugungseffekte entsteht kein scharfes Bild der Spalte. Auf einem Schirm beobachten wir folgende Intensitätsverteilungen<sup>2</sup>:

1. Spalt 1 auf, Spalt 2 geschlossen: Intensitätsmuster  $I_1(x)$
2. Spalt 2 auf, Spalt 1 geschlossen: Intensitätsmuster  $I_2(x)$
3. beide Spalte offen: Intensitätsmuster  $I(x)$

Für einen klassischen Teilchenstrahl (z.B. einen dünnen Sandstrahl) können wir für jedes Teilchen eindeutig bestimmen, durch welchen Spalt es gegangen ist. Wenn sich die Teilchen nicht beeinflussen, gilt  $I(x) = I_1(x) + I_2(x)$ .

Für eine klassische Welle überlagern sich im Fall 3 die Amplituden  $A_j(x)$ , d.h.  $A(x) = A_1(x) + A_2(x)$ . Daher gilt für die Intensität

$$I(x) = |A(x)|^2 \neq |A_1(x)|^2 + |A_2(x)|^2 = I_1(x) + I_2(x), \quad (3.2.1)$$

---

<sup>2</sup> $x$  sei die Koordinate auf dem Schirm.

d.h. auf Grund von Interferenzeffekten addieren sich die Intensitäten nicht einfach wie für klassische Teilchen.

Mittlerweile lassen sich Experimente mit *einzelnen* Photonen ausführen. Dabei hat man folgende Erkenntnisse gewonnen:

- Interferenzmuster entstehen nicht durch eine Wechselwirkung der Photonen, d.h. die Photonen "interferieren" mit sich selbst.
- Das Interferenzmuster entsteht durch einzelne Ereignisse, d.h. sukzessive durch das "zufällige" Auftreffen von Teilchen auf dem Schirm (Abb. 3.2.2).
- Das Interferenzmuster verschwindet, wenn einer der Spalte geschlossen wird.
- Die Teilchen laufen nicht auf wohldefinierten Bahnen und können jeden Ort des Schirmes erreichen.

Davisson und Germer haben deshalb 1927 folgendes Experiment ausgeführt, für das Davisson 1937 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde: Durch die Beugung eines Elektronenstrahls an einem (Ein-)Kristall erhält man ein Beugungsbild, das ganz analog zu dem von elektromagnetischer Strahlung aussieht. Die Muster entstehen durch konstruktive Interferenz von Strahlen, die an unterschiedlichen Gitterebenen des Kristalls reflektiert werden.

Ein anderes Experiment wurde 1927 von G.P. Thomson (Nobelpreis 1937, dem Sohn von J.J. Thomson, dem „Entdecker“ des Elektrons) durchgeführt. Er zeigte die Beugung von Elektronen an einer dünnen Aluminiumfolie (oder Graphit). Die Folie besitzt viele unterschiedlich orientierte Kristalle. Es gibt also stets Kristalle, für die die Bragg-Bedingung erfüllt ist.

Später wurde auch die Beugung von Elektronenstrahlen am Doppelspalt beobachtet. Es entsteht dabei das bereits vom Licht bekannte Interferenzmuster. Dieses Experiment kann man auch durchführen, indem man die Elektronen *einzelnen* auf den Doppelspalt schießt. Der Auftreffpunkt eines einzelnen Elektrons ist dann zufällig, aber nach einer Weile entsteht trotzdem langsam das bekannte Muster (Abb. 3.2.2).

Eine wichtige Anwendung der Wellennatur des Elektrons ist das Elektronenmikroskop.

Mittlerweile wurden weitere Interferenzexperimente mit massiven Teilchen durchgeführt, z.B. für

- Atome, kleine Moleküle (Estermann und Stern, 1930)
- Neutronen (von Halban und Preiswerk, 1936)
- C<sub>60</sub>-Moleküle, Biomoleküle (Zeilinger und Mitarbeiter, seit 1999).

Experimentell hat man also gezeigt, dass der Welle-Teilchen-Dualismus für Licht *und* Materie gültig ist. Beide Aspekte ergänzen sich. Die Art des Experiments entscheidet, ob der Welle- oder Teilchencharakter zutrifft. Dies hat Bohr in folgendem **Komplementaritätsprinzip** zusammengefasst:

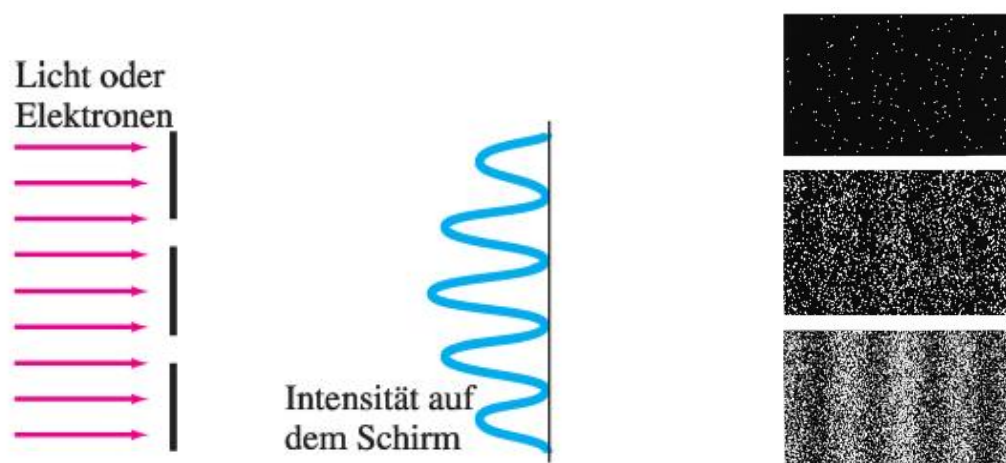


Abbildung 3.2.2: Bei der Beugung von Elektronen am Doppelspalt beobachtet man die aus der Optik bekannte Intensitätsverteilung (links). Sie entsteht auch, wenn man den Doppelspalt sukzessive mit einzelnen Elektronen beschiesst, nicht mit einem Elektronenstrahl (rechts).

Zum Verständnis eines Experiments muss man entweder das Wellen- oder das Teilchenmodell anwenden, aber nicht beide gleichzeitig.

Damit steht man vor dem Problem, eine konsistente Beschreibung von Quantenobjekten mit Teilchen- und Welleneigenschaften zu entwickeln. Aus Experimenten mit Photonen wissen wir:

- Die Welleneigenschaften der Photonen werden durch die Wellengleichung

$$\nabla^2 \underline{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \underline{E}}{\partial t^2} \quad (3.2.2)$$

(für elektromagnetische Strahlung im Vakuum) beschrieben.

- Die Intensität  $I(\underline{r}, t) \sim |\underline{E}(\underline{r}, t)|^2$  der Strahlung wird als Nachweiswahrscheinlichkeit für Photonen am Ort  $\underline{r}$  zur Zeit  $t$  interpretiert.

Durch den zweiten Punkt wird der Zufall ein wesentlicher Bestandteil der Quantentheorie. Der Preis für die Auflösung des Widerspruchs zwischen Wellen- und Teilchenbild ist daher die Aufgabe des klassischen Determinismus.

# Kapitel 4

## Die Schrödinger-Gleichung

Im folgenden wollen wir die zentrale Gleichung der Quantenmechanik, die **Schrödinger-Gleichung** motivieren. Wir folgen dabei der Argumentation Schrödingers.

### 4.1 Wellengleichung für Materiewellen

Die klassische Energie-Impuls-Beziehung für ein freies (nicht-relativistisches) Teilchen lautet bekanntermaßen

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}. \quad (4.1.1)$$

Unter Berücksichtigung von  $E = \hbar\omega$  und  $\underline{p} = \hbar\underline{k}$  ergibt sich hieraus folgende Dispersionsrelation für Materiewellen:

$$\boxed{\omega(\underline{k}) = \frac{\hbar k^2}{2m}}. \quad (4.1.2)$$

Gesucht ist nun eine Wellengleichung, die auf die Dispersion (4.1.2) führt! Dazu schauen wir uns zunächst die Situation in der Elektrodynamik an. Hier haben wir die Wellengleichung

$$\nabla^2 E_j = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E_j}{\partial t^2} \quad (4.1.3)$$

für jede Komponente  $E_j$  des elektrischen (und magnetischen) Feldes. Machen wir den Ansatz

$$E_j(\underline{r}, t) = E_j^{(0)} e^{i(\underline{k} \cdot \underline{r} - \omega t)} \quad (4.1.4)$$

so sehen, dass dies eine Lösung der Wellengleichung (4.1.3) ist, falls

$$\omega^2(\underline{k}) = c^2 k^2 \quad \text{d.h.} \quad \omega(\underline{k}) = ck \quad (4.1.5)$$

ist. Hierbei haben wir ausgenutzt, dass die Zeitableitung von (4.1.4) i.w. den Faktor  $-i\omega$  liefert, der Gradient den Faktor  $i\underline{k}$ , d.h. wir haben die Identifikation

$$\frac{\partial}{\partial t} \longrightarrow -i\omega \longrightarrow -i \frac{E}{\hbar} \quad (4.1.6)$$

$$\nabla \longrightarrow i\underline{k} \longrightarrow \frac{i}{\hbar} \underline{p}. \quad (4.1.7)$$



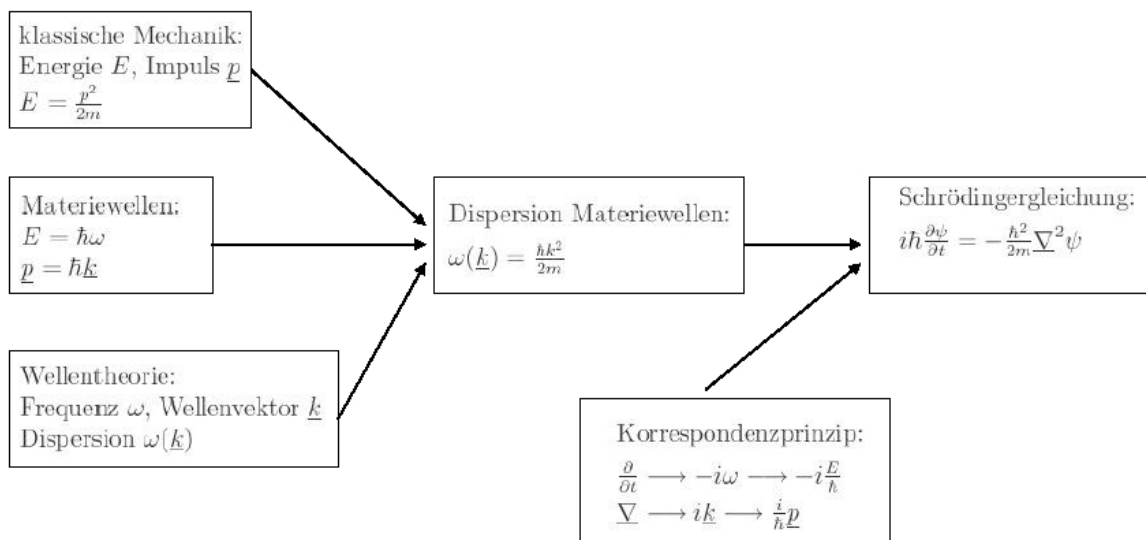


Abbildung 4.1.1: Schema zur Begründung der Schrödinger-Gleichung.

Dies liefert die quantenmechanischen Ersetzungsregel, die auch als **Korrespondenzprinzip** bezeichnet werden:

$$E \longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad (4.1.8)$$

$$\underline{p} \longrightarrow -i\hbar \nabla. \quad (4.1.9)$$

Angewandt auf die klassische Energie-Impuls-Beziehung  $E = \frac{p^2}{2m}$  für ein freies Teilchen erhält man hieraus die **freie Schrödinger-Gleichung**

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi \quad (4.1.10)$$

mit einer **Wellenfunktion**  $\psi(\underline{r}, t)$ .

## 4.2 Wahrscheinlichkeitsinterpretation

In Kapitel 3.2 hatten wir die Intensität als Nachweiswahrscheinlichkeit eines Teilchens interpretiert. Dies hat Max Born 1926 zu folgender Interpretation der quantenmechanischen Wellenfunktion präzisiert:

$|\psi(\underline{r}, t)|^2$  ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte des durch die Wellenfunktion  $\psi$  beschriebenen Teilchens, d.h.: Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen in einem (infinitesimalen) Volumenelement  $dV$  um  $\underline{r}$  zur Zeit  $t$  zu finden, ist  $|\psi(\underline{r}, t)|^2 dV$ . Für

ein endliches Volumen  $V_0$  gilt:

$$\text{Wahrscheinlichkeit, das Teilchen in } V_0 \text{ zu finden} = \int_{V_0} |\psi(\underline{r}, t)|^2 dV. \quad (4.2.1)$$

Daher nennt man die Wellenfunktion  $\psi$  auch die **Wahrscheinlichkeitsamplitude**.

Die Interpretation (4.2.1) impliziert, dass die Wellenfunktion normiert sein muss:

$$\int |\psi(\underline{r}, t)|^2 dV = 1. \quad (4.2.2)$$

Dabei ist über den gesamten Raum zu integrieren. Anschaulich bedeutet (4.2.2), dass das Teilchen irgendwo im Raum zu finden sein *muss*. Normierbare Wellenfunktionen müssen im Unendlichen schnell genug abfallen. Ist eine Wellenfunktion  $\psi$  nicht normiert, so kann man dies durch Multiplikation mit einer geeigneten Konstanten immer erreichen.

### 4.2.1 Beispiel für eine eindimensionale Wahrscheinlichkeitsverteilung

Als Beispiel betrachten wir eine räumliche Wahrscheinlichkeitsverteilung, die die Form einer Gauß-Funktion hat:

$$\rho_G(x) := |\psi_G(x)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_0^2}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_0^2}}. \quad (4.2.3)$$

Wie wir in den Übungen zeigen werden, ist  $\rho_G$  bereits normiert:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho_G(x) dx = 1. \quad (4.2.4)$$

Ebenso überzeugt man sich, dass der Mittel- bzw. Erwartungswert des Ortes durch

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x \rho_G(x) dx = x_0 \quad (4.2.5)$$

gegeben ist, wie man das anschaulich auch für eine Gauß-Verteilung erwarten würde. Die Varianz, d.h. die mittlere quadratische Abweichung vom Mittelwert  $\langle x \rangle$ , ist ein Maß für die "Breite" der Verteilung. Wie wir in den Übungen zeigen werden, gilt

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (x - x_0)^2 \rho_G(x) dx = \sigma_0^2. \quad (4.2.6)$$

Die Position des durch  $\psi(\underline{r}, t)$  beschriebenen Teilchens ist also nicht "scharf" definiert. Als Maß für die Unschärfe kann die Standardabweichung  $\Delta x = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} = \sigma_0$  dienen.

### 4.2.2 Erhaltung der Wahrscheinlichkeit

Die Normierungsbedingung (4.2.2) muss für alle Zeiten  $t$  gelten. Daher gilt:

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{d}{dt} \int |\psi(\underline{r}, t)|^2 dV = \int dV \left( \frac{\partial \psi}{\partial t} \psi^* + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \right) \\
 &= \int dV \left( \psi^* \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 \psi - \psi \frac{i\hbar}{2m} \nabla^2 \psi^* \right) \\
 &= \int dV \underline{\nabla} \cdot \left[ \frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \underline{\nabla} \psi - \psi \underline{\nabla} \psi^*) \right] =: - \int dV \underline{\nabla} \cdot \underline{J}_\psi. \quad (4.2.7)
 \end{aligned}$$

Dabei haben wir beim Übergang zur zweiten Zeile die Schrödinger-Gleichung (4.1.10) und in der dritten Zeile bekannte Rechenregeln der Vektoranalysis benutzt. Im letzten Schritt wurde der **Wahrscheinlichkeitsstrom**

$$\underline{J}_\psi = -\frac{i\hbar}{2m} (\psi^* \underline{\nabla} \psi - \psi \underline{\nabla} \psi^*) = \frac{\hbar}{m} \operatorname{Im}(\psi^* \underline{\nabla} \psi). \quad (4.2.8)$$

eingeführt. Mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $\rho_\psi = |\psi(\underline{r}, t)|^2$  erhalten wir so

$$\int \frac{\partial \rho_\psi}{\partial t} + \int \underline{\nabla} \cdot \underline{J}_\psi dV = 0. \quad (4.2.9)$$

Hieraus folgt analog zur Elektrodynamik die **Kontinuitätsgleichung**

$$\frac{\partial \rho_\psi}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot \underline{J}_\psi = 0. \quad (4.2.10)$$

Wie üblich bei Kontinuitätsgleichungen drückt sie die lokale Erhaltung von  $\rho_\psi$  aus: Die Dichte kann sich nur durch einen Strom durch die Oberfläche des betrachteten Volumens ändern, d.h.

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho_\psi dV = - \int_V \underline{\nabla} \cdot \underline{J}_\psi dV = - \int_{\partial V} \underline{J}_\psi \cdot \underline{df}, \quad (4.2.11)$$

wobei der Satz von Gauß verwendet wurde, um das Volumenintegral über  $V$  in ein Flächenintegral über die Oberfläche  $\partial V$  von  $V$  umzuwandeln. Ist  $V = \mathbb{R}^3$ , so ist  $\int_{\partial V} \dots = 0$  und es gilt (4.2.2).

Die Form (4.2.8) für den Wahrscheinlichkeitsstrom  $\underline{J}_\psi$  zeigt, dass  $\underline{J}_\psi = 0$  für reelle Wellenfunktionen  $\psi$ . Reelle  $\psi$  können daher nur zeitunabhängige (**stationäre**) Situationen beschreiben!

## 4.3 Die freie Schrödinger-Gleichung: Wellenpakete

In Kap. 4.1 haben wir die Wellengleichung für (freie) Materiewellen so konstruiert, dass die ebenen Wellen

$$\psi(\underline{r}, t) = \psi_0 e^{i(\underline{k} \cdot \underline{r} - \omega t)} \quad (4.3.1)$$

Lösungen sind. Für diese ist offenbar

$$|\psi(\underline{r}, t)|^2 = \psi_0^2 \quad \text{konstant.} \quad (4.3.2)$$

Damit sind die ebenen Wellen nicht normierbar. Ihr Impuls ist “scharf”, nämlich  $\underline{p} = \hbar \underline{k}$ , und der Ort ist total unbestimmt, da  $|\psi(\underline{r}, t)|^2$  konstant ist.

Wir wollen nun aus den ebenen Wellen eine räumlich lokalisierte Wahrscheinlichkeitsdichte erzeugen. Dazu bilden wir durch Überlagerung ein **Wellenpaket**

$$\psi(\underline{r}, t) = \int d^3k A(\underline{k}) e^{i(\underline{k} \cdot \underline{r} - \omega t)}. \quad (4.3.3)$$

Auf Grund der Linearität der Schrödinger-Gleichung ist dies für beliebige Funktionen  $A(\underline{k})$  eine Lösung (**Superpositionsprinzip**).

Bevor wir die Dynamik des Wellenpaketes genauer untersuchen, wollen wir uns die wichtigsten Aspekte der (eindimensionalen) Fourier-Transformation in Erinnerung rufen. Die **Fourier-Transformierte**  $\hat{\psi}(k)$  einer Funktion  $\psi(x)$  ist durch

$$\hat{\psi}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-ikx} dx \quad (4.3.4)$$

definiert. Die Umkehrtransformation hierzu ist

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\psi}(k) e^{ikx} dk, \quad (4.3.5)$$

denn es gilt

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ik(x-x')} = \delta(x-x'), \quad (4.3.6)$$

mit der Deltafunktion  $\delta(x)$ . Anschaulich entspricht die Fourier-Transformation also einer Zerlegung von  $\psi(x)$  in ebene Wellen.

Mit Hilfe der Fourier-Transformierten können wir (4.3.3) in einer Dimension auch in der Form

$$\psi(\underline{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \hat{\psi}(k) e^{i(k \cdot \underline{r} - \omega t)} \quad (4.3.7)$$

schreiben, wobei  $\hat{\psi}(k)$  die Fourier-Transformierte der Anfangsbedingung  $\psi(x, 0)$  ist. Dies ist die allgemeine Lösung in einer Dimension.

Wir wenden diese Überlegungen nun speziell auf ein Gaußsches Wellenpaket

$$\hat{\psi}_G(x) = \left( \frac{2\sigma_0^2}{\pi} \right)^{1/4} e^{-ikx - \sigma_0^2 k^2} \quad (4.3.8)$$

an. In den Übungen werden wir zeigen, dass dies der Fourier-Transformierten der in (4.2.3) betrachteten Funktion  $\psi_G(x)$  entspricht. Analog zur Interpretation der Wellenfunktion können

wir  $|\hat{\psi}_G(k)|^2$  als Wahrscheinlichkeitsverteilung der Wellenzahlen interpretieren. Explizit ist sie durch

$$|\hat{\psi}_G(x)|^2 = \sqrt{\frac{2\sigma_0^2}{\pi}} e^{-2\sigma_0^2 k^2} \quad (4.3.9)$$

gegeben, d.h. eine Gauß-Verteilung mit Mittelwert und Varianz

$$\langle k \rangle = 0, \quad (\Delta k)^2 = \langle (k - \langle k \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{4\sigma_0^2}. \quad (4.3.10)$$

Somit ist

$$\Delta k = \frac{1}{2\sigma_0} = \frac{1}{2\Delta x}, \quad (4.3.11)$$

d.h. das Produkt der Standardabweichungen von Ort und Wellenzahl genügt

$$\Delta x \cdot \Delta k = \frac{1}{2} \quad (4.3.12)$$

unabhängig von  $\sigma_0$ . Später werden wir sehen, dass für beliebige Wellenfunktionen immer

$$\Delta x \cdot \Delta k \geq \frac{1}{2} \quad (4.3.13)$$

gilt, bzw. wegen  $p = \hbar k$

$$\boxed{\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}.} \quad (4.3.14)$$

Diesen Zusammenhang bezeichnet man als **Unschärferelation**. Gleichheit gilt dabei nur für ein Gaußsches Wellenpaket.

Anschaulich bedeutet dies: Um eine im Ortsraum lokalisierte Wellenfunktion (d.h.  $\Delta x$  klein) zu erhalten, muss ich viele ebene Wellen mit unterschiedlichem  $k$  überlagern (d.h.  $\Delta k$  groß). Dies ist in Abb. 4.3.1 illustriert.

## 4.4 Quantenmechanische Dispersion

Setzt man die Fourier-Transformierte von  $\psi_G(x)$  (siehe (4.3.8)) in (4.3.7) ein, so erhält man

$$|\psi_G(x, t)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2(t)}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2(t)}} \quad (4.4.1)$$

mit der zeitabhängigen Ortsunschärfe (Standardabweichung)<sup>1</sup>

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sqrt{1 + \left(\frac{t}{\tau}\right)^2} \quad (4.4.2)$$

---

<sup>1</sup>Der Mittelwert ist  $\langle x(t) \rangle = 0$ .

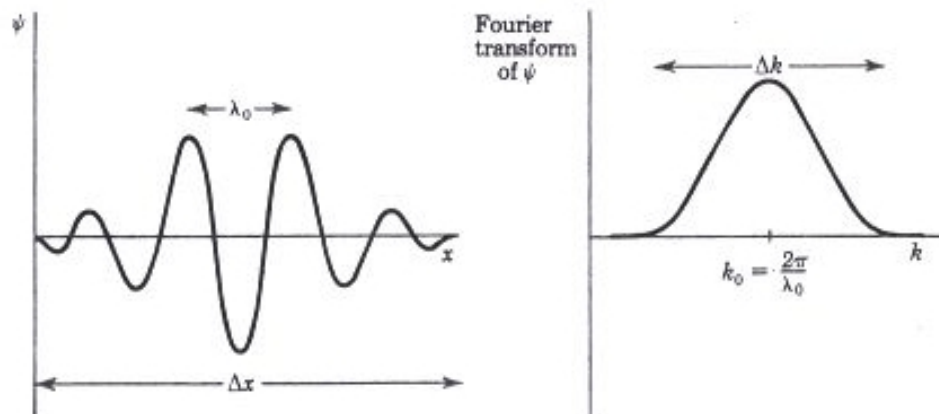


Abbildung 4.3.1: Typische Form eines Wellenpakts (links) und seiner Fourier-Transformierten (rechts). Je stärker das Wellenpaket lokalisiert ist (kleines  $\Delta x$ ), umso breiter ist die Fourier-Transformierte (großes  $\Delta k$ ).

mit der charakteristischen Zeit

$$\tau = \frac{2\sigma_0^2 m}{\hbar}. \quad (4.4.3)$$

Für große Zeiten  $t \gg \tau$  wächst die Breite linear an:

$$\sigma(t) \approx \sigma_0 \frac{t}{\tau}. \quad (4.4.4)$$

Die anfängliche Unschärfe  $\sigma_0$  eines Wellenpakets wird größer, d.h. das Wellenpaket läuft auseinander. Dies bezeichnet man als (**quantenmechanische Dispersion**) und kann auch folgendermaßen verstanden werden: Die anfängliche Impulsunschärfe ist  $\Delta p = \frac{\hbar}{2\sigma_0}$ . Bei einer kräftefreien Bewegung bleibt der Impuls, und damit die Impulsunschärfe, erhalten. Durch die Geschwindigkeitsunschärfe  $\Delta v = \frac{\Delta p}{m}$  wird die Ortsunschärfe um  $\Delta v \cdot t$  vergrößert, da sich die Teilwellen unterschiedlich schnell bewegen.

## 4.5 Schrödinger-Gleichung mit Potential

Bisher haben die nur die kräftefreie Bewegung betrachtet. Dann sind die Lösungen der Schrödinger-Gleichung ebene Wellen mit der Energie

$$E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (4.5.1)$$

Was ändert sich in der Gegenwart von Kräften?

Zunächst betrachten wir ein konstantes Potential  $V_0$ , was natürlich auch einem kräftefreien Fall mit erhaltenem Impuls entspricht. Die Energien verschieben sich aber:

$$E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0. \quad (4.5.2)$$

Dies entspricht einem zusätzlichen Term  $V_0\psi$  in der Schrödinger-Gleichung.

Damit wird folgendes Postulat motiviert: Für räumlich veränderliche Potentiale, d.h. konservative Kräfte

$$\underline{F} = -\underline{\nabla}V(\underline{r}), \quad (4.5.3)$$

gilt die (volle) **Schrödinger-Gleichung**

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\underline{r})\psi =: \hat{H}\psi \quad (4.5.4)$$

mit dem **Hamilton-Operator**

$$\hat{H} := -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\underline{r}). \quad (4.5.5)$$

In Kapitel 5.5 werden wir eine weitere Begründung kennenlernen.

## 4.6 Stationäre Schrödinger-Gleichung

Wirken äußere Kräfte, so ist der Impuls nicht mehr erhalten. Daher sind die Lösungen der Schrödinger-Gleichung nicht mehr durch ebene Wellen gegeben. Ist die Kraft konservativ, so ist aber die Energie erhalten. Wir können daher nach Lösungen der Schrödinger-Gleichung zu fester Energie  $E$  bzw. Frequenz  $\omega = \frac{E}{\hbar}$  suchen. Hierzu machen wir den Ansatz

$$\psi(\underline{r}, t) = e^{-i\omega t} u(\underline{r}) = e^{-i\frac{E}{\hbar} t} u(\underline{r}). \quad (4.6.1)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$|\psi(\underline{r}, t)|^2 = |u(\underline{r})|^2 \quad (4.6.2)$$

ist dann zeitunabhängig, weshalb man auch von einer **stationären Lösung** spricht.

Setzt man diesen Ansatz in die Schrödinger-Gleichung ein, so erhält man

$$e^{-i\omega t} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\underline{r}) \right] u(\underline{r}) = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = i\hbar(-i\omega) e^{-i\omega t} u(\underline{r}) = E e^{-i\omega t} u(\underline{r}), \quad (4.6.3)$$

wobei wir im letzten Schritt  $E = \hbar\omega$  verwendet haben. Somit erhalten wir die **stationäre Schrödinger-Gleichung**

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\underline{r}) \right] u(\underline{r}) = E u(\underline{r}). \quad (4.6.4)$$

Dies entspricht einem Eigenwertproblem

$$\hat{H}u(\underline{r}) = Eu(\underline{r}), \quad (4.6.5)$$

das evtl. nicht für alle  $E$  lösbar ist.

Damit ist folgendes Vorgehen zur Lösung notwendig:

1. Löse  $\hat{H}u = Eu$ , d.h. bestimme die Eigenwerte  $E$  und die dazu gehörigen Eigenfunktionen  $u_E(\underline{r})$ .
2. Die volle stationäre Lösung ist dann durch  $\psi_E(\underline{r}, t) = e^{-iEt/\hbar} u(\underline{r})$  gegeben.

## 4.7 Beispiel: Teilchen in einem Kasten

Als einfache Anwendung wollen wir zunächst ein Teilchen betrachten, das in einem eindimensionalen Kasten der Breite  $a$  gefangen ist. Das zugehörige Potential ist

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2} \\ \infty & \text{für } |x| \geq \frac{a}{2} \end{cases}. \quad (4.7.1)$$

Im Inneren des Kastens ist das Potential  $V(x) = 0$  und die stationäre Schrödinger-Gleichung nimmt die Form

$$-\frac{\hbar^2}{2m} u''(x) = E u(x) \quad (4.7.2)$$

an. Im Bereich  $|x| \geq \frac{a}{2}$  kann sich das Teilchen nicht aufhalten, daher ist

$$\psi(x) = 0 \quad \text{für } |x| \geq \frac{a}{2}. \quad (4.7.3)$$

Wir müssen daher die stationäre Schrödinger-Gleichung (4.7.2) mit der Randbedingung

$$u\left(\pm\frac{a}{2}\right) = 0 \quad (4.7.4)$$

lösen.

Die allgemeine Lösung im Innenraum ist durch

$$u = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \quad \text{mit } k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (4.7.5)$$

gegeben. Die Randbedingungen (4.7.4) führen auf

$$\begin{aligned} A e^{-ika/2} + B e^{ika/2} &= 0, \\ A e^{ika/2} + B e^{-ika/2} &= 0. \end{aligned} \quad (4.7.6)$$

Dieses Gleichungssystem für die Unbekannten  $A$  und  $B$  hat eine nicht-triviale Lösung, wenn die Koeffizienten-Determinante verschwindet:

$$0 = \det \begin{pmatrix} e^{-ika/2} & e^{ika/2} \\ e^{ika/2} & e^{-ika/2} \end{pmatrix} = e^{-ika} - e^{ika} = -2i \sin(ka). \quad (4.7.7)$$

Somit ist  $\sin(ka) = 0$ , d.h.

$$k_n a = n\pi \quad (n = 1, 2, \dots). \quad (4.7.8)$$

Die Energieeigenwerte sind daher durch

$$\boxed{E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \cdot n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots)} \quad (4.7.9)$$



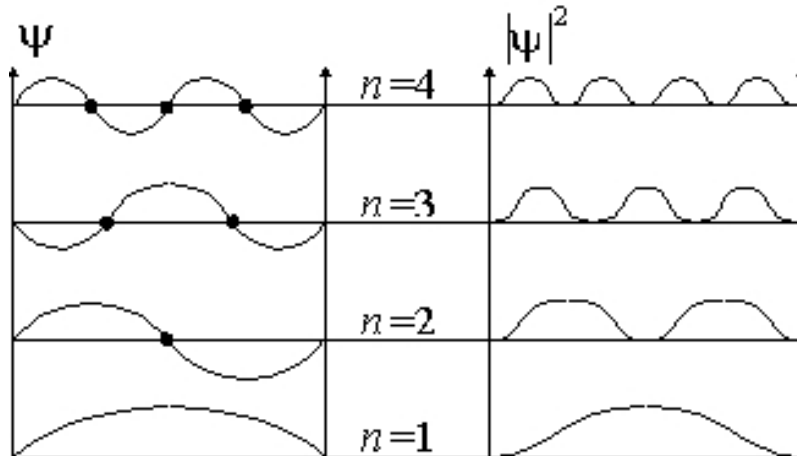


Abbildung 4.7.1: Eigenfunktionen eines Teilchens in einem Kastenpotential und die dazu gehörigen Wahrscheinlichkeitsdichten.

gegeben. Wir finden also ein **diskretes Energiespektrum** mit der **Grundzustandsenergie**

$$E_G = \min\{E_n\} = E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}. \quad (4.7.10)$$

Die zugehörigen Eigenfunktionen lassen sich auch leicht bestimmen:

$$u_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (\text{für } n = 1, 3, 5, \dots), \quad (4.7.11)$$

$$u_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (\text{für } n = 2, 4, 6, \dots). \quad (4.7.12)$$

Sie sind bereits normiert, d.h.

$$\int_{-a/2}^{a/2} |u_n(x)|^2 dx = 1. \quad (4.7.13)$$

Die Eigenfunktionen sind ein Beispiel für den **Knotensatz**, den wir später noch betrachten werden: Die  $n$ -te Eigenfunktion hat  $n - 1$  Knoten (= Nullstellen). Dieses Verhalten ähnelt dem einer schwingenden Saite, wo auch durch die Randbedingungen nur bestimmte Schwingungen möglich sind (Grundschiwingung + Oberschwingungen). Dies ist in Abb. 4.7.1 illustriert.

Wir können auch die Erwartungswerte von Energie und Impuls in den Eigenzuständen bestimmen. Man findet

$$\langle x \rangle_n = 0, \quad \langle x^2 \rangle_n = \frac{a^2}{2\pi^2} \left(1 + \frac{\pi^2}{6}\right), \quad (4.7.14)$$

$$\langle p \rangle_n = 0, \quad \langle p^2 \rangle_n = \frac{\pi \hbar^2}{2a}. \quad (4.7.15)$$

Somit gilt

$$\Delta x \cdot \Delta p = \sqrt{\langle x^2 \rangle_n \langle p^2 \rangle_n} = \hbar \sqrt{\frac{1 + \pi^2/6}{2}} \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (4.7.16)$$

Umgekehrt kann man auch die Grundzustandsenergie aus der Unschärferelation abschätzen. Ein Teilchen, das auf den Raumbereich  $\Delta x = a$  eingeschränkt ist, hat eine kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} \approx \frac{(\Delta p)^2}{2m} \geq \frac{(\hbar/2)^2}{2m(\Delta x)^2} = \frac{\hbar^2}{8ma^2}, \quad (4.7.17)$$

was bis auf Zahlenfaktoren dem Ergebnis (4.7.10) entspricht.



# Kapitel 5

## Allgemeiner Formalismus der Quantenmechanik

Bisher haben wir die Schrödinger'sche Formulierung der Quantenmechanik benutzt, vor allem wegen der Analogien zur Wellenmechanik. Schrödinger hat diese 1926 entwickelt. Kurz vorher (1925) ist die **Heisenberg'sche Matrizenmechanik** entstanden. Tatsächlich sind beide Theorien äquivalent, was von Dirac und Schrödinger gezeigt wurde. Dirac hat hierzu eine abstrakte Form der Quantenmechanik entwickelt, die wir nun vorstellen wollen.

### 5.1 Zustände

Zur Beschreibung der quantenmechanischen Zustände verwendet man eine Verallgemeinerung der Theorie reeller Vektorräume (z.B. der  $\mathbb{R}^3$ ). Diese haben u.a. folgende Eigenschaften:

1. Superpositionsprinzip (Linearität): Für zwei Vektoren  $\underline{v}$  und  $\underline{w}$  sind auch  $\alpha\underline{v} + \beta\underline{w}$  für beliebige  $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$  wieder Vektoren.
2. Skalarprodukt: In Vektorräumen kann man ein Skalarprodukt mit  $\underline{v} \cdot \underline{w} \in \mathbb{R}$  einführen. Im  $\mathbb{R}^3$  ist es z.B. durch  $\underline{v} \cdot \underline{w} = v_1w_1 + v_2w_2 + v_3w_3 = \sum_{i=1}^3 v_iw_i$  gegeben.
3. Norm: Mit Hilfe des Skalarprodukts kann man eine Norm definieren. Z.B. ist  $|\underline{v}| = \sqrt{\underline{v} \cdot \underline{v}}$  der euklidische Abstand im  $\mathbb{R}^3$ .
4. Basis: Eine Orthonormalbasis (ONB) ist ein Satz von Vektoren  $\underline{e}_j$  mit  $\underline{e}_j \cdot \underline{e}_k = \delta_{jk}$  und der Eigenschaft, dass sich jeder Vektor  $\underline{v}$  als Linearkombination der  $\underline{e}_j$  darstellen lässt, d.h.  $\underline{v} = \sum_j \alpha_j \underline{e}_j$  mit geeigneten  $\alpha_j \in \mathbb{R}$ . Die natürliche ONB des  $\mathbb{R}^3$  ist durch  $\underline{e}_1 = (1, 0, 0)^T$ ,  $\underline{e}_2 = (0, 1, 0)^T$ ,  $\underline{e}_3 = (0, 0, 1)^T$  gegeben.

Da die Schrödinger-Gleichung linear ist und komplexe Koeffizienten enthält, bilden die Zustände eines quantenmechanischen Systems einen *komplexen* Vektorraum! Sie lassen sich kompakt mit

Hilfe der sog. **Dirac-Notation** darstellen. In der abstrakten Darstellung wird die Wellenfunktion durch einen **ket-Vektor**

$$\psi(\underline{r}, t) \hat{=} |\psi\rangle. \quad (5.1.1)$$

Die Schrödinger-Gleichung wird dann in folgender Form geschrieben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle. \quad (5.1.2)$$

Die Zustände in diesem komplexen Vektorraum haben Eigenschaften, die den oben beschriebenen analog sind:

1. Superpositionsprinzip: Sind  $|\psi\rangle$  und  $|\phi\rangle$  Lösungen der Schrödinger-Gleichung, so auch  $\alpha|\psi\rangle + \beta|\phi\rangle$  für beliebige  $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$ .
2. Skalarprodukt: Zwei Zuständen  $|\psi\rangle$  und  $|\phi\rangle$  wird das Skalarprodukt  $\langle\psi|\phi\rangle$  zugeordnet. Es ist **hermitesch**, d.h.

$$\langle\psi|\phi\rangle = \langle\phi|\psi\rangle^*. \quad (5.1.3)$$

Hier haben wir den **bra-Vektor**  $\langle\psi|$  zum ket-Vektor  $|\psi\rangle$  eingeführt<sup>1</sup>. Dieser ist der **adjungierte** oder **duale Vektor** zu  $|\psi\rangle$ :

$$\langle\psi| = (|\psi\rangle)^\dagger. \quad (5.1.4)$$

Im  $\mathbb{R}^3$  ist der adjungierte Vektor durch den entsprechenden Zeilenvektor gegeben. In komplexen Räumen muss man die Elemente komplex-konjugieren:

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}^\dagger = (a^*, b^*, c^*). \quad (5.1.5)$$

Mit dem bra-Vektor lässt sich das Skalarprodukt auch schreiben als

$$\langle\psi|\phi\rangle = (\langle\phi|)^\dagger \cdot |\phi\rangle. \quad (5.1.6)$$

Für Wellenfunktionen ist das Skalarprodukt explizit durch

$$\langle\psi|\phi\rangle = \int dV \psi^*(\underline{r}, t) \phi(\underline{r}, t) \quad (5.1.7)$$

gegeben. Es gilt

$$\begin{aligned} \langle\psi|\alpha\phi_1 + \beta\phi_2\rangle &= \alpha\langle\psi|\phi_1\rangle + \beta\langle\psi|\phi_2\rangle, \\ \langle\alpha\psi_1 + \beta\psi_2|\phi\rangle &= \alpha^*\langle\psi_1|\phi\rangle + \beta^*\langle\psi_2|\phi\rangle, \end{aligned} \quad (5.1.8)$$

d.h. das Skalarprodukt ist linear im ersten Faktor und antilinear im zweiten.

---

<sup>1</sup>Die Bezeichnung *bra* und *ket* kommt vom englischen Wort *bracket* für *Klammer*.

3. Die Norm eines Zustandes ist durch

$$\|\psi\| = \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle} \geq 0 \quad (5.1.9)$$

gegeben. Für einen normierten Zustand ist  $\|\psi\| = 1$ .

4. Eine ONB ist ein Satz von Zuständen  $|\psi\rangle_n$  mit  $\langle\psi_n|\psi_m\rangle = \delta_{mn}$  und der Eigenschaft, dass sich jeder Zustand als Linearkombination der  $|\psi\rangle_n$  schreiben lässt. Ein Beispiel sind die Eigenfunktionen des Kastenpotentials aus Kap. 4.7.

In der Mathematik bezeichnet man eine Menge mit den oben aufgeführten Eigenschaften (und weiteren) als **Hilbertraum**. Ihre Dimension ist durch die Zahl der Vektoren/Zustände in einer Basis definiert. Sie kann endlich oder unendlich sein (wie im Beispiel des Kastenpotentials).

Der physikalische Hintergrund wird durch Anwendung der Schwarz'schen Ungleichung

$$|\langle\psi|\phi\rangle|^2 \leq \langle\psi|\psi\rangle\langle\phi|\phi\rangle = 1 \quad (5.1.10)$$

deutlich, wobei wir von normierten Zuständen ausgegangen sind. Dies legt nahe, dass es für  $|\langle\psi|\phi\rangle|^2$  eine Wahrscheinlichkeitsinterpretation gibt.

Verallgemeinerung der Wahrscheinlichkeitsinterpretation:

Die Wahrscheinlichkeit, ein in einem Zustand  $|\psi\rangle$  präpariertes System bei einer Messung in einem Zustand  $|\phi\rangle$  vorzufinden, ist

$$W(\psi, \phi) = |\langle\psi|\phi\rangle|^2. \quad (5.1.11)$$

$W(\psi, \phi)$  ist also ein Maß für die Ähnlichkeit der Zustände  $|\psi\rangle$  und  $|\phi\rangle$ , das auch als **Überlapp** bezeichnet wird.

Wir wollen dies am Beispiel von **Schrödinger's Katze** diskutieren. Diese ist einem Kasten eingeschlossen. Die Katze ist lebendig oder tot. Solange der Kasten geschlossen ist, kann man das nicht prüfen und das System wird durch den Zustand

$$|\psi\rangle = \alpha|\text{Katze lebt}\rangle + \beta|\text{Katze tot}\rangle \quad (5.1.12)$$

beschrieben. Wegen der Normierung ist  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$  und, da sich die Zustände gegenseitig ausschließen,

$$\langle\text{Katze lebt}|\text{Katze tot}\rangle = 0. \quad (5.1.13)$$

Öffnet man nun den Kasten für eine Messung, dann findet man die Katze entweder lebend oder tot. Die Wahrscheinlichkeiten hierfür sind durch

$$\begin{aligned} |\langle\psi|\text{Katze lebt}\rangle|^2 &= |\alpha|^2 \\ |\langle\psi|\text{Katze tot}\rangle|^2 &= |\beta|^2 \end{aligned} \quad (5.1.14)$$

gegeben.

## 5.2 Operatoren

Physikalische **Observablen**, also Meßgrößen wie Energie, Ort, Impuls, werden im quantenmechanischen Formalismus durch lineare, hermitesche Operatoren dargestellt. Dabei ist ein **Operator**  $\hat{A}$  eine Abbildung von einem Zustandsvektor  $|\psi\rangle$  auf einen anderen:

$$|\psi\rangle \longrightarrow \hat{A}|\psi\rangle = |\phi\rangle. \quad (5.2.1)$$

Linearität bedeutet, dass

$$\hat{A}(\alpha|\psi\rangle + \beta|\phi\rangle) = \alpha\hat{A}|\psi\rangle + \beta\hat{A}|\phi\rangle \quad (5.2.2)$$

für alle  $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$ .

Ein Operator ist **hermitesch**, wenn

$$\langle \hat{A}\psi | \phi \rangle = \langle \psi | \hat{A}\phi \rangle, \quad (5.2.3)$$

wobei  $\langle \hat{A}\psi |$  der dem ket-Vektor  $|\hat{A}\psi\rangle$  zugeordnete bra-Vektor ist und  $|\hat{A}\psi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$ . Da es für hermitesche Operatoren keine Rolle spielt, ob sie auf den rechten oder linken Faktor des Skalarproduktes angewendet werden, schreibt man auch

$$\langle \hat{A}\psi | \phi \rangle = |\psi\rangle \hat{A} | \phi \rangle. \quad (5.2.4)$$

Diesen Ausdruck bezeichnet man wegen der offensichtlichen Analogie zur linearen Algebra als **Matrixelement** von  $\hat{A}$ .

Im  $\mathbb{R}^3$  werden lineare Operatoren durch  $3 \times 3$ -Matrizen  $A$  dargestellt. Die Hermitizität lässt sich dann mit durch die Symmetrie

$$(A\underline{v}) \cdot \underline{w} = (A\underline{w}) \cdot \underline{v} \quad (5.2.5)$$

bzgl. des bekannten Skalarproduktes ausdrücken. Hermitesche Operatoren im  $\mathbb{R}^3$  entsprechen daher symmetrische Matrizen  $A_{ij} = A_{ji}$ .

Wir wollen nun ein paar Beispiele für Operatoren betrachten:

- Der Impulsoperator  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$  ist linear und hermitesch, denn:

$$\langle \hat{p}\psi | \phi \rangle = \int dV (-i\hbar\nabla\psi)^* \phi = i\hbar \int dV (\nabla\psi)^* \psi = -i\hbar \int dV \psi^* \nabla\psi = \langle \psi | \hat{p}\phi \rangle. \quad (5.2.6)$$

Im vorletzten Schritt haben wir partiell integriert, wobei die Randterme wegen der Normierbarkeit verschwinden müssen.

- Der Ortsoperator  $\hat{r}$  mit  $\hat{r}\psi(\underline{r}) = \underline{r}\psi(\underline{r})$  ist ebenfalls linear und hermitesch.
- Der Hamiltonoperator  $\hat{H}$ , der der Observablen Energie zugeordnet ist, ist ebenfalls hermitesch wie wir in den Übungen zeigen werden.

## 5.3 Physikalische Interpretation von Operatoren und Eigenwerten

Der eingeführte Formalismus lässt sich natürlich auch physikalisch interpretieren.

*Postulat 1:* Die Eigenwerte eines Operators  $\hat{A}$  sind die möglichen Meßwerte der zugehörigen Observablen.

Dabei ist  $|\psi_a\rangle$  ein Eigenzustand des Operators  $\hat{A}$  zum Eigenwert  $a$ , wenn gilt

$$\hat{A}|\psi_a\rangle = a|\psi_a\rangle. \quad (5.3.1)$$

Die Eigenwerte hermitescher Operatoren sind reell, denn

$$\begin{aligned} \langle \psi_a | \hat{A} | \psi_a \rangle &= a \langle \psi_a | \psi_a \rangle \\ \langle \hat{A} \psi_a | \psi_a \rangle &= a^* \langle \psi_a | \psi_a \rangle \end{aligned} \quad (5.3.2)$$

woraus mit  $\langle \psi_a | \hat{A} | \psi_a \rangle = \langle \hat{A} \psi_a | \psi_a \rangle$  dann  $a = a^*$  folgt. Diese Eigenschaft ist für die Interpretation wichtig, denn wir werden später sehen, dass die Eigenwerte den möglichen Meßwerten entsprechen, die natürlich reell sind. In den Übungen werden wir zeigen, dass die Eigenzustände zu verschiedenen Eigenwerten orthogonal zueinander sind:

$$\boxed{\langle \psi_a | \psi_b \rangle = \delta_{ab}.} \quad (5.3.3)$$

Zur Illustration betrachten wir zwei Beispiele:

- Die Eigenzustände des Impulsoperators sind die ebenen Wellen:

$$\hat{p}\psi_{\underline{k}}(\underline{r}, t) = -i\hbar\nabla(\psi_0 e^{i(\underline{k}\cdot\underline{r} - \omega t)}) = \hbar\underline{k}\psi_{\underline{k}} = \underline{p}\psi_{\underline{k}}. \quad (5.3.4)$$

- Die Eigenzustände des Hamiltonoperators  $\hat{H}$  sind die Lösungen der stationären Schrödinger-Gleichung (4.6.4). Die Eigenwerte entsprechen den möglichen Meßwerten der Energie.

Die Eigenwerte (Spektren) können diskret oder kontinuierlich sein. Diskrete Eigenwerte findet man oft bei der Energie, kontinuierliche beim Impuls.

Wir wollen nun die physikalische Bedeutung des Formalismus besser verstehen. Dazu betrachten wir ein physikalisches System und einen Operator  $\hat{A}$  mit den den Eigenzuständen  $|\psi_a\rangle$ .

- Wenn sich das System in einem Eigenzustand  $|\psi_a\rangle$  von  $\hat{A}$  befindet, so liefert eine Messung der Observablen, die zu  $\hat{A}$  gehört, den zugehörigen Eigenwert  $a$  von  $|\psi_a\rangle$ .



- Für den Fall, dass sich das System nicht in einem Eigenzustand von  $\hat{A}$  befindet, betrachten wir als explizites Beispiel das Kastenpotential. Wir nehmen an, dass das System in einem Zustand  $|\psi\rangle = \alpha|u_1\rangle + \beta|u_2\rangle$  ist, wobei  $|u_j\rangle$  Eigenzustände mit  $\hat{H}|u_j\rangle = E_j|u_j\rangle$  sind. Daher sind sie orthogonal, d.h.  $\langle u_1|u_2\rangle = 0$ . Wegen der Normierung ist  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ . Dann gilt (vgl. (5.1.11))

$$W(\psi|u_1) = |\langle\psi|u_1\rangle|^2 = |\alpha|^2, \quad W(\psi|u_2) = |\langle\psi|u_2\rangle|^2 = |\beta|^2. \quad (5.3.5)$$

Dies bedeutet, dass wir bei einer Messung mit der Wahrscheinlichkeit  $W(\psi|u_1) = |\alpha|^2$  den Energiewert  $E_1$  finden und mit Wahrscheinlichkeit  $W(\psi|u_2) = |\beta|^2$  den Energiewert  $E_2$ .

Das zweite Beispiel legt folgende Interpretation nahe:

*Postulat 2:* Die Messung der Observablen, die zum Operator  $\hat{A}$  gehört, im Zustand  $|\psi\rangle$  ergibt mit Wahrscheinlichkeit  $|c_n|^2$  den Eigenwert  $a_n$ , wobei  $|\psi\rangle = \sum_n c_n|a_n\rangle$  mit  $\hat{A}|a_n\rangle = a_n|a_n\rangle$ . möglichen Meßwerte der zugehörigen Observablen.

Bem.: Nach einer Messung befindet sich das System in einem Eigenzustand des gemessenen Operators. Dies bezeichnet man auch als **Kollaps der Wellenfunktion**. Eine weitere Messung unmittelbar danach liefert mit Sicherheit das gleiche Ergebnis.

Nach sehr vielen Messungen am *gleichen* Zustand  $|\psi\rangle$  ergibt sich dann der **Mittelwert (Erwartungswert)** von  $\hat{A}$  (im Zustand  $|\psi\rangle$ )

$$\langle\hat{A}\rangle = \sum_n |c_n|^2 a_n. \quad (5.3.6)$$

Dies kann man auch als

$$\langle\hat{A}\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle \quad (5.3.7)$$

schreiben.

Eine weitere wichtige Größe ist die **Varianz**

$$0 \leq \left\langle \left( \hat{A} - \langle\hat{A}\rangle \right)^2 \right\rangle = \langle\hat{A}^2\rangle - \langle\hat{A}\rangle^2 = \sum_n |c_n|^2 a_n^2 - \left( \sum_n |c_n|^2 a_n \right)^2. \quad (5.3.8)$$

Die **Standardabweichung** ist dann durch

$$\Delta\hat{A} = \sqrt{\left\langle \left( \hat{A} - \langle\hat{A}\rangle \right)^2 \right\rangle} \quad (5.3.9)$$

gegeben. Sie kann als Verallgemeinerung des Begriffs der Unschärfe aufgefasst werden. Insbesondere gilt  $\Delta\hat{A} > 0$  falls  $|\psi\rangle$  kein Eigenzustand von  $\hat{A}$  ist.

## 5.4 Vertauschungsrelationen

Für Operatoren gilt i.a.  $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$ , wobei die Multiplikation als Hintereinanderausführung zu verstehen ist<sup>2</sup>. Ein einfaches Beispiel sind Drehungen um verschiedene Achsen im dreidimen-

<sup>2</sup>Weshalb die Aussage nicht mehr überraschend sein sollte.

sionalen Raum.

Diese Aussage lässt sich durch den **Kommutator**

$$\boxed{[\hat{A}, \hat{B}] := \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}} \quad (5.4.1)$$

quantifizieren. Ist  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ , d.h.  $[\hat{A}, \hat{B}]|\psi\rangle = 0$  für *alle* Zustände  $|\psi\rangle$ , so sagt man “Die Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  kommutieren (vertauschen)”.

Wir betrachten zwei Beispiele:

- Für die Komponenten  $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$  und  $\hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}$  des Impulses gilt:

$$\hat{p}_x\hat{p}_y\psi(\underline{r}) = \hat{p}_x\left(-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial y}\right) = (-i\hbar)^2\frac{\partial^2\psi}{\partial y\partial x}, \quad (5.4.2)$$

$$\hat{p}_y\hat{p}_x\psi(\underline{r}) = \hat{p}_y\left(-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) = (-i\hbar)^2\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial y}, \quad (5.4.3)$$

woraus wegen der Vertauschbarkeit der partiellen Ableitungen

$$[\hat{p}_x, \hat{p}_y] = 0 \quad (5.4.4)$$

folgt. Eine analoge Aussage gilt für die anderen Komponenten. Die Komponenten des Impulses kommutieren daher miteinander.

- Wir betrachten nun den Kommutator des Impulses mit den Komponenten des Ortsoperators:

$$\hat{x}\hat{p}_x\psi(\underline{r}) = -i\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x}, \quad (5.4.5)$$

$$\hat{p}_x\hat{x}\psi(\underline{r}) = -i\hbar\frac{\partial x\psi}{\partial x} = -i\hbar\left(\psi + x\frac{\partial\psi}{\partial x}\right). \quad (5.4.6)$$

Damit gilt

$$[\hat{x}, \hat{p}_x]\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}, \quad (5.4.7)$$

und somit

$$\boxed{[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar.} \quad (5.4.8)$$

Eine analoge Aussage gilt für die  $y$ - und  $z$ -Komponenten. Unterschiedliche Komponenten kommutieren aber, z.B. ist

$$[\hat{x}, \hat{p}_y]\psi = 0. \quad (5.4.9)$$

Wenn zwei Operatoren kommutieren, d.h.  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ , so können die Observablen gleichzeitig scharf gemessen werden. Es gibt dann Zustände, in denen  $\Delta\hat{A} = \Delta\hat{B} = 0$  gilt. Die Operatoren haben daher gemeinsame Eigenzustände  $|\psi_{a,b}\rangle$  mit

$$\begin{aligned}\hat{A}|\psi_{a,b}\rangle &= a|\psi_{a,b}\rangle \\ \hat{B}|\psi_{a,b}\rangle &= b|\psi_{a,b}\rangle.\end{aligned}\quad (5.4.10)$$

Ist  $\{|\psi_{a,b}^{(n)}\rangle\}$  eine Basis aus solchen Zuständen, so gilt für beliebige Zustände  $|\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_{a,b}^{(n)}\rangle$ :

$$[\hat{A}, \hat{B}]|\psi\rangle = [\hat{A}, \hat{B}] \sum_n c_n |\psi_{a,b}^{(n)}\rangle = \sum_n c_n (a_n b_n - b_n a_n) |\psi_{a,b}^{(n)}\rangle = 0. \quad (5.4.11)$$

Es gilt auch die Umkehrung: Kommutierende Operatoren besitzen gemeinsame Eigenzustände und sind deshalb gleichzeitig scharf meßbar. Eine Messung von  $\hat{A}$  stört dann die Messung von  $\hat{B}$  nicht, und umgekehrt.

Ist  $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ , so kann  $\Delta\hat{A} = \Delta\hat{B} = 0$  nicht erfüllt werden. Sind  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  hermitesche Operatoren, so gilt die **verallgemeinerte Unschärferelation**

$$\boxed{\Delta\hat{A} \cdot \Delta\hat{B} \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|}. \quad (5.4.12)$$

Wenden wir diese speziell auf Ort und Impuls an, so erhalten wir wegen  $[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$  das bekannte Ergebnis (vgl. (4.3.14))

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (5.4.13)$$

Wir wollen nun (5.4.12) beweisen. Dazu nehmen wir an, dass  $\langle \hat{A} \rangle = \langle \hat{B} \rangle = 0$  ist<sup>3</sup>. Dann gilt:

$$\begin{aligned}(\Delta\hat{A})^2 &= \langle \hat{A}^2 \rangle = \langle \psi | \hat{A} \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle \\ (\Delta\hat{B})^2 &= \langle \hat{B}^2 \rangle = \langle \psi | \hat{B} \hat{B} | \psi \rangle = \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle\end{aligned}\quad (5.4.14)$$

wobei wir die Abkürzungen  $|\psi_1\rangle := \hat{A}|\psi\rangle$  und  $|\psi_2\rangle := \hat{B}|\psi\rangle$  eingeführt haben. Man beachte, dass diese Zustände i.a. nicht normiert sind!

Nun verwenden wir die Schwarz'sche Ungleichung:

$$(\Delta\hat{A})^2 (\Delta\hat{B})^2 = \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle \geq |\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle|^2. \quad (5.4.15)$$

Das Skalarprodukt lässt sich weiter umformen:

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi | \hat{A} \hat{B} | \psi \rangle = \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{B} \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle + \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle^*. \quad (5.4.16)$$

Somit erhalten wir

$$\langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle - \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle^* = 2i \operatorname{Im}(\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle). \quad (5.4.17)$$

<sup>3</sup>Sollte dies nicht der Fall sein, so betrachten wir stattdessen die Operatoren  $\hat{A} = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle$  und analog für  $\hat{B}$ .

Nun gilt ganz allgemein für alle komplexen Zahlen  $z$ , dass

$$|z|^2 = (\operatorname{Re}(z))^2 + (\operatorname{Im}(z))^2 \geq (\operatorname{Im}(z))^2. \quad (5.4.18)$$

Speziell folgt daher mit (5.4.17):

$$|\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle|^2 \geq |\operatorname{Im}(\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle)|^2 = \frac{1}{4} \langle \psi | [\hat{A}, \hat{B}] | \psi \rangle^2, \quad (5.4.19)$$

woraus wir schließlich die verallgemeinerte Unschärferelation ergibt.

## 5.5 Ehrenfest-Theorem

Wir wollen uns nun die Bewegungsgleichungen für die Mittelwerte ansehen. Zunächst gilt mit  $\rho = |\psi|^2$ :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{r} \rangle &= \frac{d}{dt} \int dV \underline{r} |\psi(\underline{r}, t)|^2 = \int dV \underline{r} \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \int dV \underline{r} (\underline{\nabla} \cdot \underline{J}) \\ &= \int dV \underline{J} = - \frac{i\hbar}{2m} \int dV (\psi^* \underline{\nabla} \psi - \psi \underline{\nabla} \psi^*) \\ &= \frac{1}{2m} \int dV [\psi^* \hat{p} \psi + \psi (\hat{p} \psi)^*] = \frac{1}{m} \int dV \psi^* \hat{p} \\ &= \frac{1}{m} \langle \hat{p} \rangle, \end{aligned} \quad (5.5.1)$$

wobei wir zunächst die Kontinuitätsgleichung (4.2.10) benutzt haben. Dann wurde partiell integriert, wobei die Randterme wegen der Normierbarkeit von  $\psi$  verschwinden. Im vorletzten Schritt haben wir dann noch die Hermitizität von  $\hat{p}$  ausgenutzt.

Ähnlich kann man zeigen, dass

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{r} \rangle = \langle -\underline{\nabla} V \rangle = \langle \underline{F} \rangle \quad (5.5.2)$$

ist.

Diese beiden Aussagen sind Beispiele für das **Ehrenfest-Theorem**:

Die Mittelwerte quantenmechanischer Größen bewegen sich gemäß den klassischen Gleichungen.



# Kapitel 6

## Eindimensionale Potentiale

### 6.1 Potentialstufe

Lösung für  $x \leq 0$ :

$$u(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad \text{mit} \quad k = \frac{p}{\hbar} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (6.1.1)$$

also rechtslaufende (einfallender Anteil) und linkslaufende Welle (reflektierter Anteil)

Lösung für  $x > 0$ :

$$u(x) = be^{-\kappa x} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (6.1.2)$$

da ein möglicher Anteil  $ae^{\kappa x}$  nicht normierbar ist

Stetigkeit von  $u(x)$  und  $u'(x)$  bei  $x = 0$  erfordert  $A + B = b$  und  $ik(A - B) = -\kappa b$ . Hieraus ergibt sich

$$\frac{B}{A} = \frac{1 - i\frac{\kappa}{k}}{1 + i\frac{\kappa}{k}}, \quad \frac{b}{A} = \frac{2}{1 + i\frac{\kappa}{k}}. \quad (6.1.3)$$

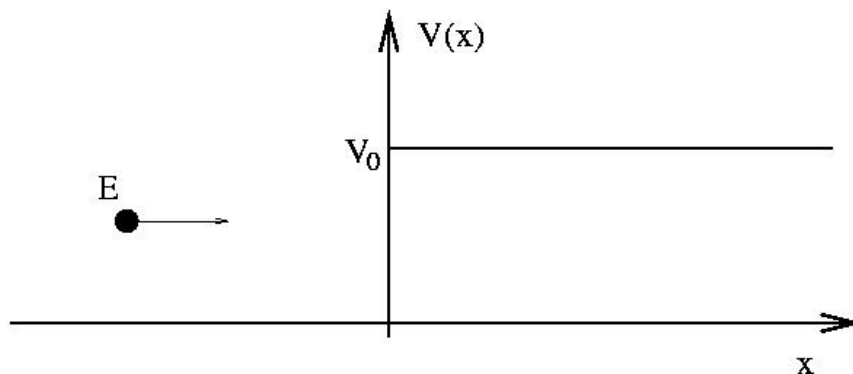


Abbildung 6.1.1: Potentialstufe.

Dieses Ergebnis können wir folgendermaßen interpretieren:

- Für  $x \leq 0$  haben wir die Überlagerung einer einlaufenden Welle  $e^{ikx}$  mit einer an der Stufe reflektierten Welle  $e^{-ikx}$ . Da  $|A| = |B|$  werden alle einlaufenden Teilchen letztlich reflektiert. Daher gilt für den **Reflektionskoeffizient**

$$R := \frac{|B|^2}{|A|^2} = 1. \quad (6.1.4)$$

- Im Bereich  $x > 0$  dringt die Wellenfunktion in den klassisch verbotenen Bereich ein. Sie wird dort aber stark gedämpft:  $|u|^2 \sim e^{-2\kappa x}$ . Die **Eindringtiefe**  $\delta$  ist

$$\delta := \frac{1}{\kappa} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}}. \quad (6.1.5)$$

Sie wird umso kleiner, je größer  $V_0 - E$  ist. Im **klassischen Grenzfall**  $\hbar \rightarrow 0$  verschwindet sie ganz.

Der **Transmissionskoeffizienten** ist durch  $T := 1 - R$  definiert. Klassisch würden wir erwarten, dass

$$R = \begin{cases} 1 & (E < V_0) \\ 0 & (E > V_0). \end{cases} \quad (6.1.6)$$

In den Übungen werden wir sehen, dass quantenmechanisch  $R > 0$  auch für  $E > V_0$ .

## 6.2 Rechteckbarriere

Wir betrachten eine Rechteckbarriere mit dem Potential (Abb. 6.2.1)

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{für } 0 \leq x \leq \ell \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}. \quad (6.2.1)$$

Für ein einlaufendes Teilchen mit der Energie  $0 < E < V_0$  erhält man folgende Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung in den drei Bereichen:

$$x < 0 : \quad u(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad \text{mit} \quad k = \frac{p}{\hbar} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (6.2.2)$$

$$0 \leq x \leq \ell : \quad u(x) = ae^{\kappa x} + be^{-\kappa x} \quad \text{mit} \quad k = \frac{p}{\hbar} = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (6.2.3)$$

$$x > \ell : \quad u(x) = Ce^{ikx} \quad (6.2.4)$$

In Bereich I und II haben wir also die einfallende Welle und den am Potential reflektierten Anteil, in Bereich III nur einen transmittierten Anteil.

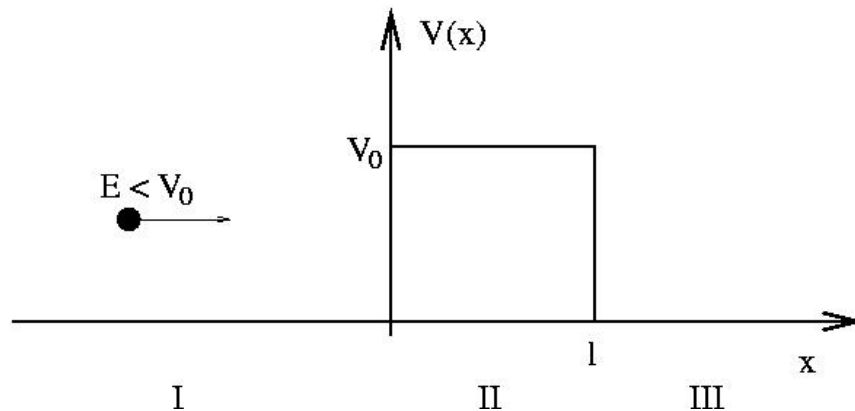


Abbildung 6.2.1: Potentialbarriere.

Die unbekannt Koeffizienten  $A, B, C, a, b$  lassen sich aus der Stetigkeit von  $u(x)$  und  $u'(x)$  bei  $x = 0$  und  $x = \ell$  unter Beachtung der Normierungsbedingung bestimmen. Man findet für den Transmissionskoeffizienten

$$T = \frac{1}{1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)} \sinh^2(\kappa\ell)}. \quad (6.2.5)$$

Man beobachtet also den **Tunneleffekt**, d.h. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im klassisch verbotenen Bereich  $x > \ell$  ist nicht Null.

Wir betrachten drei Grenzfälle etwas genauer:

- $\kappa\ell \gg 1$ : Dies ist für eine hohe oder lange Barriere erfüllt. Mit der Approximation  $\sinh(\kappa\ell) \approx \frac{1}{2}e^{\kappa\ell}$  erhält man für den Transmissionskoeffizienten

$$T \approx \frac{4E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\kappa\ell}. \quad (6.2.6)$$

- $\ell \rightarrow 0$ : Wenn die Barriere immer schmaler wird, geht  $T \rightarrow 1$ , d.h. wie klassisch erwartet können die Teilchen die Barriere durchdringen.
- $E \rightarrow V_0$ : In diesem Fall ist  $\sinh(\kappa\ell) \approx \kappa\ell$  und für den Transmissionskoeffizienten folgt

$$T \rightarrow \frac{1}{1 + \frac{m\ell^2 V_0}{2E\hbar^2}} < 1, \quad (6.2.7)$$

d.h. im Gegensatz zum klassischen Fall wird immer ein Teil reflektiert.

### 6.3 Allgemeine Potentialbarriere und Tunneleffekt

Wir verallgemeinern nun die Überlegungen des vorigen Abschnitts auf eine Barriere von beliebiger Form (Abb. 6.3.1).



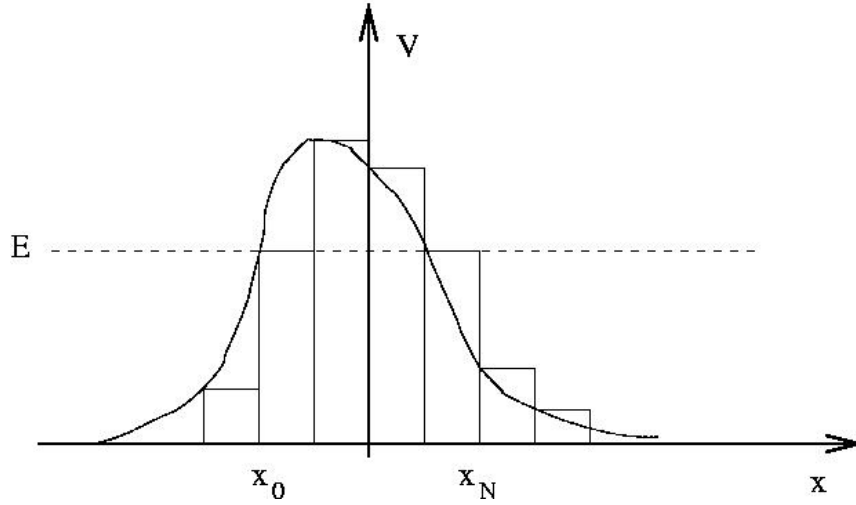


Abbildung 6.3.1: Eine allgemeine Potentialbarriere, die durch Diskretisierung als Abfolge von Stufenbarriere approximiert wird.

Dazu diskretisieren wir den Teil der Barriere mit  $V(x) \geq E$  in  $N$  Teilintervalle  $[x_i, x_{i+1}]$  der Länge  $\Delta\ell = \frac{x_N - x_0}{N}$ . Wir betrachten nun den Grenzfall geringer Transmission für jede Stufe, also z.B. eine hohe oder lange Barriere. Die Transmission durch Stufe  $i$  ist dann durch

$$T_i \sim e^{-2\kappa_i \Delta\ell} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_i - E)}}{\hbar} \quad (6.3.1)$$

gegeben. Gehen wir von einer starken Dämpfung in einer Stufe aus, so können wir Mehrfachreflexionen vernachlässigen. Für die gesamte Barriere gilt dann, wenn wir den Grenzübergang  $\Delta\ell \rightarrow 0, N \rightarrow \infty$  durchführen:

$$\begin{aligned} T &= \prod_i T_i \sim \prod_i e^{-2\kappa_i \Delta\ell} = e^{-2 \sum_{i=1}^N \kappa_i \Delta\ell} \\ &\rightarrow e^{-2 \int_{x_0}^{x_N} \kappa(x) dx} = e^{-2i \frac{S}{\hbar}}, \end{aligned} \quad (6.3.2)$$

mit der klassischen Wirkung

$$S = \int_{x_0}^{x_N} \frac{\sqrt{2m(E - V(x))}}{\hbar} dx = \int_{x_0}^{x_N} p(x) dx. \quad (6.3.3)$$

Eine detailliertere Begründung dieses Zusammenhangs gibt die WKB-Theorie, die nach den Physikern Wenzel, Kramers und Brillouin benannt ist. Sie gilt im klassischen Grenzfall  $S \gg \hbar$ .

### 6.3.1 Rastertunnelmikroskop

Als wichtige Anwendung des Tunneleffekts wollen wir kurz das Rastertunnelmikroskop diskutieren, für dessen Entwicklung Binnig und Rohrer 1986 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden.

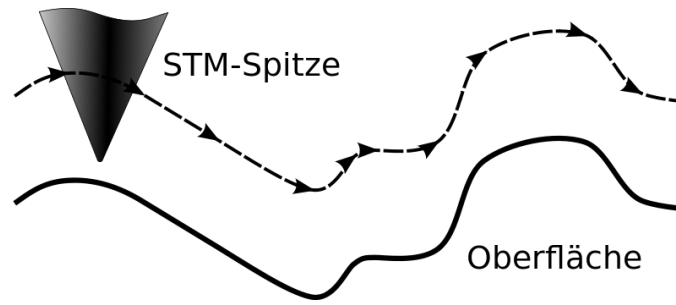


Abbildung 6.3.2: Prinzip des Rastertunnelmikroskops [3].

Beim Rastertunnelmikroskop tunneln Elektronen zwischen einer scharfen Metallspitze und einer leitenden Oberfläche (Abb. 6.3.2). Es fließt ein Tunnelstrom, der proportional zur Transmission ist:

$$I_T \sim T \sim e^{-2\kappa\ell} \quad (6.3.4)$$

wobei in die Definition von  $\kappa$  die Dissoziationsenergie  $V_0$  eines Elektrons an der Spitze eingeht. Typische Werte sind  $V_0 - E \approx 1$  eV, was zu  $\frac{1}{\kappa} \approx 2$  Å führt. Der Tunnelstrom  $I_T$  hängt sehr empfindlich vom Abstand ab, was Messungen mit sub-atomarer Auflösung erlaubt. Beim Rastern wird die Oberfläche abgefahren und  $I_T$  durch Änderung der Spannung  $U_T$  konstant gehalten. Die Tunnelspannung  $U_T$  liefert dann Informationen über die Topographie der Oberfläche.

## 6.4 Kastenpotential endlicher Tiefe

In den meisten bisher betrachteten Beispielen haben wir ein kontinuierliches Spektrum für  $E > 0$  gefunden. Beim Kastenpotential aus Kap. 4.7 gab es dagegen nur diskrete Energien  $E > 0$ . Als Nächstes betrachten wir nun ein Kastenpotential endlicher Tiefe  $V_0$ . Im Detail ist es durch

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } -\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2} \\ V_0 & \text{für } |x| \geq \frac{a}{2} \end{cases} \quad (6.4.1)$$

definiert (siehe Abb. 6.4.1).

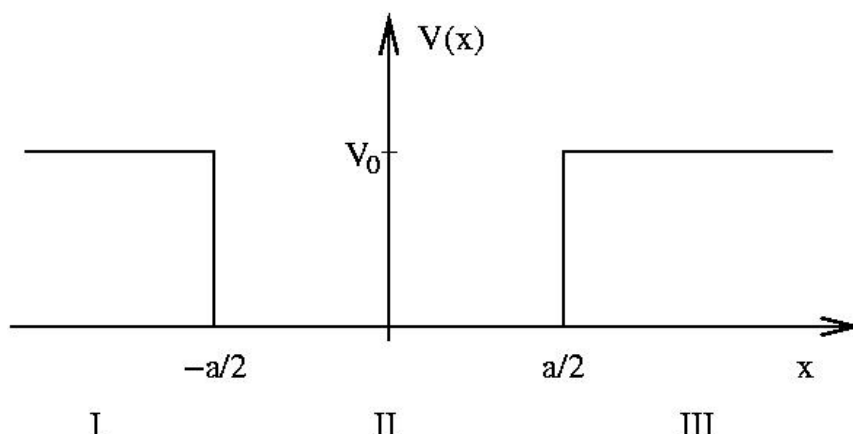
Wir betrachten zunächst den Fall  $0 < E < V_0$ . In den drei Bereichen gilt:

$$x < -\frac{a}{2} : \quad u(x) = a_+ e^{\kappa x} + a_- e^{-\kappa x} \quad \text{mit } \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}, \quad (6.4.2)$$

$$|x| \leq \frac{a}{2} : \quad u(x) = A e^{ikx} + B e^{-kx} \quad \text{mit } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad (6.4.3)$$

$$x > \frac{a}{2} : \quad u(x) = b_+ e^{\kappa x} + b_- e^{-\kappa x}. \quad (6.4.4)$$

Da die Wellenfunktion normierbar ist, müssen  $a_- = 0$  und  $b_+ = 0$  sein. Damit verbleiben vier freie Parameter  $a_+$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $b_-$ , die vier Bedingungen (Stetigkeit von  $u$  und  $u'$  bei  $x = \pm \frac{a}{2}$ ) und die

Abbildung 6.4.1: Kastenpotential endlicher Tiefe und Breite  $a$ .

Normierung erfüllen müssen. Wir haben also insgesamt fünf Bedingungen für vier Parameter. Diese können somit nur für ganz bestimmte  $E$  erfüllt werden. Wir erwarten daher ein diskretes Energiespektrum im Fall  $0 < E < V_0$ .

Die Bedingungen lassen sich nach Einführung der Parameter  $\xi = 2ka$  und  $\eta = 2\kappa a$  in der Form

$$\eta = \xi \tan \xi \quad \text{und} \quad \xi^2 + \eta^2 = r^2 := \frac{8ma^2V_0}{\hbar} \quad (6.4.5)$$

schreiben<sup>1</sup> Diese Gleichungen kann man z.B. grafisch lösen. Dies ist in Abb. 6.4.2 dargestellt. Man sieht, dass es immer mindestens eine Lösung  $\xi > 0$  und  $\eta > 0$ , für großes  $\rho$  auch mehrere. Diese Lösungen entsprechen den gebundenen Zuständen des Potentials.

Für  $E > V_0$  sind die Lösungen in den Bereich I und III auch oszillatorisch. In Bereich II ist z.B.

$$u(x) = a_+ e^{i\tilde{k}x} + a_- e^{-i\tilde{k}x} \quad \text{mit} \quad \tilde{k} = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}, \quad (6.4.6)$$

was man als Überlagerung einer einfallenden und einer reflektierten Welle interpretieren kann. Nun haben wir fünf Gleichungen für die fünf Parameter  $a_+, a_-, A, B, b_-$  und somit gibt es für alle  $E > V_0$  eine Lösung.

Wir können die Ergebnisse so zusammenfassen. Für Energien  $0 < E < V_0$  haben wir ein diskretes Spektrum. Die Eigenzustände sind im Kasten lokalisiert, d.h. es handelt sich um gebundene Zustände. Dies unterscheidet sich von der klassischen Mechanik, wo gebundene Zustände für *alle* Energien  $0 < E < V_0$  auftreten, nicht nur für bestimmte. Für  $E > V_0$  findet man ein kontinuierliches Spektrum mit ungebundenen Zuständen, die delokalisiert sind. Man nennt sie auch **Streuzustände**. Im Gegensatz zur klassischen Mechanik kann ein gestreutes Teilchen auch für  $E > V_0$  reflektiert werden.

<sup>1</sup>Tatsächlich gibt es noch eine zweite unabhängige Bedingung der Form  $\eta = -\xi \cot \xi$  und  $\xi^2 + \eta^2 = r^2$ , die aber für die folgenden Betrachtung nicht wichtig ist.

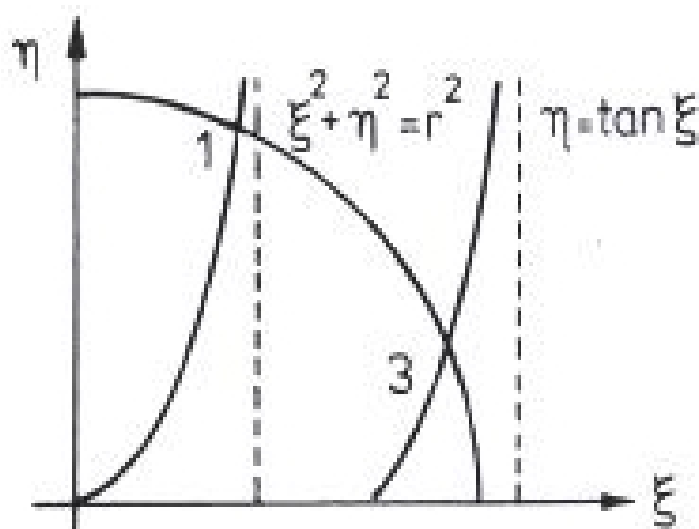


Abbildung 6.4.2: Zur Bestimmung der gebundenen Zustände im Potentialtopf.

## 6.5 Harmonischer Oszillator

Im folgenden wollen wir den quantenmechanischen Oszillator näher betrachten. Ähnlich wie sein klassisches Pendant tritt dieser sehr häufig auf, z.B. als Approximation in der Nähe von Potentialminima. Das Potential des harmonischen Oszillators ist durch

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 \quad (6.5.1)$$

gegeben, wobei  $m$  die Teilchenmasse und  $\omega$  die klassische Schwingungsfrequenz bezeichnet. Die stationäre Schrödinger-Gleichung lautet daher

$$-\frac{\hbar^2}{2m}u'' + \frac{1}{2}m\omega^2x^2u(x) = Eu(x). \quad (6.5.2)$$

Da  $V(x)$  unbeschränkt ist, also beliebig große Werte annimmt, erwarten wir ein diskretes Spektrum, ähnlich wie beim Teilchen in einem Kasten (siehe Kap. 4.7).

Zunächst führen wir dimensionslose Variablen  $\epsilon$  und  $b$  ein:

$$E = \frac{1}{2}\hbar\omega\epsilon, \quad \xi = \frac{x}{b}, \quad (6.5.3)$$

wobei  $\epsilon$  eine dimensionslose Energie ist und  $\xi$  eine reskalierte Ortsvariable mit

$$b = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad (6.5.4)$$

der sog. **Oszillatorlänge**. In den dimensionslosen Variablen nimmt die stationäre Schrödinger-Gleichung die Form

$$-\frac{du^2}{d\xi^2} + \xi^2u = \epsilon u \quad (6.5.5)$$

an. Im Prinzip könnte man nun versuchen, diese DGL mit Standardverfahren zu lösen. Eleganter ist aber die sog. Operatormethode, mit der wir nun die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Hamilton-Operators

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \quad (6.5.6)$$

des harmonischen Oszillators bestimmen werden. Hierzu definieren wir zunächst die neuen Operatoren

$$\hat{a} := \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{1}{b}\hat{x} + \frac{i}{\hbar}b\hat{p} \right] \quad (6.5.7)$$

$$\hat{a}^\dagger := \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{1}{b}\hat{x} - \frac{i}{\hbar}b\hat{p} \right]. \quad (6.5.8)$$

Diese Operatoren sind dimensionslos, nicht-hermitesch und zueinander adjungiert.

Der zu einem Operator  $\hat{A}$  gehörige adjungierte Operator wird mit  $\hat{A}^\dagger$  bezeichnet<sup>2</sup> und erfüllt die Beziehung

$$\langle \psi | \hat{A} \phi \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \psi | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{A}^\dagger \psi \rangle^* \quad (6.5.9)$$

für beliebige Zustände  $|\phi\rangle$  und  $|\psi\rangle$ . Somit sind hermitesche Operatoren selbstadjungiert, denn für sie gilt  $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ .

Nun gilt zunächst

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{b^2} \hat{x}^2 + \frac{i}{\hbar} (\hat{x} \hat{p} - \hat{p} \hat{x}) + \frac{b^2}{\hbar^2} \hat{p}^2 \right]. \quad (6.5.10)$$

Der mittlere Term ist aber gerade der Kommutator  $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$ , womit folgt

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} = \frac{1}{\hbar\omega} \left[ \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \right] - \frac{1}{2}. \quad (6.5.11)$$

Dabei haben wir die Definition (6.5.4) der Oszillatorlänge  $b$  verwendet. Wir sehen, dass wir mit Hilfe der Operatoren  $\hat{a}^\dagger$  und  $\hat{a}$  den Hamiltonoperator in einfacher Form

$$\hat{H} = \hbar\omega \left( \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \quad (6.5.12)$$

darstellen können.  $\hat{a}^\dagger$  und  $\hat{a}$  sind also so etwas wie die "Wurzeln" aus  $\hat{H}$ .

In einer analogen Rechnung kann man zeigen, dass außerdem

$$\hat{a} \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\hbar\omega} \hat{H} + \frac{1}{2} \quad (6.5.13)$$

gilt. Somit haben wir folgenden Kommutator:

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1. \quad (6.5.14)$$

<sup>2</sup>Sprich: A-dagger.

Im folgenden werden wir zeigen, dass die Beziehungen (6.5.12) und (6.5.14) zur Bestimmung des Spektrums von  $\hat{H}$  ausreichen!

Wir bezeichnen die Eigenwerte und -vektoren von  $\hat{a}^\dagger \hat{a}$  mit  $\lambda$  bzw.  $|\lambda\rangle$ . Die Eigenwerte von  $\hat{H}$  sind daher durch  $\hbar\omega (\lambda + \frac{1}{2})$  gegeben. Nun werden wir einige Eigenschaften von  $|\lambda\rangle$  herleiten:

1.  $\lambda \geq 0$ , denn es gilt ganz allgemein

$$\langle \psi | \hat{a}^\dagger \hat{a} | \psi \rangle = \langle \phi | \phi \rangle \geq 0, \quad (6.5.15)$$

wobei wir die Abkürzung  $|\phi\rangle := \hat{a}|\psi\rangle$  eingeführt haben, d.h.  $\langle \phi | = \langle \hat{a}^\dagger \psi |$ . Wählen wir speziell  $|\psi\rangle = |\lambda\rangle$ , so folgt

$$0 \leq \langle \lambda | \hat{a}^\dagger \hat{a} | \lambda \rangle = \lambda \langle \lambda | \lambda \rangle = \lambda, \quad (6.5.16)$$

wobei wir angenommen haben, dass  $|\lambda\rangle$  normiert ist.

2.  $\hat{a}^\dagger |\lambda\rangle$  ist Eigenzustand von  $\hat{a}^\dagger \hat{a}$  zum Eigenwert  $\lambda + 1$ , denn:

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} (\hat{a}^\dagger |\lambda\rangle) = \hat{a}^\dagger (\hat{a} \hat{a}^\dagger) |\lambda\rangle = \hat{a}^\dagger (\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1) |\lambda\rangle = (\lambda + 1) \hat{a}^\dagger |\lambda\rangle \quad (6.5.17)$$

wobei wir im zweiten Schritt die Vertauschungsrelation (6.5.14) ausgenutzt haben.

Da somit  $\hat{a}^\dagger |\lambda\rangle \propto |\lambda + 1\rangle$  nennt man  $\hat{a}^\dagger$  auch **Aufsteigeoperator**.

3.  $\hat{a} |\lambda\rangle$  ist Eigenzustand von  $\hat{a}^\dagger \hat{a}$  zum Eigenwert  $\lambda - 1$ , denn:

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} (\hat{a} |\lambda\rangle) = (\hat{a} \hat{a}^\dagger - 1) \hat{a} |\lambda\rangle = \hat{a} (\hat{a}^\dagger \hat{a} - \hat{a}) |\lambda\rangle = (\lambda - 1) \hat{a} |\lambda\rangle \quad (6.5.18)$$

Im ersten Schritt wurde wieder (6.5.14) benutzt.

$\hat{a}$  heißt daher **Absteigeoperator** und  $\hat{a}^\dagger, \hat{a}$  zusammen **Leiteroperatoren**<sup>3</sup>.

4. Es gibt einen Zustand  $|0\rangle$  mit  $\hat{a}|0\rangle = 0$  (d.h.  $|0\rangle$  ist Eigenzustand von  $\hat{a}^\dagger \hat{a}$  zum Eigenwert 0), denn:

Angenommen, die Aussage sei falsch. Da  $\lambda \geq 0$  muss es einen kleinsten Eigenwert  $\lambda_{\min}$  mit  $0 < \lambda_{\min} < 1$  geben. Für den zugehörigen Eigenzustand  $|\lambda_{\min}\rangle$  ist dann (nach eigenschaft 3.)  $\hat{a}|\lambda_{\min}\rangle$  Eigenzustand von  $\hat{a}^\dagger \hat{a}$  zum Eigenwert  $\lambda_{\min} - 1$ . Da  $\lambda_{\min} - 1 < 0$  ist dies ein Widerspruch zur Eigenschaft 1.

Aus den obigen vier Eigenschaften folgt, dass das Spektrum von  $\hat{a}^\dagger \hat{a}$  gerade aus den natürlichen Zahlen  $0, 1, 2, \dots$  besteht. Damit sind die Energien des harmonischen Oszillators durch

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (6.5.19)$$

gegeben. Die Eigenwerte sind also äquidistant und der Grundzustand hat die Nullpunktsenergie

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega. \quad (6.5.20)$$

<sup>3</sup>da man mit ihnen im Spektrum wie auf einer Leiter schrittweise nach oben und unten gehen kann.

### 6.5.1 Eigenzustände des harmonischen Oszillators

Für die Grundzustandswellenfunktion  $u_0(x)$  gilt  $\hat{a}u_0(x) = 0$ , d.h.

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{1}{b} \hat{x} + b \frac{d}{dx} \right] u_0(x) = 0, \quad (6.5.21)$$

wobei wir in (6.5.8)  $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$  eingesetzt haben. Die (normierte) Lösung dieser DGL ist durch

$$u_0(x) = \frac{1}{\sqrt{b\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{x^2}{2b^2}} \quad (6.5.22)$$

gegeben.

Als Nächstes bestimmen wir die angeregten Zustände  $|n\rangle$ . Wegen Eigenschaft 2 ist  $\hat{a}^\dagger|n\rangle = c_n|n+1\rangle$  mit einer Konstanten  $c_n$ . Ist  $|n\rangle$  normiert, so gilt:

$$\begin{aligned} |c_n|^2 \langle n+1|n+1\rangle &= \langle \hat{a}^\dagger n | \hat{a}^\dagger n \rangle = \langle n | \hat{a} \hat{a}^\dagger | n \rangle = \langle n | (\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1) | n \rangle \\ &= (n+1) \langle n | n \rangle = n+1, \end{aligned} \quad (6.5.23)$$

wobei wir im zweiten Schritt  $\langle \hat{a}^\dagger n | = \langle n | (\hat{a}^\dagger)^\dagger = \langle n | \hat{a}$  und im dritten Schritt (6.5.14) ausgenutzt haben. Somit ist

$$|n+1\rangle = \frac{\hat{a}^\dagger}{\sqrt{n+1}} |n\rangle = \frac{(\hat{a}^\dagger)^2}{\sqrt{(n+1)n}} |n-1\rangle = \dots \quad (6.5.24)$$

bzw.

$$\boxed{|n\rangle = \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle.} \quad (6.5.25)$$

Hiermit wollen wir nun die explizite Form der Wellenfunktionen  $u_n(x)$  bestimmen. Zunächst betrachten wir den Fall  $n = 1$ :

$$\begin{aligned} u_1(x) &= \hat{a}^\dagger u_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \frac{1}{b} \hat{x} - b \frac{d}{dx} \right] u_0(x) \\ &= -\frac{b}{\sqrt{2}} e^{\frac{x^2}{2b^2}} \frac{d}{dx} \left( e^{-\frac{x^2}{2b^2}} u_0(x) \right). \end{aligned} \quad (6.5.26)$$

Die letzte Identität prüft man leicht mit Hilfe der Kettenregel. Sie gilt sogar für beliebige Funktionen  $u_0(x)$ , nicht nur für (6.5.22). Dies lässt sich schnell auf den Fall beliebiger  $n$  verallgemeinern:

$$\begin{aligned} u_n(x) &= \frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n n!}} e^{\frac{x^2}{2b^2}} \left( b \frac{d}{dx} \right)^n \left( e^{-\frac{x^2}{2b^2}} u_0(x) \right) \\ &= \frac{(-1)^n}{\sqrt{b\sqrt{\pi} 2^n n!}} e^{\frac{x^2}{2b^2}} \left( b \frac{d}{dx} \right)^n e^{-\frac{x^2}{2b^2}}, \end{aligned} \quad (6.5.27)$$

wobei wir im letzten Schritt (6.5.22) benutzt haben. In dieser Darstellung erkennt man nun die sog. **Hermite-Polynome**  $H_n(x)$  wieder, die durch

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2} \quad (6.5.28)$$

definiert sind. Die ersten Hermite-Polynome lauten explizit

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1, & H_1(x) &= 2x, & H_2(x) &= 4x^2 - 2, \\ H_3(x) &= 8x^3 - 12x, & H_4(x) &= 16x^4 - 48x^2 + 12. \end{aligned} \quad (6.5.29)$$

Somit können wir die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators in der Form

$$u_n(x) = A_n H_n\left(\frac{x}{b}\right) e^{-\frac{x^2}{2b^2}} \quad (6.5.30)$$

mit der Normierung

$$A_n = \frac{(-1)^n}{\sqrt{b\sqrt{\pi}2^n n!}} \quad (6.5.31)$$

schreiben. Die ersten Eigenfunktionen sind schematisch in Abb. 6.5.1 dargestellt. Man beachte, dass auch hier wieder der Knotensatz gilt.

## 6.5.2 Schwingungsquanten

Da das Spektrum des harmonischen Oszillators äquidistant ist, liegt folgende Interpretation nahe:

Der  $n$ -te Eigenzustand ist mit  $n$  Schwingungsquanten der Energie  $\hbar\omega$  besetzt.

Ein Beispiel wären Photonen, die Schwingungsquanten des elektromagnetischen Feldes. Wir können dann die Leiteroperatoren als Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren von Photonen interpretieren:

$$\begin{aligned} \hat{a}^\dagger |n \text{ Photonen}\rangle &\sim |n + 1 \text{ Photonen}\rangle, \\ \hat{a} |n \text{ Photonen}\rangle &\sim |n - 1 \text{ Photonen}\rangle. \end{aligned} \quad (6.5.32)$$

$|0\rangle$  entspricht dann dem Vakuum des elektromagnetischen Feldes. Der Operator  $\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$  zählt die Photonen in einem Zustand.

Weitere Beispiele für Schwingungsquanten sind **Phononen**, die Quanten von Gitterschwingungen oder **Magnonen**, die Quanten von Magnetisierungswellen in magnetischen Materialien. Beide sind Beispiele für **Quasiteilchen**, d.h. Zuständen, die sich ganz ähnlich wie Teilchen charakterisieren lassen.



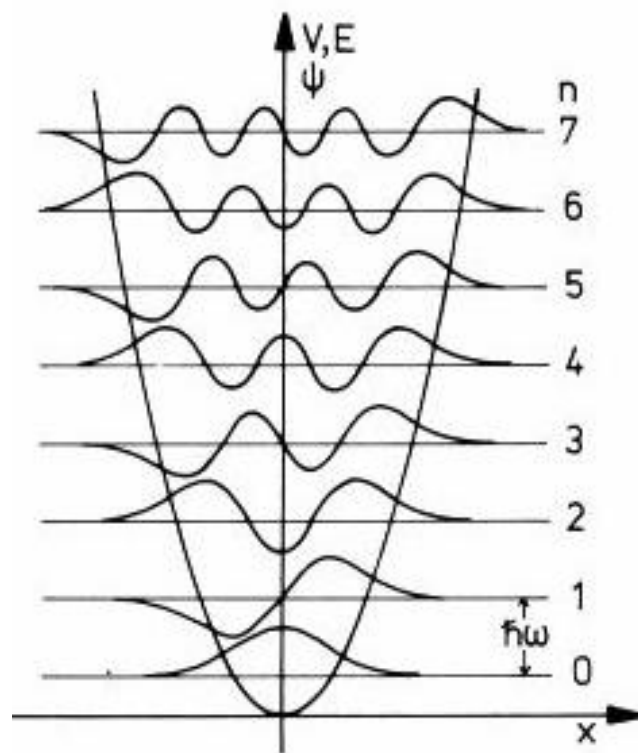


Abbildung 6.5.1: Spektrum und niedrigste Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators (aus [2]).

# Kapitel 7

## Symmetrien, Bilder und Drehimpuls

### 7.1 Symmetrietransformationen

Eine **unitäre Transformation** (Darstellungswechsel)

$$|\psi'\rangle := \hat{U}|\psi\rangle, \quad (7.1.1)$$

$$\hat{A}' := \hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger, \quad (7.1.2)$$

wird durch einen **unitärer Operator**  $\hat{U}$  charakterisiert, d.h.

$$\hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{U}^\dagger\hat{U} = \mathbb{1}. \quad (7.1.3)$$

Ähnlich wie kanonische Transformationen in der klassischen Mechanik ändern unitäre Transformationen die Physik nicht, denn Matrixelemente werden durch sie nicht verändert:

$$\langle\phi'|\hat{A}'|\psi'\rangle = \langle\phi|\hat{U}^\dagger(\hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger)\hat{U}|\psi\rangle = \langle\phi|\hat{A}|\psi\rangle, \quad (7.1.4)$$

wobei mehrfach die Unitarität von  $\hat{U}$  benutzt wurde. Insbesondere ändern sich Skalarprodukte nicht, d.h.  $\langle\phi'|\psi'\rangle = \langle\phi|\psi\rangle$ .

Die Schrödinger-Gleichung ist forminvariant, denn mit  $|\psi'\rangle = \hat{U}|\psi\rangle$  und  $\hat{H}' = \hat{U}\hat{H}\hat{U}^\dagger$  gilt

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi'\rangle = \hat{H}'|\psi'\rangle \quad (7.1.5)$$

falls  $\hat{U}$  nicht von der Zeit abhängt ( $\frac{\partial\hat{U}}{\partial t} = 0$ ).

Ist  $\hat{G}$  ein hermitescher Operator, so ist

$$\hat{U}(\alpha) := e^{i\alpha\hat{G}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (i\alpha\hat{G})^n \quad (7.1.6)$$

unitär, wobei  $\alpha$  ein reeller Parameter ist.  $\hat{G}$  heißt dann auch **Erzeugende** oder **Generator** der unitären Transformation  $\hat{U}$ .

Wir betrachten nun eine infinitesimale Transformation, d.h.  $\alpha = \delta\alpha$  ist infinitesimal. Dann gilt

$$\hat{U} = 1 + i\delta\alpha\hat{G} \quad (7.1.7)$$

und für die transformierten Operatoren

$$\begin{aligned} \hat{A}' &= \hat{U}\hat{A}\hat{U}^\dagger = (1 + i\delta\alpha\hat{G})\hat{A}(1 - i\delta\alpha\hat{G}) \\ &= \hat{A} + i\delta\alpha[\hat{G}, \hat{A}] + O((\delta\alpha)^2). \end{aligned} \quad (7.1.8)$$

Somit ändert sich der Operator  $\hat{A}$  bei der infinitesimalen Transformation um

$$\delta\hat{A} := \hat{A}' - \hat{A} = i\delta\alpha[\hat{G}, \hat{A}]. \quad (7.1.9)$$

Unitäre Transformationen bilden eine Gruppe:

$$\hat{U}(\alpha_1 + \alpha_2) = \hat{U}(\alpha_1)\hat{U}(\alpha_2) \quad \text{und} \quad \hat{U}(0) = \mathbb{1}. \quad (7.1.10)$$

Daher genügt es, infinitesimale Transformationen zu untersuchen, denn wir können aus ihnen die volle Transformation rekonstruieren:

$$\hat{U}(\alpha) = \hat{U}\left(\frac{\alpha}{n}\right) \cdots \hat{U}\left(\frac{\alpha}{n}\right) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\hat{U}\left(\frac{\alpha}{n}\right)\right)^n = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + i\frac{\alpha}{n}\hat{G}\right)^n = e^{i\alpha\hat{G}}. \quad (7.1.11)$$

Eine Transformation  $\hat{U}$  heißt **Symmetrietransformation**, wenn  $\hat{H}$  invariant ist:

$$\hat{H}' := \hat{U}\hat{H}\hat{U}^\dagger = \hat{H}. \quad (7.1.12)$$

In diesem Fall gibt es wegen (7.1.9) einen hermiteschen Operator  $\hat{G}$ , der mit  $\hat{H}$  kommutiert, d.h.  $\hat{G}$  ist eine **Bewegungskonstante** oder **Erhaltungsgröße**.

## 7.2 Symmetrien und ihre Operatordarstellung

### 7.2.1 Spiegelinvarianz

Der **Paritätsoperator**  $\hat{P}$  ist definiert durch

$$\hat{P}\psi(\underline{r}) = \psi(-\underline{r}). \quad (7.2.1)$$

Da offensichtlich  $\hat{P}^2 = \mathbb{1}$ , hat  $\hat{P}$  die Eigenwerte  $\pm 1$  und es gilt

$$\hat{P}^{-1} = \hat{P} = \hat{P}^\dagger. \quad (7.2.2)$$

Ist  $[\hat{P}, \hat{H}] = 0$ , so gibt es eine gemeinsame Eigenbasis von  $\hat{P}$  und  $\hat{H}$ , d.h. die Eigenzustände können in **gerade** und **ungerade** eingeteilt werden:

$$\text{gerade:} \quad \hat{P}\psi(\underline{r}) = \psi(-\underline{r}) = \psi(\underline{r}), \quad (7.2.3)$$

$$\text{ungerade:} \quad \hat{P}\psi(\underline{r}) = \psi(-\underline{r}) = -\psi(\underline{r}). \quad (7.2.4)$$

### 7.2.2 Translationsinvarianz

Der **Translationsoperator** ist definiert durch

$$\hat{T}(\underline{a}) := e^{-\frac{i}{\hbar}\underline{a}\cdot\hat{p}}. \quad (7.2.5)$$

Für den freien Hamiltonoperator  $\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ , d.h. in Abwesenheit äußerer Kräfte, gilt dann

$$\hat{T}\hat{H}_0\hat{T}^\dagger = \hat{H}_0, \quad (7.2.6)$$

wie man leicht nachrechnet.

Wir wollen uns nun davon überzeugen, dass  $\hat{T}(\underline{a})$  eine Verschiebung bewirkt. Dazu betrachten wir eine ebene Welle  $|\underline{p}\rangle$  mit dem Impuls  $\underline{p}$ , d.h. dem Wellenvektor  $\underline{k} = \underline{p}/\hbar$ . Für diesen gilt dann offensichtlich

$$\langle \underline{p} | \hat{T} = \langle \underline{p} | e^{-\frac{i}{\hbar}\underline{a}\cdot\hat{p}} \quad (7.2.7)$$

und somit

$$\langle \underline{p} | \hat{T} | \underline{r} \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}\underline{a}\cdot\underline{p}} \langle \underline{p} | \underline{r} \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-\frac{i}{\hbar}(\underline{a}+\underline{r})\cdot\underline{p}} = \langle \underline{p} | \underline{r} + \underline{a} \rangle. \quad (7.2.8)$$

Hieraus kann man nun die Wirkung des Operators  $\hat{T}(\underline{a})$  auf die Basisvektoren ablesen

$$\hat{T}(\underline{a}) | \underline{r} \rangle = | \underline{r} + \underline{a} \rangle \quad (7.2.9)$$

Analog zeigt man

$$\langle \underline{r} + \underline{a} | = \langle \underline{r} | \hat{T}(-\underline{a}), \quad (7.2.10)$$

woraus schließlich

$$\langle \underline{r} | \hat{T}(\underline{a}) | \psi \rangle = \psi(\underline{r} - \underline{a}) \quad (7.2.11)$$

folgt.

### 7.2.3 Rotationen

Als nächstes schauen uns **Rotationen** an. Diese werden vom Operator

$$\hat{D}(\underline{\alpha}) := e^{\frac{i}{\hbar}\underline{\alpha}\cdot\hat{L}}. \quad (7.2.12)$$

mit dem **Drehimpulsoperator**

$$\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p} \quad \text{d.h.} \quad \hat{L}_j = \epsilon_{jkl} \hat{x}_k \hat{p}_l \quad (7.2.13)$$

erzeugt, wobei wir in der letzten Darstellung die Einstein'sche Summenkonvention<sup>1</sup> und das Levi-Civita-Symbol benutzt haben.

<sup>1</sup>Über mehrfach vorkommende Indizes ist zu summieren.

Wir wollen uns dies am Beispiel einer Drehung um die  $z$ -Achse klar machen, d.h. für  $\underline{\alpha} = (0, 0, \alpha)$ . Es ist dann hilfreich, die Wellenfunktion in Zylinderkoordinaten darzustellen, d.h.

$$\psi(x, y, z) = \psi(r, \varphi, z). \quad (7.2.14)$$

Dann gilt

$$\psi(r, \varphi + \delta\varphi, z) = \psi(r, \varphi, z) + \frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\delta\varphi, \quad (7.2.15)$$

woraus wir

$$\hat{L}_\varphi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \quad (7.2.16)$$

für den Generator dieser Drehung ablesen.

Allgemeine infinitesimale Drehungen haben die Form

$$\hat{D}(\underline{\alpha}) = 1 + \frac{i}{\hbar}\underline{\alpha} \cdot \hat{\underline{L}}. \quad (7.2.17)$$

Transformieren wir hiermit einen Operator  $\hat{A}$ , so erhalten wir nach Gleichung (7.1.9)

$$\hat{A}' = \hat{A} + i\underline{\alpha} \cdot [\hat{\underline{L}}, \hat{A}]. \quad (7.2.18)$$

## 7.2.4 Skalar- und Vektoroperatoren

In der klassischen Physik ist ein Skalar  $a$  dadurch charakterisiert, dass er sich unter infinitesimalen Drehungen nicht ändert:  $a' = a$ . Dies wird nun auf die Quantenmechanik übertragen:

$$\begin{array}{ccc} \text{klassische Mechanik:} & a & \longrightarrow & a' = a \\ & \downarrow & & \downarrow \\ \text{QM:} & \hat{A} & \longrightarrow & \hat{A}' = \hat{A} \end{array} \quad (7.2.19)$$

Skalaroperatoren sollen also invariant unter infinitesimalen Drehungen sein. Wegen (7.2.18) muss daher

$$\boxed{[\hat{\underline{L}}, \hat{A}] = 0} \quad (7.2.20)$$

für **Skalaroperatoren** gelten. Beispiele für solche Operatoren sind  $\hat{p}^2$ ,  $\hat{r}^2$ ,  $\hat{p} \cdot \hat{r}$  und  $\hat{\underline{L}}^2$ .

Klassisch ist das Transformationsverhalten eines Vektors  $\underline{a} = (a_1, a_2, a_3)$  unter Drehungen um  $\underline{\alpha}$  durch  $a'_i = a_i + (\underline{\alpha} \times \underline{a})_i = a_i + \epsilon_{ijk}\alpha_j a_k$  gegeben. Dies übertragen wir wieder auf den quantenmechanischen Fall:

$$\begin{array}{ccc} \text{klassische Mechanik:} & a_i & \longrightarrow & a'_i = a_i + \epsilon_{ijk}\alpha_j a_k \\ & \downarrow & & \downarrow \\ \text{QM:} & \hat{A}_i & \longrightarrow & \hat{A}'_i = \hat{A}_i + \epsilon_{ijk}\alpha_j \hat{A}_k \end{array} \quad (7.2.21)$$

Wegen (7.2.18) muss daher

$$\frac{i}{\hbar}\alpha_j [\hat{L}_k, \hat{A}_l] = \epsilon_{jkl}\alpha_k \hat{A}_l \quad (7.2.22)$$

gelten. Da dies für beliebige  $\underline{\alpha}$  richtig sein soll, sind **Vektoroperatoren** durch

$$[\hat{L}_l, \hat{A}_j] = i\hbar\epsilon_{ljk}\hat{A}_k \quad (7.2.23)$$

charakterisiert, also z.B. für  $l = x$ :

$$[\hat{L}_x, \hat{A}_y] = i\hbar\hat{A}_z. \quad (7.2.24)$$

Wichtige Vektoroperatoren sind  $\hat{p}$ ,  $\hat{r}$  und  $\hat{L}$ .

### 7.2.5 Zeittranslation

Wir untersuchen nun das Verhalten unter Zeittranslationen  $t \rightarrow t + \delta t$ . Für die Wellenfunktion gilt, wenn  $\delta t$  infinitesimal ist:

$$\psi \longrightarrow \psi' = \psi(t + \delta t) = \psi(t) + \frac{\partial\psi}{\partial t}\delta t = \psi(t) - \frac{i}{\hbar}\delta t\hat{H}\psi, \quad (7.2.25)$$

wobei wir die Schrödinger-Gleichung benutzt haben. Damit ist die Zeittranslation also eine unitäre Transformation mit Erzeugender  $\hat{H}$ . Endliche Transformationen haben die Form

$$\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}. \quad (7.2.26)$$

Ist der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  zeitunabhängig, so ist

$$\psi(t) = \hat{U}(t)\psi(t=0) \quad (7.2.27)$$

eine Lösung der Schrödinger-Gleichung, d.h. die Dynamik des Systems entspricht einer unitären Transformation.

### 7.2.6 Diskrete Symmetrien

Neben der Parität  $\hat{P}$  (Raumspiegelung) gibt es weitere wichtige diskrete Symmetrieoperationen, nämlich die

$$\text{Zeitumkehr: } t \longrightarrow -t, \quad i \longrightarrow -i \quad (7.2.28)$$

und die

$$\text{Ladungskonjugation: } \text{Teilchen} \longleftrightarrow \text{Antiteilchen}. \quad (7.2.29)$$

Einzelne Symmetrien können verletzt (“gebrochen”) sein. So bricht die schwache Wechselwirkung z.B. Paritätssymmetrie  $\hat{P}$ . Allerdings scheint die kombinierte CPT-Symmetrie, bei der alle drei diskreten Symmetrietransformationen nacheinander ausgeführt werden, bei allen Wechselwirkungen nicht gebrochen zu sein.

## 7.3 Bilder

### 7.3.1 Schrödinger-Bild

Bisher haben wir das sog. **Schrödinger-Bild** benutzt, in dem die Zustände  $|\psi\rangle_S$  zeitabhängig sind und die Observablen keine implizite Zeitabhängigkeit haben, d.h.

$$\frac{d\hat{A}_S}{dt} = \frac{\partial \hat{A}_S}{\partial t}. \quad (7.3.1)$$

Wie wir in Kapitel 7.2.5 gesehen haben (siehe auch die Übungen), entspricht die zeitliche Entwicklung des Zustandes dann einer unitären Transformation

$$|\psi(t)\rangle_S = \hat{U}(t)|\psi(0)\rangle_S. \quad (7.3.2)$$

### 7.3.2 Heisenberg-Bild

Im **Heisenberg-Bild** sind die Zustände  $|\psi\rangle_H$  zeitunabhängig, dafür haben die Observablen  $\hat{A}_H(t)$  dann eine Zeitabhängigkeit. Man kann sich das Ganze analog zu einer Drehung im dreidimensionalen Raum vorstellen: Im Schrödinger-Bild dreht man den Vektor (der dem Zustand entspricht), im Heisenberg-Bild das Koordinatensystem. Die Observablen in den beiden Bildern hängen über die Beziehung

$$\hat{A}_H(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{A}_S e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} = \hat{U}^\dagger \hat{A}_S \hat{U}, \quad \hat{A}_H(t=0) = \hat{A}_S \quad (7.3.3)$$

zusammen. Man sieht leicht ein, dass dadurch die Matrixelemente nicht verändert werden:

$$\langle \psi_S(t) | \hat{A}_S | \psi_S(t) \rangle = \langle \psi_S(0) | \hat{U}^\dagger(t) \hat{A}_S \hat{U}(t) | \psi_S(0) \rangle = \langle \psi_S(0) | \hat{A}_H | \psi_S(0) \rangle. \quad (7.3.4)$$

In den Übungen werden wir zeigen, dass im Heisenberg-Bild die Bewegungsgleichung

$$\frac{d\hat{A}_H(t)}{dt} = \frac{\partial \hat{A}_H(t)}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}_H] \quad (7.3.5)$$

für die Operatoren gilt.

## 7.4 Drehimpuls

Ein Vektoroperator  $\hat{\underline{L}} = (\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z)$ , dessen Komponenten die Vertauschungsrelationen

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z \quad (7.4.1)$$

(und analog für alle zyklischen Verschiebungen der drei Indizes) erfüllen, heißt **Drehimpulsoperator**. In Kurzform kann man diese Relationen auch folgendermaßen zusammenfassen:

$$\hat{\underline{L}} \times \hat{\underline{L}} = i\hbar \hat{\underline{L}}. \quad (7.4.2)$$

Für die Komponenten des **Bahndrehimpulses**

$$\underline{\hat{L}} = \underline{\hat{r}} \times \underline{\hat{p}} \quad (7.4.3)$$

macht man sich mit Hilfe des bekannten Kommutators von Orts- und Impulsoperator leicht klar, dass er tatsächlich die Vertauschungsrelationen (7.4.1) erfüllt.

Für den Operator

$$\underline{\hat{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (7.4.4)$$

gilt nun:

$$\begin{aligned} [\underline{\hat{L}}^2, \hat{L}_x] &= [\hat{L}_y^2, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_x] \\ &= \hat{L}_y [\hat{L}_y, \hat{L}_x] + [\hat{L}_y, \hat{L}_x] \hat{L}_y + \hat{L}_z [\hat{L}_z, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \hat{L}_z \\ &= -i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_z - i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y + i\hbar \hat{L}_z \hat{L}_y + i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_z \\ &= 0, \end{aligned} \quad (7.4.5)$$

wobei wir zunächst (7.4.4) und  $[\hat{L}_x^2, \hat{L}_x] = 0$  benutzt haben. Im zweiten Schritt wurde die Identität

$$[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \quad (7.4.6)$$

verwendet, die wir in den Übungen gezeigt haben.

Analog folgt für die anderen Komponenten

$$[\underline{\hat{L}}^2, \hat{L}_y] = [\underline{\hat{L}}^2, \hat{L}_z] = 0. \quad (7.4.7)$$

Daher gibt es unter den Operatoren  $\underline{\hat{L}}^2, \hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$  zwei, die miteinander vertauschen, z.B.  $\underline{\hat{L}}^2$  und  $\hat{L}_z$ . Daher sind diese beiden Operatoren simultan diagonalisierbar und haben eine gemeinsame Basis aus Eigenvektoren.

Da der Drehimpuls die Dimension einer Wirkung hat, schreiben wir die Eigenwerte von  $\underline{\hat{L}}^2$  bzw.  $\hat{L}_z$  in der Form  $\lambda\hbar^2$  bzw.  $m\hbar$  mit reellen Zahlen  $\lambda$  und  $m$ . Bezeichnen wir die gemeinsamen Eigenvektoren mit  $|\lambda, m\rangle$ , so gilt:

$$\underline{\hat{L}}^2 |\lambda, m\rangle = \lambda\hbar^2 |\lambda, m\rangle, \quad (7.4.8)$$

$$\hat{L}_z |\lambda, m\rangle = m\hbar |\lambda, m\rangle. \quad (7.4.9)$$

### 7.4.1 Bestimmung der Eigenwerte

Wir wollen uns zunächst überlegen, welchen Einschränkungen die Eigenwerte  $\lambda$  und  $m$  genügen müssen. Dazu betrachten wir folgendes Matrixelement

$$\langle \lambda, m | \underline{\hat{L}}^2 - \hat{L}_z^2 | \lambda, m \rangle = (\lambda - m^2)\hbar^2. \quad (7.4.10)$$



Andererseits gilt

$$\langle \lambda, m | \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 | \lambda, m \rangle \geq 0. \quad (7.4.11)$$

Daher müssen  $\lambda$  und  $m$  folgender Bedingung genügen:

$$\lambda \geq m^2 \geq 0. \quad (7.4.12)$$

Analog zum Vorgehen beim harmonischen Oszillator führen wir nun Leiteroperatoren für den Drehimpuls ein:

$$\boxed{\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y.} \quad (7.4.13)$$

Diese genügen den Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned} [\hat{L}_+, \hat{L}_z] &= -\hbar\hat{L}_+, \\ [\hat{L}_-, \hat{L}_z] &= \hbar\hat{L}_-, \end{aligned} \quad (7.4.14)$$

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_\pm^2] = [\hat{L}_-, \hat{L}_\pm^2] = 0, \quad (7.4.15)$$

wie man leicht nachrechnet. Eine erste Folgerung hieraus ist, dass  $\hat{L}_+|\lambda, m\rangle$  ein gemeinsamer Eigenzustand von  $\hat{L}_\pm^2$  und  $\hat{L}_z$  mit den Eigenwerten  $\lambda\hbar^2$  bzw.  $(m+1)\hbar$  ist. Daher gibt es eine Konstante  $c_+(\lambda, m)$ , so dass

$$\hat{L}_+|\lambda, m\rangle = c_+(\lambda, m)|\lambda, m+1\rangle. \quad (7.4.16)$$

Analog zeigt man

$$\hat{L}_-|\lambda, m\rangle = c_-(\lambda, m)|\lambda, m-1\rangle. \quad (7.4.17)$$

Daher kann man mit den Operatoren  $\hat{L}_\pm$  tatsächlich die  $m$ -Leiter stufenweise rauf- und runterklettern. Wegen (7.4.12) gibt es aber einen maximalen und minimalen Wert  $m_+$  bzw.  $m_-$  von  $m$  mit

$$\hat{L}_+|\lambda, m_+\rangle = 0 \quad \text{bzw.} \quad \hat{L}_-|\lambda, m_-\rangle = 0. \quad (7.4.18)$$

Für  $m_-$  gilt nun:

$$\begin{aligned} 0 &= \hat{L}_+\hat{L}_-|\lambda, m_-\rangle = (\hat{L}_x + i\hat{L}_y)(\hat{L}_x - i\hat{L}_y)|\lambda, m_-\rangle \\ &= (\hat{L}_x^2 + i[\hat{L}_y, \hat{L}_x] + \hat{L}_y^2)|\lambda, m_-\rangle = (\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + i(-i\hbar\hat{L}_z))|\lambda, m_-\rangle \end{aligned} \quad (7.4.19)$$

$$= (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z)|\lambda, m_-\rangle \quad (7.4.20)$$

$$= (\lambda - m_-^2 + m_-)\hbar^2|\lambda, m_-\rangle. \quad (7.4.21)$$

Somit muss  $m_-$  die Bedingung

$$\lambda - m_-^2 + m_- = 0 \quad (7.4.22)$$

erfüllen. Analog folgt durch die Betrachtung von  $\hat{L}_- \hat{L}_+ |\lambda, m_+\rangle = 0$ :

$$\lambda - m_+^2 - m_+ = 0. \quad (7.4.23)$$

Nimmt man die beiden Bedingungen zusammen, so gilt

$$\lambda = m_+^2 + m_+ = m_-^2 - m_-, \quad (7.4.24)$$

woraus

$$m_+ = -m_- =: j \quad (7.4.25)$$

folgt. Somit ist

$$-j \leq m \leq j \quad \text{und} \quad \lambda = j^2 + j = j(j+1). \quad (7.4.26)$$

Da die Leiteroperatoren  $m$  um  $\Delta m = \pm 1$  ändern, ist  $2j$  eine positive ganze Zahl, d.h.

$$j = 0, 1, 2, \dots, \quad (7.4.27)$$

was typischerweise für Bahndrehimpulse oder den Spin<sup>2</sup> von Bosonen gilt, oder

$$j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \quad (7.4.28)$$

was z.B. für den Spin von Fermionen gilt. Protonen und Elektronen haben z.B.  $j = \frac{1}{2}$ .

Wir können also zusammenfassen:

Die dimensionslosen Eigenwerte von  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$  sind durch  $j(j+1)$  mit  $2j \in \mathbb{N}$  bzw.  $-j \leq m \leq j$  mit  $m \in \mathbb{Z}$  gegeben. In beiden Fällen kann  $m$  dabei  $2j+1$  verschiedenen Werte annehmen:

$$j = 0, 1, 2, \dots: \quad m = -j, -j+1, \dots, 0, \dots, j-1, j \quad (7.4.29)$$

$$j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots: \quad m = -j, -j+1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \dots, j-1, j. \quad (7.4.30)$$

Im Gegensatz zum klassischen Fall lässt sich der quantenmechanische Drehimpuls nicht vollständig in eine Richtung ausrichten, denn

$$\langle \lambda, m | \hat{L}_z^2 | \lambda, m \rangle = m^2 \leq j^2 < j(j+1) = \langle \lambda, m | \hat{L}^2 | \lambda, m \rangle. \quad (7.4.31)$$

Dies ist eine Folge der Unschärferelation

$$\Delta \hat{L}_x \cdot \Delta \hat{L}_y \geq \frac{\hbar}{2} \langle \hat{L}_z \rangle, \quad (7.4.32)$$

die sich wiederum aus (5.4.12) und (7.4.1) ergibt. Gäbe es einen Zustand, in dem  $\langle \hat{L}_z^2 \rangle = \langle \hat{L}^2 \rangle$ , so wären in diesem  $\langle \hat{L}_x^2 \rangle = \langle \hat{L}_y^2 \rangle = 0$ , im Widerspruch zu (7.4.32).

---

<sup>2</sup>siehe Kap. 9.3.

### 7.4.2 Bestimmung der Eigenfunktionen

Um die gemeinsamen Eigenfunktionen von  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$  explizit zu bestimmen, transformieren wir die Operatoren in Kugelkoordinaten:

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (7.4.33)$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (7.4.34)$$

Die gemeinsamen Eigenfunktionen bezeichnen wir mit  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ , wobei wir die für den Bahndrehimpuls übliche Konvention verwenden und die **Quantenzahl des Bahndrehimpulses** mit  $l$  (wobei  $l$  ganzzahlig ist) statt  $j$  bezeichnen.

Der  $\varphi$ -Anteil ergibt sich wegen

$$m\hbar Y_{lm} = \hat{L}_z Y_{lm} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{lm} \quad (7.4.35)$$

zu

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = e^{im\varphi} f_{lm}(\vartheta). \quad (7.4.36)$$

Wir sehen hier einen weiteren Grund, warum  $m$  ganzzahlig ist, denn nur dann sind die Eigenfunktionen invariant unter Drehungen um  $2\pi$  um die  $z$ -Achse:  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi + 2\pi) = Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ .

Um die noch unbekannt Funktion  $f_{lm}(\vartheta)$  zu bestimmen, muss man die DGL (7.4.34) genauer analysieren. Wir geben hier nur das Ergebnis an. Es sind die **Kugelflächenfunktionen**

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = A_{lm} e^{im\varphi} P_{lm}(\cos \vartheta), \quad (7.4.37)$$

mit einer Normierungskonstanten  $A_{lm}$  und den **zugeordneten Legendre-Polynomen**

$$P_{lm}(y) \sim (1 - y^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dy^{l+m}} (y^2 - 1)^l \quad (|y| \leq 1). \quad (7.4.38)$$

Explizit sind die ersten Eigenfunktionen (bis auf eine Normierung) durch

$$Y_{00} = \text{konstant}, \quad Y_{10} \sim \cos \vartheta, \quad Y_{1,\pm 1} \sim \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}, \quad Y_{20} \sim 3 \cos^2 \vartheta - 1 \quad (7.4.39)$$

gegeben. Abb. 7.4.1 zeigt eine grafische Darstellung der Funktionen.

In einer halbklassischen Darstellung wird der Drehimpuls durch ein Vektordiagramm (Abb. 7.4.2) dargestellt. Der Drehimpulsvektor existiert als solcher streng genommen nicht, da nicht alle seine Komponenten gleichzeitig scharf meßbar sind. Dies veranschaulicht man in der halbklassischen Darstellung durch eine Präzession des Vektors um die  $z$ -Achse. Die  $z$ -Komponente des Vektors hat dann jederzeit einen scharfen Wert, wie auch die Länge  $\underline{L}^2$  des Vektors, aber die  $x$ - und  $y$ -Komponente sind unbestimmt. Dies bezeichnet man auch als **Richtungsquantelung**.

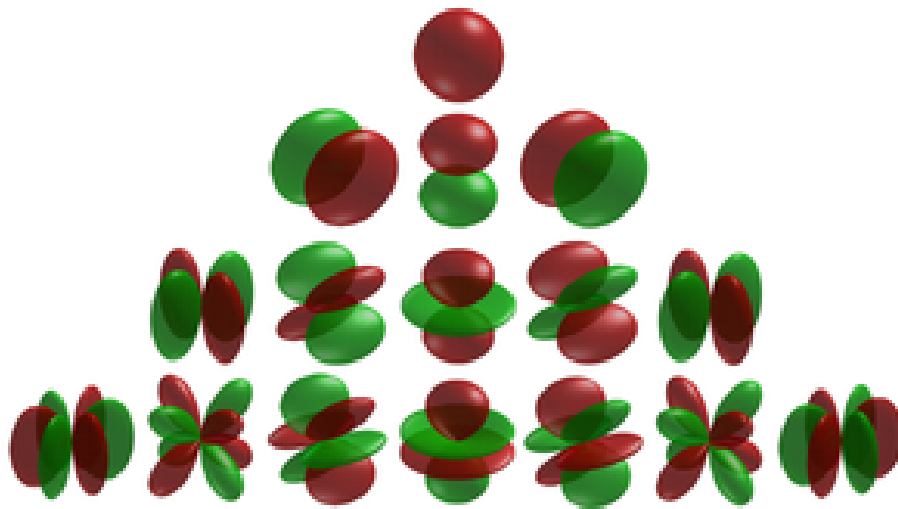


Abbildung 7.4.1: Visualisierung der ersten Kugelflächenfunktionen ( $l = 0, 1, 2, 3$ ). Rote Bereiche entsprechen negative, grüne positiven Funktionswerten (Quelle: Wikipedia (engl.))

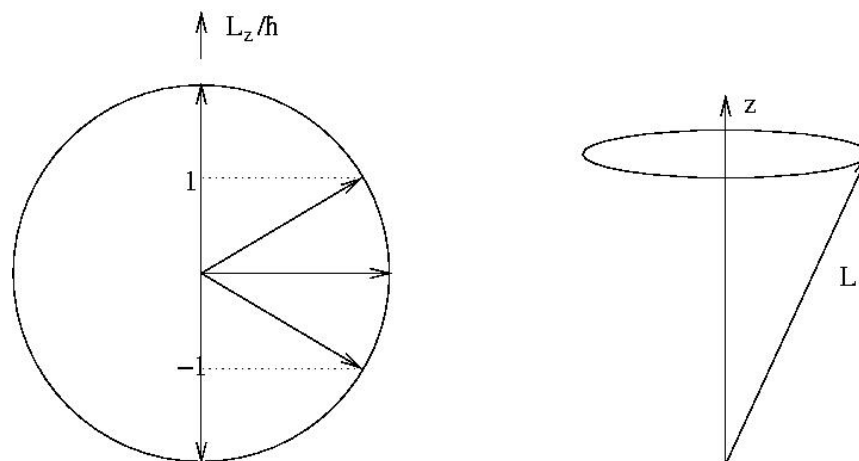


Abbildung 7.4.2: Vektordiagramm zur halbklassischen Darstellung von quantenmechanischen Drehimpulsen.



# Kapitel 8

## Atomphysik

### 8.1 Die radiale Schrödinger-Gleichung

Wir wollen nun die bisherigen Ergebnisse verwenden, um die Struktur der Atome genauer zu verstehen. Wir betrachten daher die Bewegung eines Elektrons im Coulomb-Potential

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{\hat{r}} \quad (\hat{r} = |\hat{r}|) \quad (8.1.1)$$

eines Atomkerns mit Kernladungszahl  $Z$ . Dabei ist  $\mu = \frac{m_e m_K}{m_e + m_K}$  die reduzierte Elektronenmasse. Das Coulomb-Potential ist ein Spezialfall von

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{r}) \quad (8.1.2)$$

mit einem allgemeinen Zentralpotential  $V(r)$ . In diesem Fall vertauscht der Hamilton-Operator mit allen Komponenten des Drehimpulses:

$$[\hat{H}, \hat{\underline{L}}^2] = 0, \quad (8.1.3)$$

was der klassischen Drehimpulserhaltung entspricht. Daher sind z.B.  $\hat{H}$ ,  $\hat{\underline{L}}^2$  und  $\hat{L}_z$  simultan diagonalisierbar und die Eigenzustände und -energien

$$\hat{H}|\psi_{nlm}\rangle = E_{nlm}|\psi_{nlm}\rangle \quad (8.1.4)$$

werden durch drei Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $m$  charakterisiert. Für die stationären Lösungen machen wir den Ansatz

$$u(r, \vartheta, \varphi) = R_{lm}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (8.1.5)$$

mit der **radialen Wellenfunktion**  $R_{lm}(r)$ . Diese genügt der **radialen Schrödinger-Gleichung**

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r} \right) R_{lm} = E_{nlm} R_{lm}, \quad (8.1.6)$$

wie man durch Einsetzen des Ansatzes unter Berücksichtigung der Eigenschaften der Kugel­flächen­funktionen findet. Da diese Gleichung unabhängig von  $m$  ist, ist auch  $R_{lm} = R_l$  unabhängig von  $m$ .

Wir machen nun die Transformation

$$\chi_l(r) := rR_l(r), \quad (8.1.7)$$

womit dann

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} R_l = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} \chi \quad (8.1.8)$$

gilt. Hiermit können wir die radiale Schrödinger-Gleichung (8.1.6) in Form einer eindimensionalen Schrödinger-Gleichung schreiben:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \chi_l'' + V_{\text{eff}}(r) \chi_l = E_{nlm} \chi_l \quad (8.1.9)$$

mit dem effektiven Potential

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{r}. \quad (8.1.10)$$

Wie in der klassischen Mechanik bezeichnet man den ersten Teil als **Zentrifugalpotential**.

Löst man diese DGL so erhält man die explizite Form der radialen Eigenfunktionen

$$R_{nl}(r) = A_{nl} r^l e^{-Zr/nr_0} \mathcal{L}_{n-l-1}^{(2l+1)} \left( \frac{Zr}{r_0} \right) \quad (8.1.11)$$

mit dem **Bohr'schen Radius**  $r_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$  und den **Laguerre-Polynomen vom Grade k**  $\mathcal{L}_k^{(2l+1)}$ .

## 8.2 Energiespektrum

Die Lösung von (8.1.9) liefert das Energiespektrum

$$E_n = -\frac{Z^2 \mu e^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad (8.2.1)$$

mit der Hauptquantenzahl  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Es gilt

$$E_n \approx -\frac{Z^2}{n^2} \cdot 13.6 \text{ eV}. \quad (8.2.2)$$

Zu gegebener Drehimpulsquantenzahl  $l$  ist  $n = l + 1, l + 2, l + 3, \dots$  möglich. Umgekehrt bedeutet dies, dass zu fester Hauptquantenzahl  $n$  nur die Drehimpulsquantenzahlen  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$  erlaubt sind. Daher ist im Grundzustand ( $n = 1$ ) nur  $l = 0$  möglich. Die zugehörige Wellenfunktion ist somit radialsymmetrisch.

Zur Charakterisierung der Drehimpulsquantenzahlen wird oft die **spektroskopische Notation** verwendet:

$$\begin{array}{ll} l = 0 : s - \text{Orbitale} & l = 2 : d - \text{Orbitale} \\ l = 1 : p - \text{Orbitale} & l = 3 : f - \text{Orbitale} . \end{array} \quad (8.2.3)$$

In dieser Notation wird z.B. der Grundzustand  $|n = 1, l = 0\rangle$  als  $1s$ -Zustand bezeichnet, der Zustand  $|n = 2, l = 2\rangle$  als  $2d$ -Zustand usw.

### 8.3 Entartung

Die Eigenfunktionen mit  $l > 0$  und  $n \geq 2$  sind **entartet**, d.h. es mehrere Eigenzustände zum gleichen Eigenwert  $E_n$ :

- Zu jeder Energie  $E_n$  gehören  $n$  Drehimpulszustände  $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ .
- Zu jedem Zustand mit Gesamtdrehimpuls  $l$  gehören  $2l + 1$  Eigenfunktionen  $Y_{lm}$  von  $\hat{L}_z$  mit Eigenwerten  $m\hbar$  wobei  $-l \leq m \leq l$ .

Der gesamte Entartungsgrad ist daher

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 . \quad (8.3.1)$$

Diese Entartung kann durch verschiedene Effekte aufgehoben werden:

- **Äußere Magnetfelder (Zeeman-Effekt):** Ein äußeres Magnetfeld wirkt auf das magnetische Moment des Elektrons, das mit  $\hat{L}_z$  verknüpft ist. Dies bewirkt eine Aufspaltung der Eigenwerte zu verschiedenen  $m$ . Man bezeichnet  $m$  daher auch als **magnetische Quantenzahl**.
- **Spin-Bahn-Kopplung:** In einer relativistischen Quantentheorie (siehe später) ist der Bahndrehimpuls  $\hat{L}$  nicht mehr erhalten, sondern nur der Gesamtdrehimpuls  $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ , der sich aus Bahndrehimpuls und Spin des Elektrons zusammensetzt. Dies führt zu einer Aufspaltung entarteter Energieniveaus, die man als **Feinstruktur** bezeichnet. So werden aus den entarteten  $2s$ - und  $2p$ -Zuständen die nichtentarteten Zustände  $|n = 2, j = 1/2\rangle$  und  $|n = 2, j = 3/2\rangle$ , wobei  $j$  die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses  $\hat{J}$  ist.
- **Hyperfeinstruktur:** Diese ergibt sich aus der Kopplung zwischen Bahndrehimpuls und dem Spin des Atomkerns.



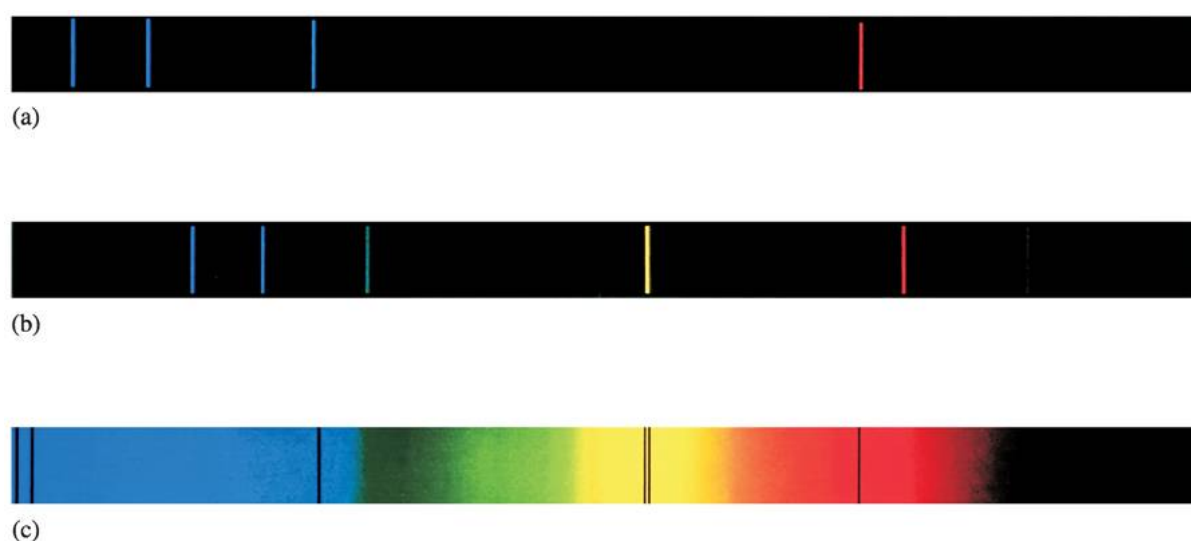


Abbildung 8.4.1: (a) Emissionsspektrum von atomarem Wasserstoff; (b) Emissionsspektrum von Helium; (c) Absorptionsspektrum der Sonne (aus [1]).

## 8.4 Spektrallinien

Schon vor Entwicklung der Quantenmechanik waren die typischen **Linienpektren** (Abb. 8.4.1) bekannt, d.h. Atome emittieren und absorbieren nur Strahlung ganz bestimmter Frequenzen. Gase können dabei nur genau die Frequenz absorbieren, die sie auch emittieren können.

Bohr hat dann postuliert, dass beim Übergang eines Elektrons von einem Eigenzustand in einen anderen ein Photon absorbiert oder emittiert wird. Auf Grund der Energieerhaltung muss dabei

$$E' - E = \hbar\omega \quad (8.4.1)$$

gelten, wobei  $E$  und  $E'$  die Energien der beteiligten Eigenzustände des Atoms sind und  $\hbar\omega$  die Energie des absorbierten oder emittierten Photons.

Dieses Bild gilt streng genommen nur für lange Wechselwirkungszeiten. Für kurze Zeiten  $\Delta t$  sind Abweichungen  $\Delta E$  vom Energiesatz (8.4.1) möglich, wobei eine Unschärferelation

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar \quad (8.4.2)$$

gilt. Wir werden später (siehe Kap. 10.3) Absorptions- und Emissionsprozesse im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie noch quantitativ behandeln.

Wir betrachten nun den Fall des Wasserstoffatoms. Dann ist (vgl. (8.2.1))

$$E = \frac{E_1}{n^2}, \quad E' = \frac{E_1}{n'^2}. \quad (8.4.3)$$

Mit  $\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2\pi c}{\omega}$  ergibt sich aus (8.4.1) für  $n' > n$ :

$$\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (8.4.4)$$

mit der **Rydberg-Konstanten**

$$R = -\frac{E_1}{hc} = \frac{e^2}{4\pi r_0 \hbar c}. \quad (8.4.5)$$

Übergänge mit  $n = 1$  gehören zur **Lyman-Serie**, Übergänge mit  $n = 2$  zur **Balmer-Serie**. Es sind aber nicht alle Übergänge zwischen Eigenzuständen  $|n, l, m\rangle$  und  $|n', l', m'\rangle$  erlaubt. Sie werden durch die **Auswahlregeln**

$$\Delta l = l - l' = \pm 1, \quad \text{und} \quad \Delta m = m - m' = 0, \pm 1 \quad (8.4.6)$$

eingeschränkt. Diese Auswahlregeln spiegeln die Drehimpulserhaltung wider, denn ein Photon hat den Spin 1. Eine Konsequenz ist, dass Übergänge zwischen  $s$ -Zuständen ( $l = l' = 0$ ) verboten sind.

### 8.4.1 Schalenmodell des Atoms

Wir betrachten nun ein Elektron mit  $Z$  Elektronen, wobei wir zunächst die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigen. Dann erhält man den Zustand des Atoms, indem man die Energie-Eigenzustände des Kernpotentials  $-\frac{Ze^2}{r}$  sukzessive mit Elektronen auffüllt. Dabei ist aber das **Pauli-Prinzip** zu beachten:

Zwei Fermionen können niemals den gleichen Quantenzustand besetzen.

Dies werden wir in Kap. 11 noch genauer begründen. Für atomare Zustände kann man das Prinzip auch so formulieren:

Elektronen müssen sich in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden.

Zu den drei bereits bekannten Quantenzahlen  $n, l$  und  $m$  kommt nun noch der Elektronenspin

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (8.4.7)$$

hinzu. Der Zustand eines Elektrons in einem Atom wird daher durch die vier Quantenzahlen

$$(n, l, m, m_s) \quad (8.4.8)$$

bestimmt.

Die Zustände mit  $n = 1$  gehören zur **K-Schale**. Dort sind die Quantenzahlen

$$l = 0, \quad m = 0, \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (8.4.9)$$

möglich, d.h. K-Schale kann 2 Elektronen aufnehmen. Hiermit kann man den Grundzustand des Helium-Atoms konstruieren.

Die Zustände mit  $n = 2$  gehören zur **L-Schale**. Dort sind die Quantenzahlen

$$\begin{aligned} l = 0, \quad m = 0, \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \\ l = 1, \quad m = -1, 0, 1, \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (8.4.10)$$

möglich. Es gibt daher 2 Zustände mit  $l = 0$  und 6 mit  $l = 1$ . Insgesamt kann die L-Schale daher 8 Elektronen aufnehmen, womit man die Grundzustände von Lithium ( $Z = 3$ ) bis Neon ( $Z = 10$ ) erhält<sup>1</sup>.

Die Besetzung dieser Zustände erfolgt so, dass zunächst die 2s-Zustände besetzt werden, danach die 2p-Zustände. Dies ist eine Folge der Spin-Bahn-Kopplung und von Abschirmungseffekten<sup>2</sup>.

In der **M-Schale** können die Quantenzahlen die Werte

$$l = \begin{cases} 0 \\ 1 \\ 2 \end{cases}, \quad m = \begin{cases} 0 & 2 \text{ Zustände} \\ -1, 0, 1 & 6 \text{ Zustände} \\ -2, -1, 0, 1, 2 & 2 \text{ Zustände} \end{cases} \quad (8.4.11)$$

annehmen. Hiermit erhält man die Grundzustände von Natrium ( $Z = 11$ ) bis Argon ( $Z = 18$ ). Dabei werden zunächst die 3s- und 3p-Zustände besetzt, danach aber die 4s- vor den 3d-Zuständen!

## 8.5 Streuzustände

Analog zum Kastenpotential aus Kap. 6.4 existieren Streuzustände mit  $E > 0$ , wobei wieder kontinuierliche Energiewerte möglich sind. Diese Streuzustände entsprechen nicht gebundenen Zuständen.

Wir betrachten ein Streuexperiment, bei der eine ebene Welle auf den Atomkern als Streuzentrum geschickt wird. Durch Streuung entsteht am Streuzentrum eine Kugelwelle (Abb. 8.5.1):

$$u_{\text{ein}} \sim e^{ikz}, \quad u_{\text{aus}} \sim \frac{e^{ikr}}{r}, \quad \text{mit } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (8.5.1)$$

Die Überlagerung

$$u(r, \vartheta, \varphi) = A \left( e^{ikz} + f(\vartheta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r} \right) \quad (8.5.2)$$

von ein- und auslaufender Welle ist eine Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung außerhalb des Potentialbereichs<sup>3</sup>.  $f(\vartheta, \varphi)$  heißt auch **Streuamplitude** und enthält Informationen über die Struktur des Streuzentrums.

<sup>1</sup>Die anderen Elektronen sitzen natürlich in der K-Schale.

<sup>2</sup>Die inneren Elektronen schirmen einen Teil des Coulombpotentials für die äußeren Elektronen ab.

<sup>3</sup>Wir nehmen hier an, dass das Potential (zumindest näherungsweise) nur eine endliche Reichweite hat.

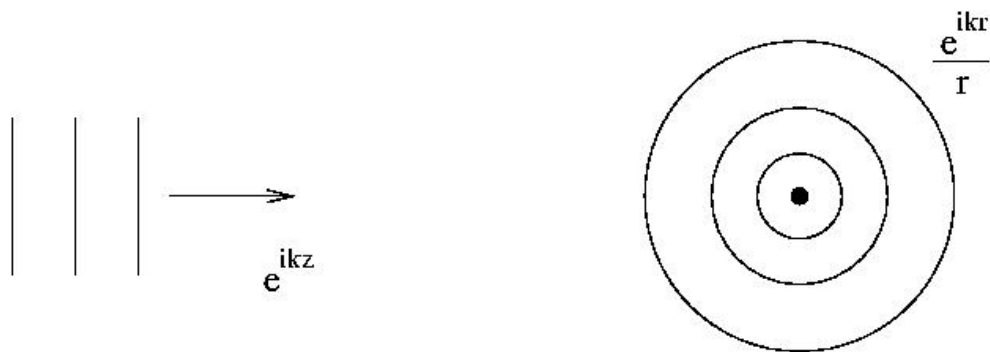


Abbildung 8.5.1: Streuexperiment: Die einfallende ebene Welle wird am Streuzentrum, dem Atomkern, gestreut. Die gestreute Welle ist dann eine Kugelwelle.

In Streuexperimenten wird der **differentielle Streuquerschnitt**  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  gemessen. Dabei ist  $d\sigma$  die Zahl der gestreuten Teilchen, die pro Zeiteinheit durch ein infinitesimales Flächenelement<sup>4</sup>  $dF = r^2 d\Omega$  einer Kugelschale vom Radius  $r$  laufen (bezogen auf den einlaufenden Strom) (siehe Abb. 8.5.2).

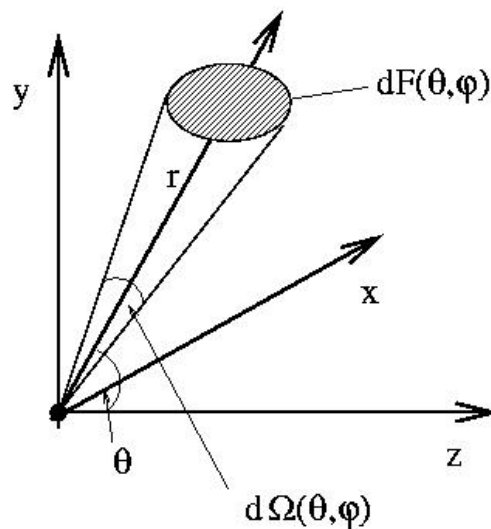


Abbildung 8.5.2: Streuexperiment: Der differentielle Streuquerschnitt misst die Zahl der am Streuzentrum (im Ursprung) gestreuten Teilchen, die pro Zeiteinheit durch ein infinitesimales Flächenelement  $dF = r^2 d\Omega$  einer Kugelschale vom Radius  $r$  laufen.

Der differentielle Streuquerschnitt hängt direkt mit der Streuamplitude zusammen:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\vartheta, \varphi)|^2, \quad (8.5.3)$$

<sup>4</sup> $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$  ist das Raumwinkelelement.

wie wir gleich zeigen werden.

Betrachtet man speziell die Streuung an einem Coulomb-Potential, so erhält man die berühmte **Rutherford'sche Streuformel**

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Z^2 \mu^2 e^4}{4(\hbar k)^4 \sin^4(\vartheta/2)}, \quad (8.5.4)$$

die 1913 von Rutherford auf klassischem Wege hergeleitet wurde, aber auch innerhalb der Quantenmechanik ihre Gültigkeit behält.

Wir wollen nun den Zusammenhang (8.5.3) zwischen Streuamplitude und Streuquerschnitt herleiten. Der einlaufende Strom bei dem Streuexperiment ist nach (4.2.8) durch

$$\underline{J}_{\text{ein}} = \frac{\hbar}{m} \text{Im} (\psi_{\text{ein}}^* \underline{\nabla} \psi_{\text{ein}}) \quad (8.5.5)$$

gegeben, da  $\psi_{\text{ein}} \sim e^{ikz}$  ist. Der auslaufende Strom in Richtung  $\underline{n}$  ist

$$\begin{aligned} J_{\text{aus}} &= \underline{n} \cdot \underline{J}_{\text{aus}} = \frac{\hbar}{m} \text{Im} (\psi_{\text{aus}}^* \underline{n} \cdot \underline{\nabla} \psi_{\text{aus}}) \\ &= \frac{\hbar k}{m} \frac{|f(\vartheta, \varphi)|^2}{r^2}, \end{aligned} \quad (8.5.6)$$

wobei wir beim Übergang zur zweiten Zeile  $\psi_{\text{aus}} \sim f(\vartheta, \varphi) \frac{e^{ikr}}{r}$  und  $\underline{n} = \hat{r}$  benutzt haben. Somit ist die Zahl der in Richtung  $\underline{n}$  gestreuten Teilchen

$$\begin{aligned} dN &= J_{\text{aus}} dF = \frac{\hbar k}{m} |f(\vartheta, \varphi)|^2 d\Omega \\ &= J_{\text{ein}} |f(\vartheta, \varphi)|^2 d\Omega \end{aligned} \quad (8.5.7)$$

Hieraus folgt schließlich die Beziehung (8.5.3).

Wir wollen nun noch die Streuung an einem Zentralpotential  $V(r)$  genauer betrachten. Wegen der Isotropie um die  $z$ -Achse ist in diesem Fall  $f(\vartheta, \varphi) = f(\vartheta)$ . Es bietet sich eine Entwicklung nach Partialwellen an, da der Drehimpuls erhalten ist:

$$\psi_k(\underline{r}) = \sum_{l,m} \frac{\chi_{kl}(r)}{r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (8.5.8)$$

Aus der radialen Schrödinger-Gleichung folgt für große Abstände  $r \gg 1$  vom Streuzentrum

$$\chi_{kl}(r) \sim A_l \sin \left( kr + \delta_l - l \frac{\pi}{2} \right), \quad (8.5.9)$$

d.h. durch die Streuung wird die einfallende Welle asymptotisch um  $\delta_l$  phasenverschoben.  $\delta_l$  heißt daher auch **Streuphase**. Deren Abhängigkeit  $\delta_l(k)$  von der Energie bzw. Wellenzahl der einfallenden Teilchen ist zu bestimmen.

Auf Grund der Zerlegung nach Partialwellen mit Drehimpuls  $l$  ist der **Streuquerschnitt** durch die Summe der partiellen Streuquerschnitte gegeben:

$$\sigma = \sum_l \sigma_l. \quad (8.5.10)$$

Für den totalen Streuquerschnitt kann man das sog. **optische Theorem** ableiten:

$$\sigma = \frac{4\pi}{\hbar} \operatorname{Im} f(\vartheta = 0), \quad (8.5.11)$$

d.h. er wird im Wesentlichen durch die Streuamplitude in Vorwärtsrichtung ( $\vartheta = 0$ ) bestimmt. Die Partialwellenentwicklung ist besonders nützlich bei der Niederenergiestreuung. Wenn das Potential  $V(r)$  nur eine kurze Reichweite  $r_0$  hat, wird der Streuquerschnitt hauptsächlich durch die  $s$ -Wellenstreuung bestimmt, d.h. nur die Anteile mit  $l = 0$  spielen eine Rolle, so lange die Energie klein ist.



# Kapitel 9

## Relativistische Quantenmechanik

Die Schrödinger-Gleichung basiert auf der nicht-relativistischen Energie-Impuls-Beziehung  $E = \frac{p^2}{2m}$  und gilt daher nur im nicht-relativistischen Grenzfall. Abweichungen von den Vorhersagen der Schrödinger-Gleichung erwartet man z.B. bei den Spektren von Atomen mit großen Kernladungszahlen  $Z$ . Hier können sehr große Geschwindigkeiten der Elektronen auftreten, die die Berücksichtigung relativistischer Effekte notwendig machen.

Es stellt sich also die Frage der Vereinigung von Quantenmechanik und Relativitätstheorie. Diese sollte auf der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung

$$\boxed{E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4} \quad (9.0.1)$$

basieren, die für  $\frac{p}{m} \ll c$  in  $E \approx \frac{p^2}{2m} + mc^2$  übergeht.

### 9.1 Klein-Gordon-Gleichung

Es liegt nahe, wieder das Korrespondenzprinzip zur Ableitung einer relativistischen Wellengleichung zu benutzen. Dazu müsste man eigentlich die Wurzel aus (9.0.1) ziehen. Dies führt aber zu zahlreichen mathematischen Problemen. Daher haben O. Klein und unabhängig W. Gordon<sup>1</sup> 1926 vorgeschlagen, von der quadrierten Form (9.0.1) auszugehen und darauf das Korrespondenzprinzip

$$E \longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \underline{p} \longrightarrow -i\hbar \underline{\nabla} \quad (9.1.1)$$

anzuwenden. Hiermit kommt man zur (freien) **Klein-Gordon-Gleichung**

$$\boxed{\left( \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2 \right)^2 \psi(\underline{r}, t) = - \left( \frac{mc}{\hbar} \right)^2 \psi(\underline{r}, t).} \quad (9.1.2)$$

Mit Hilfe des **d'Alembert-Operators**<sup>2</sup>

$$\square := \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2 \quad (9.1.3)$$

<sup>1</sup>Ähnliche Ideen wurden auch von V. Fock und E. Schrödinger verfolgt.

<sup>2</sup>Manchmal auch als *Quabla* bezeichnet.



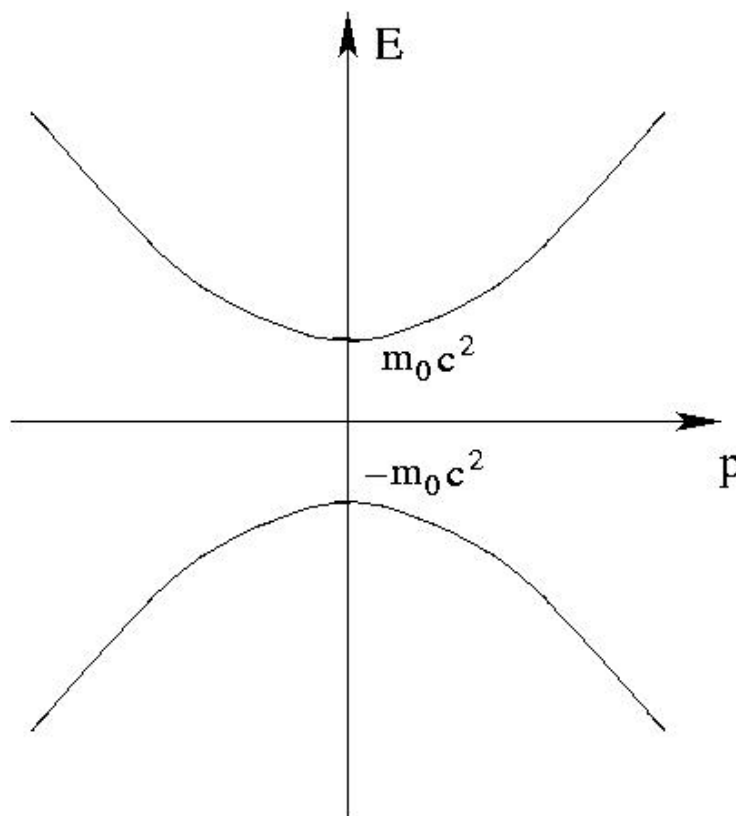


Abbildung 9.1.1: Spektrum der freien Klein-Gordon-Gleichung.

kann man diese auch in der kompakten Form

$$\left( \square + \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right) \psi(\underline{r}, t) = 0 \quad (9.1.4)$$

schreiben.

Das Energiespektrum der freien Klein-Gordon-Gleichung ist in Abb. 9.1.1 dargestellt. Es fällt auf, dass es eine Lücke zwischen  $-mc^2$  und  $+mc^2$  hat, d.h. in diesem Energiebereich gibt es keine Lösungen.

Ähnlich wie für die Schrödinger-Gleichung kann auch für die Klein-Gordon-Gleichung eine Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho_\psi}{\partial t} + \nabla \cdot \underline{J}_\psi = 0 \quad (9.1.5)$$

hergeleitet werden. Wir wollen das hier nicht explizit tun und geben daher nur das Ergebnis an. Für den Strom ergibt sich der gleiche Ausdruck wie für die Schrödinger-Gleichung (vgl. (4.2.8)), für die "Dichte" erhält man

$$\rho_\psi = \frac{i\hbar}{2mc^2} \left( \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) = \frac{\hbar}{mc^2} \operatorname{Im} \left( \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right). \quad (9.1.6)$$

Diese Größe ist im Gegensatz zum nicht-relativistischen Ausdruck  $\rho_\psi = |\psi|^2$  nicht positiv-definit, kann also negativ werden und ist daher nicht als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretierbar. Außerdem ist für zeitunabhängige Zustände  $\rho_\psi = 0$ .

Der tiefere Grund für diese Probleme liegt in der Tatsache, dass die Klein-Gordon-Gleichung von 2. Ordnung in der Zeit ist. Somit können als Randbedingung  $\psi$  und  $\frac{\partial\psi}{\partial t}$  an einem Punkt so vorgegeben werden, dass der Ausdruck dort negativ ist.

Im nicht-relativistischen Grenzfall kann man mit der Transformation

$$\psi(\underline{r}, t) = e^{-i\frac{mc^2}{\hbar}t} \phi(\underline{r}, t) \quad (9.1.7)$$

zeigen, dass

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} \approx -i\frac{mc^2}{\hbar} \psi \quad (9.1.8)$$

d.h.  $\rho_\psi \approx |\psi|^2$  und man erhält die von der Schrödinger-Gleichung bekannte Form der Wahrscheinlichkeitsdichte. Mit dieser Transformation kann man darüber hinaus zeigen, dass die Klein-Gordon-Gleichung in die Schrödinger-Gleichung übergeht.

$q\rho_\psi$  lässt sich aber als Ladungsdichte interpretieren. Die Klein-Gordon-Gleichung beschreibt das Verhalten von spinlosen Teilchen, wie Pionen.

## 9.2 Dirac-Gleichung

Als Nächstes wollen wir versuchen, eine relativistisch zufriedenstellende Theorie abzuleiten, die eine konsistente Wahrscheinlichkeitsinterpretation erlaubt. Wir folgen der historischen Herleitung von Dirac aus dem Jahre 1928. Er ging dabei von folgenden Forderungen an die Wellengleichung für die Wellenfunktion  $\Psi$  aus.

- (i) Die Wellengleichung soll eine Differentialgleichung 1. Ordnung in der Zeit sein, so dass eine positiv-definite Wahrscheinlichkeitsdichte existiert.
- (ii) Wegen der Symmetrie zwischen Raum und Zeit ("relativistische Invarianz") kann auch nur die 1. Ableitung nach der Ortskoordinate auftreten.
- (iii) Die relativistische Energie-Impuls-Beziehung (9.0.1) soll erfüllt sein!

Diese Forderungen haben eine Reihe von Konsequenzen:

1. Die gesuchte Wellengleichung, die man als **Dirac-Gleichung** bezeichnet, hat die Form

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hat{H}_D\Psi} \quad (9.2.1)$$

mit dem noch zu bestimmenden **Dirac-Hamiltonoperator**  $\hat{H}_D$ . Hierbei haben schon investiert, dass wir wegen (i) eine Gleichung 1. Ordnung in den Zeitableitungen haben wollen.

2. Wegen (ii) muss  $\hat{H}_D$  linear im Impuls  $\hat{p}$  sein. Dies legt folgenden Ansatz für den Dirac-Hamiltonoperator nahe:

$$\boxed{\hat{H}_D = c\alpha \cdot \hat{p} + \beta mc^2} . \quad (9.2.2)$$

Diese Gleichung ist tatsächlich linear im Impulsoperator  $\underline{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla$ . Die noch zu bestimmen- den Koeffizienten  $\alpha = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$  und  $\beta$  sind dabei so gewählt, dass sie dimensionslos sind. Ansonsten machen wir noch keine weiteren Annahmen über mögliche Eigenschaften. Insbesondere lassen wir zu, dass es keine komplexen oder reellen Zahlen sein können, so dass sie nicht unbedingt kommutieren müssen.

3. Aus (iii) folgt, dass für das Quadrat des Dirac-Operators gelten muss:

$$(\hat{H}_D)^2 = c^2 \hat{p}^2 + m^2 c^4 . \quad (9.2.3)$$

In diese Beziehung setzen wir nun den Ansatz (9.2.2) ein, wobei wir auf die Reihenfolge von  $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z, \beta$  achten:

$$\begin{aligned} (\hat{H}_D)^2 &= c^2 (\alpha_x \hat{p}_x + \alpha_y \hat{p}_y + \alpha_z \hat{p}_z) (\alpha_x \hat{p}_x + \alpha_y \hat{p}_y + \alpha_z \hat{p}_z) + mc^3 (\alpha_x \hat{p}_x + \alpha_y \hat{p}_y + \alpha_z \hat{p}_z) \beta \\ &\quad + mc^3 \beta (\alpha_x \hat{p}_x + \alpha_y \hat{p}_y + \alpha_z \hat{p}_z) + \beta^2 m^2 c^4 \\ &= c^2 (\alpha_x^2 \hat{p}_x^2 + \alpha_x \alpha_y \hat{p}_x \hat{p}_y + \alpha_x \alpha_z \hat{p}_x \hat{p}_z + \alpha_y \alpha_x \hat{p}_y \hat{p}_x + \alpha_y^2 \hat{p}_y^2 + \alpha_y \alpha_z \hat{p}_y \hat{p}_z \\ &\quad + \alpha_z \alpha_y \hat{p}_z \hat{p}_y + \alpha_z^2 \hat{p}_z^2) \\ &\quad + mc^3 [(\alpha_x \beta + \beta \alpha_x) \hat{p}_x + (\alpha_y \beta + \beta \alpha_y) \hat{p}_y + (\alpha_z \beta + \beta \alpha_z) \hat{p}_z] + \beta^2 m^2 c^4 . \end{aligned} \quad (9.2.4)$$

Dies können wir weiter vereinfachen, da die Impulskomponenten miteinander kommutieren, d.h. z.B.  $\hat{p}_x \hat{p}_y = \hat{p}_y \hat{p}_x$ , und somit

$$\begin{aligned} (\hat{H}_D)^2 &= c^2 (\alpha_x^2 \hat{p}_x^2 + \alpha_y^2 \hat{p}_y^2 + \alpha_z^2 \hat{p}_z^2) + c^2 [(\alpha_x \alpha_y + \alpha_x \alpha_y) \hat{p}_x \hat{p}_y + (\alpha_x \alpha_z + \alpha_z \alpha_x) \hat{p}_x \hat{p}_z \\ &\quad + (\alpha_y \alpha_z + \alpha_z \alpha_y) \hat{p}_y \hat{p}_z] \\ &\quad + mc^3 [(\alpha_x \beta + \beta \alpha_x) \hat{p}_x + (\alpha_y \beta + \beta \alpha_y) \hat{p}_y + (\alpha_z \beta + \beta \alpha_z) \hat{p}_z] + \beta^2 m^2 c^4 . \end{aligned} \quad (9.2.5)$$

Wenn wir dies nun mit (9.2.3) vergleichen, so lesen wir (durch ‘‘Koeffizientenvergleich’’) folgende Beziehungen ab:

$$\alpha_x^2 = \alpha_y^2 = \alpha_z^2 = \beta^2 = \mathbf{1} , \quad (9.2.6)$$

$$[\alpha_j, \beta]_+ = \alpha_j \beta + \beta \alpha_j = 0 \quad (j = x, y, z), \quad (9.2.7)$$

$$[\alpha_j, \alpha_k]_+ = \alpha_j \alpha_k + \alpha_k \alpha_j = 0 \quad (j, k = x, y, z \text{ mit } j \neq k), \quad (9.2.8)$$

wobei wir den **Antikommutator**

$$[\hat{A}, \hat{B}]_+ := \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} \quad (9.2.9)$$

zweier Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  eingeführt haben.

Diese Bedingungen lassen sich nicht mit reellen oder komplexen Zahlen erfüllen, sondern nur mit Matrizen. Die einfachste Realisierung dieser Algebra besteht aus den  $4 \times 4$ -Matrizen, der sog. Standarddarstellung:

$$\beta = \begin{pmatrix} \underline{\underline{1}} & \underline{\underline{O}} \\ \underline{\underline{O}} & -\underline{\underline{1}} \end{pmatrix}, \quad \alpha_k = \begin{pmatrix} \underline{\underline{O}} & \sigma_k \\ \sigma_k & \underline{\underline{O}} \end{pmatrix} \quad (9.2.10)$$

mit den **Pauli-Matrizen**

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (9.2.11)$$

$\underline{\underline{1}}$  ist die  $2 \times 2$ -Einheitsmatrix und  $\underline{\underline{O}}$  steht für eine  $2 \times 2$ -Matrix, deren Elemente alle 0 sind. Lösungen mit  $2 \times 2$ -Matrizen existieren nicht, da sich dort nur drei antikommutierende finden können und nicht vier, wie wir wegen (9.2.7) und (9.2.8) benötigen.

Da der Dirac-Hamiltonoperator durch  $4 \times 4$ -Matrizen dargestellt wird, muss die Wellenfunktion ein 4-komponentiger Vektor

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \quad (9.2.12)$$

sein, den man auch **Dirac-Spinor** nennt. Wir wollen nun die physikalischer Bedeutung seiner Komponenten beleuchten.

## 9.3 Spin

Der Bahndrehimpuls  $\hat{\underline{L}} = \hat{\underline{r}} \times \hat{\underline{p}}$  ist keine Erhaltungsgröße der Dirac-Gleichung, denn<sup>3</sup>

$$\left[ \hat{H}_D, \hat{\underline{L}} \right] \neq 0. \quad (9.3.1)$$

Andererseits erhält man aber mit

$$\hat{\underline{J}} := \hat{\underline{L}} + \hat{\underline{S}} \quad (9.3.2)$$

wobei

$$\hat{\underline{S}} := \frac{\hbar}{2} \underline{\sigma} \quad \text{mit} \quad \underline{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix} \quad (9.3.3)$$

die Vertauschungsrelation

$$\left[ \hat{H}_D, \hat{\underline{J}} \right] = 0. \quad (9.3.4)$$

---

<sup>3</sup>Explizit ist  $\left[ \hat{H}_D, \hat{\underline{L}} \right] \propto \underline{\alpha} \cdot \hat{\underline{p}}$ .

Man bezeichnet  $\hat{J}$  als den **Gesamtdrehimpuls** und  $\hat{S}$  als den **Spin** (des Elektrons). Letzterer ist ein Drehimpulsoperator, denn er erfüllt die Vertauschungsrelationen

$$\left[ \hat{S}_j, \hat{S}_k \right] = i\hbar \hat{S}_l \quad (i, j, k = x, y, z \text{ und zyklisch}). \quad (9.3.5)$$

Daher kommutieren die Operatoren  $\hat{S}^2$  und  $\hat{S}_z$ . Die Eigenwerte von  $\hat{S}_z$  sind dabei  $\pm \frac{\hbar}{2}$ , denn sie sind durch die Eigenwerte von  $\sigma_z$  bestimmt. Daher ist

$$m_S = \pm \frac{\hbar}{2} \quad \text{und} \quad l_S = \frac{1}{2}, \quad (9.3.6)$$

d.h. der Spin ist ein Drehimpuls mit  $l_S = 1/2$ . Er wird als Eigendrehimpuls des Elektrons interpretiert und hat zwei Einstellungen:

$$\begin{aligned} m_S = +\frac{1}{2} &=: \uparrow && \text{(Spin rauf)} \\ m_S = -\frac{1}{2} &=: \downarrow && \text{(Spin runter)}. \end{aligned} \quad (9.3.7)$$

## 9.4 Antiteilchen

Wir wollen nun die freie Dirac-Gleichung (9.2.1) explizit lösen. In der Konstruktion hatten wir schon vorausgesetzt, dass die freien Lösungen ebene Wellen sind. Dies legt den Ansatz

$$\Psi(x) = w(\underline{p}) e^{\frac{i}{\hbar}(\underline{p} \cdot \underline{x} - Et)} \quad (9.4.1)$$

nahe. Dabei ist  $w$  ein 4-komponentiger Spinor, der vom Impuls abhängen kann. Wir erwarten daher vier Eigenwerte und dazu vier linear unabhängige Eigenfunktionen bzw. -spinoren  $w$ . Durch Einsetzen des Ansatzes (9.4.1) in die freie Dirac-Gleichung folgt

$$Ew(\underline{p}) = [c\underline{\alpha} \cdot \underline{p} + \beta mc^2] w(\underline{p}). \quad (9.4.2)$$

Dies ist ein lineares Gleichungssystem für die vier Komponenten von  $w(\underline{p})$ . Damit nicht-triviale Lösungen existieren, muss die Koeffizientendeterminante verschwinden:

$$\begin{aligned} 0 &= \det(E - c\underline{\alpha} \cdot \underline{p} - \beta mc^2) = \det \begin{pmatrix} E - mc^2 & -c\underline{\sigma} \cdot \underline{p} \\ -c\underline{\sigma} \cdot \underline{p} & E + mc^2 \end{pmatrix} \\ &= \det((E^2 - m^2 c^4 - c^2 p^2) \underline{1}) = (E^2 - m^2 c^4 - c^2 p^2)^2. \end{aligned} \quad (9.4.3)$$

Dabei wurde beim Übergang zur dritten Zeile, neben bekannten Rechenregeln für Determinanten, die Identität

$$(\underline{\sigma} \cdot \underline{p})^2 = \sum_{i,j} \sigma_i p_i \sigma_j p_j = \frac{1}{2} \sum_{i,j} p_i p_j (\sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i) = \sum_{i,j} p_i p_j \delta_{ij} \underline{1} = p^2 \underline{1} \quad (9.4.4)$$

verwendet (siehe Übungen). Wir finden also die beiden erwarteten Eigenwerte

$$E = \pm \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4} = \pm E_p, \quad (9.4.5)$$

die jeweils zweifach entartet sind. Zu jedem Impuls  $\underline{p}$  und zugehöriger Energie  $E_p$  oder  $-E_p$  gibt es noch zwei Spinoren. Dieser innere Freiheitsgrad hängt mit dem Spin zusammen. Tatsächlich gehören im Spinor

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \quad (9.4.6)$$

die ersten beiden Komponenten zur Energie  $E_p$  mit Spin  $\uparrow$  bzw. Spin  $\downarrow$ . Die dritte und vierte Komponente gehört dagegen zur Energie  $-E_p$ , wieder mit Spin  $\uparrow$  bzw. Spin  $\downarrow$ .

Die Dirac-Gleichung kann auf Teilchen mit größerem halbzahligen Spin verallgemeinert werden. Der Spin  $3/2$  führt z.B. auf eine Gleichung mit  $N = 8$  Komponenten. Allgemein gilt, dass die Dirac-Gleichung mit  $N = 2n$  Komponenten Teilchen mit dem Spin  $\frac{n-1}{2}$  beschreibt.

Wie wir gesehen haben, existieren in der Dirac-Theorie Lösungen mit negativer Energie  $E = -\sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$ , wobei das Energiespektrum auch noch nach unten unbeschränkt ist. Wenn alle Zustände negativer Energie wirklich zur Verfügung ständen, so würden alle Elektronen des Weltalls irgendwann durch Strahlungsübergänge "nach unten verschwinden". Um diese Instabilität zu vermeiden hat Dirac vorgeschlagen, dass alle Zustände negativer Energie schon besetzt sind und dass keine weitere Besetzung möglich ist. Hierbei ist es von Bedeutung, dass die Dirac-Theorie Teilchen mit halbzahligen Spin beschreibt und solche Teilchen dem Pauli-Prinzip genügen. Wenn alle Negativenergiezustände einfach besetzt sind, bleiben für weitere Elektronen (nämlich diejenigen, die wir beobachten) nur die positiven Energiezustände übrig.

Wir definieren nun den Vakuumzustand durch

$$|\text{Vakuum}\rangle = |0\rangle := |\text{negative Energiezustände besetzt}\rangle. \quad (9.4.7)$$

Man bezeichnet diesen Vakuumzustand auch als **Diracsee** (siehe Abb. 9.4.1). Das Vakuum ist also nicht leer, wie man naiv annehmen würde, sondern enthält unendlich viele Teilchen. Allgemein versteht unter einem Vakuumzustand den energetisch tiefsten, stabilen Zustand.

Wir wollen uns nun mit den Konsequenzen des Diracschen Postulats beschäftigen. Bisher erscheint es nur als ein Kunstgriff, um die lästigen Zustände negativer Energie wegzudiskutieren. Tatsächlich hat es aber beobachtbare Konsequenzen, die eng mit der nichttrivialen Struktur des Vakuums zusammenhängen. Ein Elektron negativer Energie kann durch Absorption eines Lichtquants in einen Zustand positiver Energie übergehen. Zurück bleibt ein **Loch** im Diracsee (siehe Abb. 9.4.1). Dieses Loch lässt sich zum einen interpretieren als Abwesenheit eines Elektrons mit Energie  $-E$  und Ladung  $-|e|$ . Relativ zum *unbeobachtbaren* Diracsee haben wir auf der anderen Seite ein Teilchen positiver Energie mit positiver Ladung! Dieses Teilchen heisst **Positron**, es ist das Antiteilchen zum Elektron. Man muss sich vor Augen führen, dass das Positron zur Zeit der Entstehung der Diracschen Theorie noch nicht bekannt war<sup>4</sup>. Die Theorie hat hier also eine

<sup>4</sup>Deshalb gab es auch Versuche, dieses Teilchen mit dem Proton zu identifizieren.

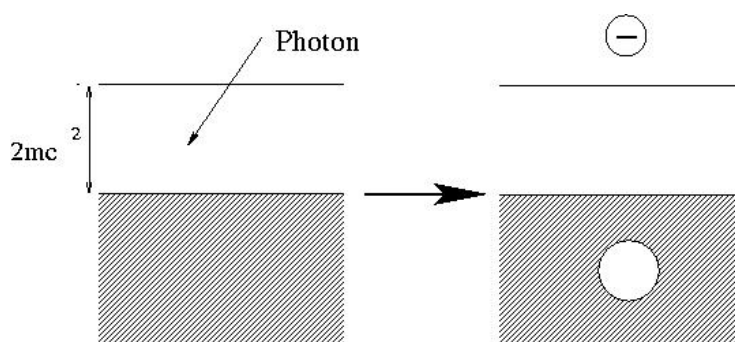


Abbildung 9.4.1: Veranschaulichung der Löchertheorie. Ein Elektron negativer Energie absorbiert ein Lichtquant und geht in einen Zustand positiver Energie über. Im Diracsee bleibt ein Loch zurück, das als Positron interpretiert wird.

Vorhersage gemacht, die erst einige Jahre später experimentell verifiziert wurde. Physikalisch realisiert wird der oben beschriebene Prozess im Rahmen der **Paarerzeugung**. Der umgekehrte Prozess ist auch möglich. Hier “fällt” ein Elektron in ein Loch im Diracsee. Da dabei ein Elektron und ein Positron “verschwinden”, bezeichnet man dies als **Paarvernichtung**.

Die gerade beschriebene Interpretation hat ihren Preis. Ausgehend von einer Einelektronentheorie (Dirac-Gleichung) sind wir über die Negativenergiezustände zum Begriff der Antiteilchen (oder Löcher) gelangt. Damit haben wir aber auch den Übergang zu einer Mehrelektronentheorie vollzogen. Sobald wir Wechselwirkungen zulassen, gibt es Paarerzeugung und damit Vielteilchenprozesse. Anschaulich gesprochen, ist ein Elektron, das wechselwirkt (z.B. mit dem elektromagnetischen Feld), niemals allein. Eine konsequente Behandlung der Vielteilchenprozesse geschieht im Rahmen der Quantenelektrodynamik (QED).

Wir wollen auch noch einmal eine weitere Besonderheit des Vakuums in der Dirac-Theorie hervorheben. Da es eine innere Struktur hat, läßt es sich im Prinzip manipulieren, z.B. durch äußere Felder. Dies ist tatsächlich nachweisbar. Außerdem hat das Vakuum eine unendliche (negative) Energie. Bei der Berechnung physikalischer Größen ist deshalb eine *Renormierung* notwendig.

# Kapitel 10

## Störungsrechnung

In der Quantenmechanik sind nur wenige Probleme exakt lösbar. Gerade in vielen Fällen von praktischer Bedeutung ist man oft auf Näherungsverfahren angewiesen. Die wichtigsten wollen wir im Folgenden kurz vorstellen.

### 10.1 Stationäre Störungsrechnung

Wir betrachten einen Hamiltonoperator von der Form

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}. \quad (10.1.1)$$

Dabei ist  $\hat{W}$  eine **Störung** mit einer Kopplungskonstanten  $\lambda$ . Die Eigenfunktionen  $|\varphi_n\rangle$  von  $\hat{H}_0$  wollen wir als bekannt annehmen:

$$\hat{H}_0|\varphi_n\rangle = \epsilon_n|\varphi_n\rangle, \quad (10.1.2)$$

d.h.  $\epsilon_n$  sind die ungestörten Energien ( $\lambda = 0$ ).

Im Rahmen der **Störungstheorie** sucht man nun nach Lösungen von

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle, \quad (10.1.3)$$

wobei die Energieeigenwerte  $E_n(\lambda)$  von der Größe der Kopplungskonstanten abhängen werden. Wenn  $\lambda$  klein ist, bietet sich ein Ansatz in Form einer Potenzreihe in  $\lambda$  an:

$$|\psi_n\rangle = \sum_k \tilde{c}_{nk}|\varphi_k\rangle = N(\lambda) \left( |\varphi_n\rangle + \sum_{k \neq n} c_{nk}(\lambda)|\varphi_k\rangle \right), \quad (10.1.4)$$

$$c_{nk}(\lambda) = \lambda c_{nk}^{(1)} + \lambda^2 c_{nk}^{(2)} + \dots, \quad (10.1.5)$$

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots, \quad (10.1.6)$$

wobei wir z.T. schon berücksichtigt haben, dass wir für  $\lambda = 0$  die bekannten Eigenfunktionen  $|\varphi_n\rangle$  erhalten. In der Regel wird man diese Potenzreihenentwicklung bei der Ordnung  $\lambda^{n_{\max}}$  abbrechen, d.h. die Störungsrechnung ist ein Näherungsverfahren. Die Näherung ist gut, wenn die Störungsreihe schnell konvergiert.



Um die Korrekturen systematisch Ordnung für Ordnung zu bestimmen, machen wir in

$$\hat{H}(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda)|\psi_n(\lambda)\rangle \quad (10.1.7)$$

einen Potenzenvergleich:

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{W}\right) \left(|\varphi_n\rangle + \sum_{k \neq n} c_{nk}|\varphi_k\rangle\right) = \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \dots\right) \left(|\varphi_n\rangle + \sum_{k \neq n} c_{nk}|\varphi_k\rangle\right). \quad (10.1.8)$$

Setzen wir hier noch die Entwicklung (10.1.5) der Koeffizienten  $c_{nk}(\lambda)$  ein und sortieren nach Potenzen von  $\lambda$ , so erhalten wir systematisch alle unbekanntenen Größen:

- Ordnung  $\lambda^0$  ( $\lambda = 0$ ): Hier ist

$$E_n^{(0)} = \epsilon_n, \quad (10.1.9)$$

$$c_{nk}(0) = 0 \quad \text{für } n \neq k, \quad (10.1.10)$$

$$N(0) = 1. \quad (10.1.11)$$

- Ordnung  $\lambda^1$ : Die Terme von 1. Ordnung in  $\lambda$  sind:

$$E_n^{(1)}|\varphi_n\rangle = \hat{W}|\varphi_n\rangle + \sum_{k \neq n} (\epsilon_k - \epsilon_n) c_{nk}^{(1)}|\varphi_k\rangle. \quad (10.1.12)$$

Multiplizieren wir diese Gleichung mit  $\langle\varphi_n|$ , so erhalten wir die Energieverschiebung 1. Ordnung:

$$\boxed{E_n^{(1)} = \langle\varphi_n|\hat{W}|\varphi_n\rangle =: W_{nn}}, \quad (10.1.13)$$

d.h. die Energieverschiebung 1. Ordnung ist durch den Erwartungswert der Störung im ungestörten Zustand gegeben.

Multiplizieren wir Gleichung (10.1.12) mit  $\langle\varphi_m|$  mit  $m \neq n$ , so erhalten wir

$$0 = \langle\varphi_m|\hat{W}|\varphi_n\rangle + (\epsilon_m - \epsilon_n)c_{nm}^{(1)} =: W_{mn} + (\epsilon_m - \epsilon_n)c_{nm}^{(1)}, \quad (10.1.14)$$

woraus wir

$$c_{nm}^{(1)} = \frac{W_{mn}}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad \text{für } m \neq n \quad (10.1.15)$$

erhalten. Die Forderung  $\lambda c_{nm}^{(1)} \ll 1$ , die ausdrückt, dass die Störung schwach ist, ist dann äquivalent zu

$$\lambda W_{nm} \ll \epsilon_n - \epsilon_m. \quad (10.1.16)$$

Somit ist z.B. eine Entartung des Zustandes  $n$  ausgeschlossen.

- Ordnung  $\lambda^2$ : Hier erhalten wir die Gleichung

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |\varphi_k\rangle + \hat{W} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\varphi_k\rangle \\ = \epsilon_n \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(2)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} |\varphi_k\rangle + E_n^{(2)} |\varphi_n\rangle. \end{aligned} \quad (10.1.17)$$

Multiplizieren wir dies mit  $\langle \varphi_n |$ , so folgt

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} W_{nk} c_{nk}^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{W_{nk} W_{kn}}{\epsilon_n - \epsilon_k}, \quad (10.1.18)$$

woraus wir die Korrektur 2. Ordnung zur Energie erhalten:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|W_{nk}|^2}{\epsilon_n - \epsilon_k} \quad (10.1.19)$$

Multiplizieren wir (10.1.17), so folgt

$$c_{nm}^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{W_{mk} W_{kn}}{(\epsilon_n - \epsilon_k)(\epsilon_n - \epsilon_m)} - \frac{W_{mn} W_{nn}}{(\epsilon_n - \epsilon_m)^2} \quad (10.1.20)$$

Speziell für den Grundzustand  $|\varphi_0\rangle$  von  $\hat{H}_0$  ist  $\epsilon_0 < \epsilon_n$  und daher

$$E_n^{(2)} = \sum_{k > 0} \frac{|W_{0k}|^2}{\epsilon_0 - \epsilon_k} < 0, \quad (10.1.21)$$

d.h. der Beitrag 2. Ordnung führt zu einer Absenkung der Grundzustandsenergie. Dies ist ein Beispiel für die **Niveaubstoßung**, die man bei Störungen oft beobachtet.

Die Normierungskonstante  $N(\lambda)$  können wir aus  $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$  bestimmen. Wegen

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = N^2(\lambda) \left( 1 + \lambda^2 \sum_{k \neq n} |c_{nk}^{(1)}|^2 + \dots \right) \quad (10.1.22)$$

ergibt sich

$$N(\lambda) = 1 \quad \text{in } O(\lambda). \quad (10.1.23)$$

Wir können die Ergebnisse der Störungstheorie folgendermaßen zusammenfassen:

$$E_n = \epsilon_n + \lambda W_{nn} + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \frac{|W_{nk}|^2}{\epsilon_n - \epsilon_k} + O(\lambda^3), \quad (10.1.24)$$

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} \frac{W_{kn}}{\epsilon_n - \epsilon_k} |\varphi_k\rangle + O(\lambda^2). \quad (10.1.25)$$

Dies reicht für die meisten Fragestellungen aus. Natürlich kann aber die Entwicklung zu höheren Ordnungen fortgesetzt werden.

Als Anwendung wollen wir den **Zeeman-Effekt** ohne Berücksichtigung des Spins betrachten. Der Hamiltonoperator eines Atoms in einem Magnetfeld  $\underline{B}$  ist durch

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{\underline{L}} \cdot \underline{B} \quad (10.1.26)$$

gegeben. Die Eigenzustände  $|nlm\rangle$  von  $\hat{H}_0$  seien bekannt:

$$\hat{H}_0|nlm\rangle = \epsilon_n|nlm\rangle. \quad (10.1.27)$$

Wir sehen, dass  $\hat{\underline{L}}$  keine Erhaltungsgröße mehr ist, denn das  $\underline{B}$ -Feld bricht die Drehinvarianz. Wir wählen die Koordinaten so, dass  $\underline{B} = B\hat{e}_z$ , was zu einem Störoperator  $\hat{W} = B\hat{L}_z$  führt. In erster Ordnung sind die Energien daher durch

$$E_{nm} = \epsilon_n + \mu_B B m \quad (m = 0, \pm 1, \dots, \pm l; l = 0, 1, \dots, n-1) \quad (10.1.28)$$

gegeben. Die Entartung in  $m$  wird also aufgehoben<sup>1</sup>: Ein  $2l + 1$ -fach entartetes Niveau wird in  $2l + 1$  verschiedene Niveaus mit Abstand  $\mu_B B$  aufgespalten.

Weitere Anwendungen der Störungstheorie sind:

- Der normale Zeeman-Effekt mit  $\hat{W} = \underline{B} \cdot (\hat{\underline{J}} + \hat{\underline{S}})$ .
- Die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung in einem allgemeinen Radialpotential  $V(r)$ :  
 $\hat{W} \sim \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{\underline{L}} \cdot \hat{\underline{S}}$ .
- Die relativistische Massenzunahme, die wir in den Übungen diskutieren.

## 10.2 Entartete Störungstheorie

Die oben beschriebene Form der Störungstheorie ist nicht anwendbar, wenn die Zustände entartet oder fast entartet sind, d.h. wenn die Bedingung (10.1.16) nicht erfüllt ist.

Wir betrachten einen Eigenwert  $\epsilon_n$ , der  $r$ -fach entartet sein soll. Die zugehörigen Eigenzustände seien  $|\varphi_n^{(1)}\rangle, \dots, |\varphi_n^{(r)}\rangle$ . Diese sollen orthogonal sein, d.h.  $\langle \varphi_n^{(i)} | \varphi_n^{(j)} \rangle = \delta_{ij}$ . Statt (10.1.5) machen wir nun (in 1. Ordnung) den Ansatz

$$|\psi_n\rangle = N(\lambda) \left( \sum_{i=1}^r \alpha_i |\varphi_n^{(i)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)} \sum_i \beta_i |\varphi_k^{(i)}\rangle \right) \quad (10.2.1)$$

wobei wir zulassen, dass auch die anderen Eigenzustände  $k \neq n$  entartet sein können.

<sup>1</sup>Man beachte, dass im vorliegenden Fall die ungestörten Eigenzustände auch Eigenfunktionen von  $\hat{W}$  sind.

In 1. Ordnung ergibt sich dann die Bedingung

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)}(\lambda) \sum_i \beta_i |\varphi_k^{(i)}\rangle + \hat{W} \sum_{i=1}^r \alpha_i |\varphi_n^{(i)}\rangle \\ = E_n^{(1)} \sum_{i=1}^r \alpha_i |\varphi_n^{(i)}\rangle + \epsilon_n \sum_{k \neq n} c_{nk}^{(1)}(\lambda) \sum_i \beta_i |\varphi_k^{(i)}\rangle. \end{aligned} \quad (10.2.2)$$

Nach Multiplikation mit  $\langle \varphi_k^{(j)} |$  führt dies auf

$$E_n^{(1)} \alpha_j = \sum_{i=1}^r \alpha_i W_{nj,ni} \quad (10.2.3)$$

mit den Matrixelementen  $W_{nj,ni} := \langle \varphi_k^{(j)} | \hat{W} | \varphi_k^{(i)} \rangle$ . Dies ist ein lineares Gleichungssystem für  $\alpha_1, \dots, \alpha_r$ .

Die Bedingung für die Existenz einer nicht-trivialen Lösung ist

$$\det (W_{nj,ni} - \delta_{ij} E_n^{(1)}) = 0 \quad (10.2.4)$$

Diese Säkulargleichung ist eine Gleichung  $r$ -ten Grades in  $E_n^{(1)}$ . Deren Lösungen  $E_{nk}^{(1)}$  ( $k = 1, \dots, r$ ) sind die Energienkorrekturen in 1. Ordnung der entarteten Störungstheorie. Man beachte, dass die Entartung i.a. aufgehoben wird, d.h. die  $E_{nk}^{(1)}$  werden nicht alle identisch sein.

### 10.3 Zeitabhängige Störungsrechnung

Bisher haben wir angenommen, dass die Störung  $\hat{W}$  nicht von der Zeit abhängt. Für viele praktische Probleme ist dies jedoch nicht erfüllt. Wir betrachten daher einen Hamiltonoperator der Form

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{W}(t) =: \hat{H}(t), \quad (10.3.1)$$

wobei wir die Eigenzustände von  $\hat{H}_0$  wieder als bekannt voraussetzen:

$$\hat{H}_0 |\varphi_n\rangle = \epsilon_n |\varphi_n\rangle. \quad (10.3.2)$$

Zur Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = \hat{H}(t) |\psi\rangle \quad (10.3.3)$$

machen wir nun den Ansatz

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-i\epsilon_n t/\hbar} |\varphi_n\rangle =: \sum_n c_n(t) |\varphi_n(t)\rangle. \quad (10.3.4)$$

Hiermit erhalten wir folgendes Differentialgleichungssystem für die Koeffizienten  $c_n(t)$ :

$$i\hbar\dot{c}_m = \lambda \sum_n c_n(t) e^{i(\epsilon_m - \epsilon_n)t/\hbar} W_{mn}(t), \quad (10.3.5)$$

wobei wir wieder die (nun zeitabhängigen) Matrixelemente  $W_{mn}(t) = \langle \varphi_m | \hat{W}(t) | \varphi_n \rangle$  eingeführt haben.

Als Anfangsbedingung gehen wir davon aus, dass zur Zeit  $t = 0$  die Störung  $\hat{W}(t = 0) = 0$  ist und sich das System im Zustand  $|\varphi_k\rangle$  befindet. Dann ist  $|\psi(t = 0)\rangle = |\varphi_k\rangle$  und  $c_n(t = 0) = \delta_{nk}$ . In 0. Ordnung reduziert sich (10.3.5) auf  $\dot{c}_m = 0$ , d.h.  $c_m = \text{const.}$  Insgesamt ergibt sich in dieser Ordnung

$$|\psi\rangle = c_k(t) e^{-i\epsilon_k t/\hbar} |\varphi_k\rangle, \quad (10.3.6)$$

wie erwartet.

In 1. Ordnung setzen wir das Ergebnis der 0.-ten Ordnung, d.h.  $c_n = \delta_{nk}$ , in (10.3.5) ein:

$$i\hbar\dot{c}_m = \lambda c_n(t) e^{i(\epsilon_m - \epsilon_k)t/\hbar} W_{mk}(t), \quad (10.3.7)$$

woraus durch Integration

$$c_m(t) = \frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i(\epsilon_m - \epsilon_k)t'/\hbar} W_{mk}(t') \quad (10.3.8)$$

folgt (für  $m \neq k$ ).

Die **Übergangswahrscheinlichkeit** ist die Wahrscheinlichkeit, dass zur Zeit  $t$  der Zustand  $|\psi\rangle = |\varphi_n\rangle$  ist, wenn das System zur Zeit  $t = 0$  im Zustand  $|\psi\rangle = |\varphi_k\rangle$  war, d.h.

$$P_{k \rightarrow n}(t) = |\langle \varphi_n | \psi(t) \rangle|^2 = |c_n(t)|^2. \quad (10.3.9)$$

Explizit ergibt sich

$$P_{k \rightarrow n}(t) = \frac{\lambda^2}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{i(\epsilon_n - \epsilon_k)t'/\hbar} W_{nk}(t') \right|^2. \quad (10.3.10)$$

Wir betrachten zwei Beispiele:

- **Einschalten eines konstanten Potentials**

Das Potential kann in der Form

$$\lambda \hat{W}(t) = \lambda W \Theta(t) = \begin{cases} 0 & (t < 0) \\ \lambda W & (t > 0) \end{cases} \quad (10.3.11)$$

mit der Heaviside'schen Sprungfunktion  $\Theta$  geschrieben werden. Somit kann die Integration in (10.3.10) einfach ausgeführt werden:

$$P_{k \rightarrow n}(t) = \frac{\lambda^2}{\hbar^2} |W_{nk}(t')|^2 \frac{2(1 - \cos \omega_{nk}t)}{\omega_{nk}^2} \quad \text{mit} \quad \omega_{nk} = \frac{\epsilon_n - \epsilon_k}{\hbar}. \quad (10.3.12)$$

Definiert man nun die **Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit** durch

$$P_{k \rightarrow n} := \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} P_{k \rightarrow n}(t), \quad (10.3.13)$$

so erhält man **Fermi's Goldene Regel**:

$$P_{k \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar} |\lambda W_{nk}|^2 \delta(\epsilon_n - \epsilon_k). \quad (10.3.14)$$

Dabei wurde der bekannte Grenzwert  $\frac{1 - \cos \omega t}{\pi t \omega^2} \rightarrow \delta(\omega)$  verwendet. Die Goldene Regel besagt, dass nur solche Übergänge möglich sind, bei denen sich die Energie nicht ändert ( $\epsilon_k = \epsilon_n$ ). Zusätzlich gibt es noch **Auswahlregeln**, da ein Übergang verboten ist, wenn das Übergangsmatrixelement  $W_{nk} = 0$  ist.

- **Zeitlich periodisches Potential**

$$\hat{W}(t) = W \sin \omega t = \frac{W}{2i} (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}) \quad (10.3.15)$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeit ergibt sich

$$P_{k \rightarrow n} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\lambda W_{nk}|^2 \frac{1}{2} (\delta(\omega_{nk} + \omega) + \delta(\omega_{nk} - \omega)) \quad (10.3.16)$$

Beiträge gibt es wegen der Deltafunktion nur in zwei Fällen:

$$1. \text{ Fall: } \omega_{nk} + \omega = 0 : \quad \epsilon_n = \epsilon_k - \hbar\omega \quad (\text{Emission}) \quad (10.3.17)$$

$$2. \text{ Fall: } \omega_{nk} - \omega = 0 : \quad \epsilon_n = \epsilon_k + \hbar\omega \quad (\text{Absorption}) \quad (10.3.18)$$

Übergänge erfolgen also durch die Emission oder Absorption eines Photons der Energie  $\hbar\omega$ . Dabei muss die **Bohr'sche Frequenzbedingung**

$$\epsilon_n = \epsilon_k \pm \hbar\omega \quad (10.3.19)$$

erfüllt sein.

Ein typisches Beispiel ist die Dipolstrahlung. Dabei ist  $\lambda \hat{W} = -e \underline{E}(t) \cdot \hat{\underline{r}}$  und es gilt die Auswahlbedingung  $n' = n \pm 1$ .

## 10.4 Variationsprinzip

Der Grundzustand kann auch folgendermaßen charakterisiert werden: Es ist der Zustand niedrigster Energie *aller* Wellenfunktionen. Mathematisch können wir dies auch so ausdrücken:

$$E_0 = \min_{|\psi\rangle} \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (10.4.1)$$

Die Minimierung eines Ausdrucks über eine Menge von Funktionen führt auf das Variationsproblem

$$\delta \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0. \quad (10.4.2)$$

Wir wollen nun zeigen, dass dieses Variationsproblem äquivalent zur Schrödinger-Gleichung ist. Zunächst folgt

$$0 = \frac{(\delta \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle) \langle \psi | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle (\delta \langle \psi | \psi \rangle)}{\langle \psi | \psi \rangle^2}, \quad (10.4.3)$$

und hieraus

$$(\delta \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle) \langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle (\delta \langle \psi | \psi \rangle). \quad (10.4.4)$$

Im Weiteren gehen wir analog zur klassischen Mechanik vor, fassen dabei aber  $\psi$  und  $\psi^*$  als unabhängige Funktionen auf<sup>2</sup>. Wegen

$$\frac{\delta}{\delta \psi^*(\underline{r})} \int dV \psi^* \hat{H} \psi = \hat{H} \psi(\underline{r}) \quad \text{d.h.} \quad \delta \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \hat{H} \langle \psi | \quad (10.4.5)$$

und

$$\frac{\delta}{\delta \psi^*(\underline{r})} \int dV \psi^* \psi = \psi(\underline{r}) \quad \text{d.h.} \quad \delta \langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi |, \quad (10.4.6)$$

folgt aus (10.4.4)

$$\hat{H} \langle \psi | = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \langle \psi |. \quad (10.4.7)$$

$\frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$  ist für jedes  $|\psi\rangle$  eine reelle Zahl, die wir mit  $E_\psi$  bezeichnen, d.h. wir erhalten die Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H} |\psi\rangle = E_\psi |\psi\rangle. \quad (10.4.8)$$

Damit ist gezeigt, dass die Bestimmung der Grundzustandsenergie äquivalent zu einem Variationsproblem ist. Dies wird manchmal auch als **Ritz'sche Variationsprinzip** bezeichnet.

In der Praxis wird man das Variationsprinzip zur Bestimmung einer oberen Schranke für die Grundzustandsenergie  $E_0$  benutzen, denn aus (10.4.1) folgt

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (10.4.9)$$

wobei  $|\psi\rangle$  ein beliebiger Testzustand ist<sup>3</sup>.

Typischerweise wird man  $|\psi\rangle$  so wählen, dass der Testzustand  $|\psi(\alpha)\rangle$  von einem Parameter  $\alpha$  abhängt. Dieser ist dann zu optimieren, so dass man die bestmögliche obere Schranke für die Grundzustandsenergie erhält:

$$E_0 \leq \min_{\alpha} \frac{\langle \psi(\alpha) | \hat{H} | \psi(\alpha) \rangle}{\langle \psi(\alpha) | \psi(\alpha) \rangle}. \quad (10.4.10)$$

<sup>2</sup>Alternativ könnte man auch  $\text{Re}(\psi)$  und  $\text{Im}(\psi)$  als unabhängig betrachten.

<sup>3</sup>Der kein Eigenzustand von  $\hat{H}$  sein muss!

Als Anwendung betrachten wir den Grundzustand des Wasserstoffatoms mit

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{\hat{r}}. \quad (10.4.11)$$

Dieses Problem hatten wir in Kap. 8 schon exakt gelöst, was wir hier einmal für kurze Zeit außer Acht lassen wollen.

Als Testfunktionen für den radialen Anteil wählen wir

$$\psi_\beta(r) = Ae^{-\beta r}, \quad (10.4.12)$$

wobei die Normierung durch  $A^2 = \frac{\beta^3}{\pi}$  gegeben ist. Diese Wahl der Testfunktionen ist nicht unplausibel, da wir im Grundzustand erwarten, dass sich das Elektron vor allem in der Nähe des Kernes aufhält und die Wellenfunktion daher radial schnell abfällt.

Für die Energie der Testfunktionen erhält man<sup>4</sup>

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \dots = \frac{\hbar^2 \beta^2}{2\mu} - e^2 \beta =: E(\beta). \quad (10.4.13)$$

Wenn wir diesen Ausdruck minimieren, erhalten wir

$$\min_{\beta} \{E(\beta)\} = -\frac{e^2}{2a_0} \quad \text{und} \quad \psi_{\beta_0}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (10.4.14)$$

mit

$$\beta_0 = \frac{1}{a_0} = \frac{\mu e^2}{\hbar^2}. \quad (10.4.15)$$

Dies ist das exakte Ergebnis, d.h.  $\psi_{\beta_0} = \psi_0$  !

---

<sup>4</sup>Die Details der Rechnung wollen wir hier nicht angeben.





# Kapitel 11

## Mehrteilchensysteme

Bisher haben wir nur 1-Teilchenprobleme (z.B. Teilchen in einem Potential) oder solche, die sich auf ein 1-Teilchenproblem reduzieren lassen (z.B. das H-Atom) betrachtet. Im Folgenden werden wir sehen, dass bei quantenmechanische Mehrteilchensystemen Probleme auftreten können, die wir vom klassischen Fall nicht kennen.

### 11.1 Mehrteilchen-Wellenfunktionen

Als Beispielsystem wollen wir uns das Helium-Atom ansehen, bei dem sich 2 Elektronen im Coulombfeld des zweifach positiv geladenen Kernes bewegen. In einer klassischen Beschreibung würden wir den Zustand des Systems durch die Orte  $\underline{r}_1, \underline{r}_2$  und Impulse  $\underline{p}_1, \underline{p}_2$  der beiden Teilchen charakterisieren. Dies führt dann auf die Hamiltonfunktion

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|}, \quad (11.1.1)$$

wobei der letzte Term die Abstoßung der beiden Elektronen untereinander berücksichtigt.

Wenn wir dies mit Hilfe des Korrespondenzprinzips in einen Hamiltonoperator übersetzen, erhalten wir

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{2e^2}{\hat{r}_1} - \frac{2e^2}{\hat{r}_2} + \frac{e^2}{|\hat{\underline{r}}_1 - \hat{\underline{r}}_2|}. \quad (11.1.2)$$

Dabei bezeichnet  $\nabla_1$  bzw.  $\nabla_2$  den Gradienten, der nur auf die Komponenten von  $\underline{r}_1$  bzw.  $\underline{r}_2$  wirkt, d.h.

$$\nabla_1 = \left( \frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial y_1}, \frac{\partial}{\partial z_1} \right), \quad \nabla_2 = \left( \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial y_2}, \frac{\partial}{\partial z_2} \right). \quad (11.1.3)$$

$\hat{H}$  wirkt auf eine Wellenfunktion  $\psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2; t)$ , die von den 6 Ortskoordinaten abhängt<sup>1</sup>, d.h. wir haben einen 6-dimensionalen Konfigurationsraum.

Die bekannte Wahrscheinlichkeitsinterpretation ist in natürlicher Weise verallgemeinerbar:

---

<sup>1</sup>Im Folgenden werden wir i.a. die Zeitabhängigkeit unterdrücken.

$|\psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2; t)|^2$  ist die *gemeinsame* Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der beiden Teilchen: Die Wahrscheinlichkeit, Teilchen 1 zur Zeit  $t$  im infinitesimalen Volumen  $dV_1$  um den Punkt  $\underline{r}_1$  und Teilchen 2 in  $dV_2$  um  $\underline{r}_2$  zu finden ist  $|\psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2; t)|^2 dV_1 dV_2$ .

Wir betrachten als Beispiel unabhängige Teilchen, d.h.  $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$  mit

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{2e^2}{\hat{r}_i}. \quad (11.1.4)$$

Da  $\hat{H}_i$  nur auf  $\underline{r}_i$  wirkt, können wir einen Produktansatz

$$u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = u_1(\underline{r}_1)u_2(\underline{r}_2) \quad (11.1.5)$$

machen. Sind  $u_1$  und  $u_2$  Eigenfunktionen von  $\hat{H}_1$  bzw.  $\hat{H}_2$  zum Eigenwert  $E_1$  bzw.  $E_2$ , so ist  $u$  eine Eigenfunktion von  $\hat{H}$ ,

$$\begin{aligned} \hat{H}u(\underline{r}_1, \underline{r}_2) &= (\hat{H}_1 + \hat{H}_2) u_1(\underline{r}_1)u_2(\underline{r}_2) = u_2(\hat{H}_1 u_1) + u_1(\hat{H}_2 u_2) \\ &= (E_1 + E_2)u_1 u_2, \end{aligned} \quad (11.1.6)$$

zum Eigenwert

$$E = E_1 + E_2. \quad (11.1.7)$$

Die gemeinsame Aufenthaltswahrscheinlichkeit in diesem Zustand ist

$$|u(\underline{r}_1, \underline{r}_2)|^2 = |u_1(\underline{r}_1)|^2 |u_2(\underline{r}_2)|^2, \quad (11.1.8)$$

also von Produktform, wie man dies bei unabhängigen Wahrscheinlichkeiten erwartet hätte.

Abschließend sei noch einmal betont, dass der Produktansatz (11.1.5) nicht mehr funktioniert, wenn die Teilchen miteinander wechselwirken, also z.B. für (11.1.3).

## 11.2 Ununterscheidbarkeit

In der klassischen Physik sind Teilchen mit identischen Eigenschaften (Masse, Ladung,...) immer unterscheidbar, da ihnen zu jedem Zeitpunkt ein scharfer Ort zugeordnet werden kann. In der Quantenmechanik gilt das nicht mehr! Wenn zwei Wellenpakete zu einem bestimmten Zeitpunkt überlappen, läßt sich danach nicht mehr unterscheiden, welches Teilchen welchen Weg genommen hat.

In der Quantenmechanik sind daher identische Teilchen grundsätzlich **ununterscheidbar**. Aussagen wie "Elektron 1 befindet sich am Ort  $\underline{r}_1$  und Elektron 2 am Ort  $\underline{r}_2$ " sind daher sinnlos! Man kann nur feststellen, dass sich je ein Elektron bei  $\underline{r}_1$  und  $\underline{r}_2$  befindet, aber nicht welches!

Eine direkte Konsequenz dieser Ununterscheidbarkeit ist, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit symmetrisch sein muss:

$$\boxed{|\psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2)|^2 = |\psi(\underline{r}_2, \underline{r}_1)|^2}. \quad (11.2.1)$$

Formal können wir diese Symmetrie mit Hilfe des Permutationsoperators  $\hat{P}_{12}$ , der durch

$$\hat{P}_{12}\psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \psi(\underline{r}_2, \underline{r}_1) \quad (11.2.2)$$

definiert ist, ausdrücken. Für identische Teilchen, z.B. die Elektronen in einem Helium-Atom, muss

$$\left[ \hat{H}, \hat{P}_{12} \right] = 0 \quad (11.2.3)$$

sein. Es gibt daher eine gemeinsame Eigenbasis von  $\hat{H}$  und  $\hat{P}_{12}$ . Daher können die Eigenwerte von  $\hat{P}_{12}$  zur Klassifikation der Eigenzustände von  $\hat{H}$  dienen. Da

$$\left( \hat{P}_{12} \right)^2 \psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \hat{P}_{12}\psi(\underline{r}_2, \underline{r}_1) = \psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \quad (11.2.4)$$

ist

$$\left( \hat{P}_{12} \right)^2 = \mathbf{1} \quad (11.2.5)$$

und die möglichen Eigenwerte von  $\hat{P}_{12}$  sind

$$\lambda_P = \pm 1. \quad (11.2.6)$$

Wir betrachten die zwei Fälle nun gesondert.

- $\lambda_P = 1$ : In diesem Fall ist die Wellenfunktion  $\psi$  symmetrisch unter Vertauschungen:

$$\psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \psi(\underline{r}_2, \underline{r}_1). \quad (11.2.7)$$

Teilchen mit dieser Eigenschaft heißen **Bosonen**.

- $\lambda_P = -1$ : In diesem Fall ist die Wellenfunktion  $\psi$  antisymmetrisch unter Vertauschungen:

$$\psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = -\psi(\underline{r}_2, \underline{r}_1). \quad (11.2.8)$$

Teilchen mit dieser Eigenschaft heißen **Fermionen**.

Dies lässt sich in natürlicher Weise auf den Fall  $N > 2$  identischer Teilchen verallgemeinern. Ist deren Wellenfunktion  $\psi_N(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N)$ , so ist der Permutationsoperator  $\hat{P}_{ij}$  definiert durch

$$\hat{P}_{ij}\psi_N(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_i, \dots, \underline{r}_j, \dots, \underline{r}_N) = \psi_N(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_j, \dots, \underline{r}_i, \dots, \underline{r}_N). \quad (11.2.9)$$

Bosonische Wellenfunktionen sind dann symmetrisch unter *allen* Vertauschungen

$$\hat{P}_{ij}\psi_N = \psi_N \quad (i \neq j) \quad (11.2.10)$$

und fermionische Wellenfunktionen antisymmetrisch:

$$\hat{P}_{ij}\psi_N = -\psi_N \quad (i \neq j). \quad (11.2.11)$$

In Kap. 7.4 hatten wir Bosonen und Fermionen anhand ihrer Spin-Eigenschaften unterschieden. Das die beiden Charakterisierungen identisch sind, ist Inhalt des **Spin-Statistik-Theorems** (Pauli, 1940)<sup>2</sup>:

<sup>2</sup>“Statistik” bezieht sich dabei auf das Verhalten im Rahmen der Statistischen Mechanik.

Teilchen mit ganzzahligem Spin sind Bosonen, Teilchen mit halbzahligem Spin Fermionen.

Der Beweis dieser Behauptung wird im Rahmen der relativistischen Quantenfeldtheorie geführt. Wir können hier nur ein anschauliches Plausibilitätsargument für den Zusammenhang zwischen dem Spin und dem Verhalten von Wellenfunktionen unter Vertauschungen anführen. Bekanntermaßen gilt für die Eigenfunktionen von  $\hat{L}_z$ :

$$Y_{lm} \sim e^{im\varphi} \quad (11.2.12)$$

(vgl. Gleichung (7.4.36)). Ist  $m$  ganzzahlig, so ist

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi + 2\pi) = Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \quad (11.2.13)$$

während für halbzahliges  $m$  gilt

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi + 2\pi) = e^{i\pi} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = -Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (11.2.14)$$

Es verbleibt nur noch sich zu überlegen, dass eine Vertauschung einer Drehung um  $2\pi$  entspricht. Dies macht man sich z.B. mit den Enden eines Bandes klar. Wenn man diese vertauscht entsteht ein "Knoten", der erst nach Drehung eines Endes um  $2\pi$  verschwindet.

Bei Fermionen ändert sich also bei einer Drehung um  $2\pi$  das Vorzeichen und man erreicht erst wieder nach  $4\pi$  den Ausgangszustand. In gewissem Sinne ist das wie bei einer Uhr, bei der der Stundenzeiger nach zwei vollen Umdrehungen die gleiche Zeit anzeigt.

Wir wollen noch einige Beispiele für Bosonen und Fermionen angeben.

- Die elementaren Bausteine der Natur, wie Elektronen, Protonen, Neutronen und Quarks gehören zu den Fermionen. Unter den zusammengesetzten Teilchen ist  ${}^3\text{He}$  ein wichtiges fermionisches System.
- Die Quanten der vier elementaren Wechselwirkungen, also die Photonen, Gluonen, Gravitonen und die Vektorbosonen der schwachen Wechselwirkung, sind alle Bosonen. Unter den zusammengesetzten Teilchen ist z.B.  ${}^4\text{He}$  ein bosonisches System.

Abschließend wollen wir noch erwähnen, dass es in zwei Dimensionen tatsächlich mehr Möglichkeiten gibt. Dort können sog. **Anyonen** mit

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{i\alpha} \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (11.2.15)$$

mit reellem  $\alpha \neq 0, \pi$  existieren. Diese genügen einer **fraktionalen Statistik** und sind z.B. für die Quasiteilchen des fraktionalen Quanten-Hall-Effektes relevant.

## 11.3 Statistische Wechselwirkung

Wir wollen uns nun die Konsequenzen der Symmetrie  $\psi(r_1, r_2) = \pm\psi(r_2, r_1)$  am Beispiel von zwei nicht-wechselwirkenden Teilchen klar machen. In einer Dimension werden diese durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + V(x_1) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + V(x_2) \quad (11.3.1)$$

beschrieben. Dabei ist  $V(x)$  ein beliebiges Potential, z.B. das Kastenpotential oder das Oszillatorpotential. Die Eigenfunktionen des Einteilchenproblems seien wieder bekannt:

$$\hat{H}_i u_n(x_i) = E_n u_n(x_i) \quad (i = 1, 2). \quad (11.3.2)$$

Dann ist der Produktzustand

$$u_{nm}(x_1, x_2) = u_n(x_1)u_m(x_2) \quad (11.3.3)$$

eine Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}u_{nm} = E_{nm}u_{nm} \quad (11.3.4)$$

mit der Energie  $E_{nm} = E_n + E_m$ . Dieser Zustand  $u_{nm}$  ist allerdings (für  $n \neq m$ ) nicht symmetrisch oder antisymmetrisch unter Vertauschungen  $x_1 \leftrightarrow x_2$ . Einen symmetrischen bzw. antisymmetrischen Zustand erhalten wir durch die Überlagerung

$$\text{Bosonen:} \quad u_{nm}^{(S)}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_n(x_1)u_m(x_2) + u_n(x_2)u_m(x_1)) , \quad (11.3.5)$$

$$\text{Fermionen:} \quad u_{nm}^{(A)}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_n(x_1)u_m(x_2) - u_n(x_2)u_m(x_1)) , \quad (11.3.6)$$

wie man sich leicht klarmacht. Der Faktor  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  tritt dabei wegen der Normierung auf. Auch diese Zustände sind Eigenzustände von  $\hat{H}$  mit der Energie  $E_{nm} = E_n + E_m$ .

Wie lässt sich dieser Zustand interpretieren? Wir können nur noch sagen, dass sich ein Teilchen im Zustand  $n$  und eines im Zustand  $m$  befindet, aber nicht mehr welches! Da der Zustand keine Produktstruktur hat, sind die Teilchen nicht mehr unabhängig voneinander, obwohl sie nicht miteinander wechselwirken! Diese Korrelationen, die durch die Symmetrieforderung an die Wellenfunktion entstehen, nennt man auch **statistische Wechselwirkung**.

Wir wollen die Wellenfunktionen noch genauer analysieren. Im fermionischen Fall gilt

$$u_{nm}^{(A)}(x, x) = 0, \quad \text{d.h.} \quad |u_{nm}^{(A)}(x, x)|^2 = 0. \quad (11.3.7)$$

Somit können sich zwei identische Fermionen nicht am gleichen Ort aufhalten, sie stoßen sich "statistisch" ab. Außerdem gilt

$$u_{nn}^{(A)}(x_1, x_2) = 0, \quad (11.3.8)$$

was nichts Anderes als das Pauli-Prinzip darstellt.

Für Bosonen ist

$$u_{nm}^{(S)}(x, x) = \sqrt{2}u_n(x)u_m(x), \quad (11.3.9)$$

d.h. die Wahrscheinlichkeit, beide Bosonen am gleichen Ort  $x$  zu finden, ist doppelt so groß wie für unabhängige Teilchen<sup>3</sup>. Bosonen ziehen sich also “statistisch” an.

Außerdem ist

$$u_{nn}^{(S)}(x_1, x_2) = u_n(x_1)u_n(x_2), \quad (11.3.10)$$

d.h. in Fall  $n = m$  ist die Produktfunktion schon symmetrisch und die Teilchen sind unabhängig voneinander.

## 11.4 Besetzungszahldarstellung

Wir betrachten ein System aus  $N$  identischen Teilchen. Deren Einteilchenzustände  $|\alpha\rangle$  seien bekannt, wobei  $\alpha$  für die charakterisierenden Quantenzahlen steht (z.B.  $\alpha = (n, l, m, m_s)$  für Elektronen in einem Atom oder  $\alpha = (k_x, k_y, k_z)$  für freie Teilchen).

Aus diesen Einteilchenzuständen erhalten wir die  $N$ -Teilchenzustände

$$|\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\rangle = |\alpha_1\rangle_1 |\alpha_2\rangle_2 \cdots |\alpha_N\rangle_N \quad (11.4.1)$$

bei denen Teilchen  $i$  im Zustand  $|\alpha_i\rangle_i$  mit den Quantenzahlen  $\alpha_i$  ist. Diese Zustände erfüllen aber nicht die Symmetrieforderung. Für Bosonen erhalten wir  $N$ -Teilchenzustände mit der korrekten Symmetrie unter Vertauschung durch die Symmetrisierung

$$|\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\rangle_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P P |\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\rangle. \quad (11.4.2)$$

Die Summe ist dabei über alle Permutationen  $P$  der Teilchen zu bilden, d.h. es gilt

$$P |\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\rangle = P |\alpha_{P(1)}, \alpha_{P(2)}, \dots, \alpha_{P(N)}\rangle. \quad (11.4.3)$$

Da es  $N!$  solcher Permutationen gibt, ist der Normierungsfaktor  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ . Für  $N = 2$  geht dies in

$$|\alpha_1, \alpha_2\rangle_S = \frac{1}{2} (|\alpha_1, \alpha_2\rangle + |\alpha_2, \alpha_1\rangle) \quad (11.4.4)$$

über. In diesem Fall gibt es nur zwei Permutationen, nämlich die Identität ( $P(1) = 1, P(2) = 2$ ) und die Transposition ( $P(1) = 2, P(2) = 1$ ).

Für Fermionen erhält man einen Zustand, der antisymmetrisch unter Vertauschung beliebiger Teilchen ist, durch

$$|\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\rangle_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P |\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\rangle. \quad (11.4.5)$$

<sup>3</sup>Dort wäre die Wahrscheinlichkeit  $|u_n(x)u_m(x)|^2$ .

Dabei ist  $(-1)^P$  das Vorzeichen der Permutation, wie man es z.B. aus der Leibniz-Formel für die Determinante kennt<sup>4</sup>. Für  $N = 2$  erhalten wir damit

$$|\alpha_1, \alpha_2\rangle_A = \frac{1}{2}(|\alpha_1, \alpha_2\rangle - |\alpha_2, \alpha_1\rangle). \quad (11.4.6)$$

Diese (Anti-)Symmetrisierung ist oft umständlich und es stellt sich die Frage, ob man die richtigen Zustände nicht einfacher konstruieren kann. Die entscheidende Idee ist nun, dass es auf Grund der (Anti-)Symmetrie der Wellenfunktion genügt anzugeben, wie oft ein bestimmter Einteilchenzustand besetzt. Dies bestimmt die Wellenfunktion dann zusammen mit der Symmetrieforderung eindeutig, da man nicht mehr angeben muss, wie man die Teilchen auf die einzelnen Zustände verteilt. Formal realisiert wird diese Idee durch die sogenannte **Besetzungszahldarstellung**.

Die möglichen Besetzungszahlen  $n_i$  eines Zustandes  $i$  sind

$$n_i = \begin{cases} 0, 1, 2, \dots & \text{Bosonen} \\ 0, 1 & \text{Fermionen} \end{cases} \quad (11.4.7)$$

Die Gesamtzahl aller besetzten Zustände ist dann natürlich

$$N = \sum_i n_i. \quad (11.4.8)$$

Man beachte, dass die Summe über *alle* möglichen Einteilchenzustände zu bilden ist. Natürlich sind nur endlich viele (maximal  $N$ ) davon besetzt.

Die Zustände in Besetzungszahldarstellung enthalten also die gleichen Informationen wie die Zustände (11.4.2) und (11.4.5):

$$|\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\rangle_{S,A} \hat{=} |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle. \quad (11.4.9)$$

Als Beispiel betrachten wir den 3-Teilchenzustand  $|\lambda_1, \lambda_3, \lambda_1\rangle_S$ , wobei  $\lambda_j$  die Quantenzahlen des  $j$ -niedrigsten Zustandes sind. In Teilchenzahldarstellung ist er durch  $|2, 0, 1, 0, \dots\rangle$  gegeben.

Wir wollen nun die Zustände in Teilchenzahldarstellung systematisch konstruieren. Dazu führen wir Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren ein, die Teilchen in einem bestimmten Zustand erzeugen oder vernichten. Neben den Vorteilen bei der Beschreibung von Vielteilchensystemen, erlauben diese Operatoren auch die Beschreibung von Prozessen, bei denen die Teilchenzahl nicht erhalten ist. Ein Beispiel, das wir schon kennengelernt haben, ist die Absorption oder Emission eines Photons.

Für Bosonen, d.h. symmetrische Vielteilchenfunktionen lautet die Definition des **Vernichtungsoperators für Bosonen**

$$a_j |n_1, \dots, n_j, \dots\rangle := \sqrt{n_j} |n_1, \dots, n_j - 1, \dots\rangle. \quad (11.4.10)$$

<sup>4</sup>Tatsächlich lässt sich der antisymmetrisierte Zustand als **Slater-Determinante** interpretieren, wie wir in den Übungen sehen werden.



$a_j$  vernichtet also ein Teilchen im Zustand  $j$ . Der Faktor  $\sqrt{n_j}$  auf der rechten Seite führt dazu, dass  $a_j|\dots, n_j = 0, \dots\rangle = 0$  ist. Dies muss natürlich so sein, denn ein Teilchen kann nur dann vernichtet werden, wenn es auch vorhanden ist. Das einzige, nichtverschwindende Matrixelement von  $a_j$  ist  $\langle n_1, \dots, n_j - 1, \dots | a_j | n_1, \dots, n_j, \dots \rangle = \sqrt{n_j}$ .

Den **Erzeugungoperator für Bosonen**  $a_j^\dagger$  definieren wir als den zu  $a_j$  adjungierten Operator. Sein einziges, nichtverschwindende Matrixelement ist dann  $\langle n_1, \dots, n_j, \dots | a_j^\dagger | n_1, \dots, n_j - 1, \dots \rangle = \sqrt{n_j + 1}$  und somit gilt

$$\boxed{a_j^\dagger | n_1, \dots, n_j, \dots \rangle := \sqrt{n_j + 1} | n_1, \dots, n_j + 1, \dots \rangle.} \quad (11.4.11)$$

Wir wollen uns nun überlegen, welcher Algebra die Operatoren genügen. Man sieht sofort, dass  $[a_j, a_l] = [a_j^\dagger, a_l^\dagger] = 0$  ist. Es spielt keine Rolle, in welcher Reihenfolge ich Teilchen erzeuge oder vernichte! Ähnlich schnell macht man sich klar, dass  $[a_j, a_l^\dagger] = 0$  ist, falls  $j \neq l$ : Erzeuge ich ein Teilchen im Zustand  $l$  und vernichte eines in einem anderen Zustand  $j$ , so ist ergibt sich das Gleiche wie bei der umgekehrten Reihenfolge. Es bleibt damit zu prüfen, welche Beziehung zwischen  $a_j a_j^\dagger$  und  $a_j^\dagger a_j$  besteht:

$$a_j^\dagger a_j | \dots, n_j, \dots \rangle = a_j^\dagger \sqrt{n_j} | \dots, n_j - 1, \dots \rangle = n_j | \dots, n_j, \dots \rangle, \quad (11.4.12)$$

$$a_j a_j^\dagger | \dots, n_j, \dots \rangle = a_j \sqrt{n_j + 1} | \dots, n_j + 1, \dots \rangle = (n_j + 1) | \dots, n_j, \dots \rangle. \quad (11.4.13)$$

Somit erhalten wir die Operatoridentität  $a_j a_j^\dagger - a_j^\dagger a_j = [a_j, a_j^\dagger] = 1$ . Insgesamt folgt für die Kommutatoralgebra der Vernichter und Erzeuger von Bosonen:

$$\boxed{[a_j, a_l] = [a_j^\dagger, a_l^\dagger] = 0, \quad (11.4.14)}$$

$$\boxed{[a_j, a_l^\dagger] = \delta_{jl}. \quad (11.4.15)}$$

Operatoren, die einer solchen Algebra genügen, bezeichnet man als **Bose-Operatoren**, die Algebra selbst als **Bose-Algebra**.

Aus Gleichung (11.4.12) folgt, dass der Operator  $a_j^\dagger a_j$  die Zahl der Teilchen im Zustand  $\lambda_j$  misst. Wir definieren daher den **Teilchenzahloperator**

$$\hat{n}_j := a_j^\dagger a_j \quad (11.4.16)$$

für den Zustand  $j$ . Außerdem führt man den Operator der Gesamtteilchenzahl ein<sup>5</sup>:

$$\hat{N} := \sum_j \hat{n}_j = \sum_j a_j^\dagger a_j. \quad (11.4.17)$$

Hiermit gilt dann

$$\hat{N} | n_1, n_2, \dots \rangle = \sum_j \hat{n}_j | n_1, n_2, \dots \rangle = (n_1 + n_2 + \dots) | n_1, n_2, \dots \rangle = N | n_1, n_2, \dots \rangle. \quad (11.4.18)$$

<sup>5</sup>Wenn wir den Unterschied zwischen dem Operator und dem zugehörigen Eigenwert betonen wollen, schreiben wir  $\hat{N}$  bzw.  $N$ .

Wir definieren nun das **Vakuum** als den Zustand ohne Teilchen:

$$|0\rangle := |0, 0, \dots\rangle. \quad (11.4.19)$$

Er läßt sich auch durch die Bedingungen

$$a_j|0\rangle = 0 \quad \text{für alle } j \quad (11.4.20)$$

charakterisieren.

Ausgehend vom Vakuumzustand  $|0\rangle$  können wir nun systematisch alle Zustände aufbauen:

$$a_j^\dagger|0\rangle = |0, 0, \dots, n_j = 1, \dots\rangle, \quad (11.4.21)$$

$$a_j^\dagger a_l^\dagger|0\rangle = |0, \dots, n_j = 1, \dots, n_l = 1, \dots\rangle = a_l^\dagger a_j^\dagger|0\rangle, \quad (j \neq l) \quad (11.4.22)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(a_j^\dagger)^2|0\rangle = |0, \dots, n_j = 2, \dots\rangle. \quad (11.4.23)$$

Allgemein gilt:

$$\boxed{|n_1, n_2, \dots\rangle = \frac{(a_1^\dagger)^{n_1}}{\sqrt{n_1!}} \frac{(a_2^\dagger)^{n_2}}{\sqrt{n_2!}} \dots |0\rangle.} \quad (11.4.24)$$

Dieser Zustand ist automatisch total symmetrisch! Bei Vertauschung der Teilchen  $j \leftrightarrow l$  wechseln nur  $a_j^\dagger$  und  $a_l^\dagger$  ihre Plätze. Dies ändert aber nichts, da die Erzeuger kommutieren.

Die Zustände zu verschiedenen Teilchenzahlen bilden den sog. **Fock-Raum**. Insbesondere können wir darin Zustände ohne feste Teilchenzahl oder Prozesse, die die Teilchenzahl ändern, beschreiben. Wenn z.B. Atom ein Photon emittiert, so wird dieser Prozess durch einen entsprechenden Photon-Erzeugungsoperator beschrieben. Gleichzeitig geht das Atom von einem Zustand  $n$  in einen Zustand  $n'$  über. Dies können wir so darstellen, dass der Zustand  $n$  vernichtet und gleichzeitig der Zustand  $n'$  erzeugt wird.

Bisher haben wir nur die Zustände in der Besetzungszahldarstellung angegeben. Man kann auch die Operatoren in dieser Sprache formulieren, d.h. durch Erzeuger und Vernichter ausdrücken. Dies bezeichnet man als **2. Quantisierung**. Dies wollen wir aber hier nicht weiter ausführen. Ein Beispiel sind die Auf- und Absteigeoperatoren beim harmonischen Oszillator, die wir ja schon früher als Erzeuger und Vernichter interpretiert hatten. Da sie Linearkombinationen von Orts- und Impulsoperator sind (vgl. (6.5.8)), kann man diese umgekehrt durch die Auf- und Absteiger ausdrücken.

Wir kommen nun zum antisymmetrischen Fall, d.h. Systemen von Fermionen. Hier gehen wir analog zum bosonischen Fall vor und definieren den **Vernichtungsoperator für Fermionen** durch

$$\boxed{c_j|n_1, \dots, n_j, \dots\rangle := (-1)^{s_j} n_j |n_1, \dots, n_j - 1, \dots\rangle,} \quad (11.4.25)$$

wobei

$$s_j := \sum_{k=1}^{j-1} n_k \quad (11.4.26)$$

die Zahl der besetzten Zustände “links” von  $j$  zählt. Diesen Faktor führt man hier zweckmäßigerweise ein, damit später einige Vereinfachung eintreten. Wie bei den Bosonen folgt aus der Definition, dass  $c_j |\dots, n_j, \dots\rangle = 0$ , falls  $n_j = 0$ .

Den zugehörigen Erzeuger definieren wir durch

$$c_j^\dagger |n_1, \dots, n_j, \dots\rangle := (-1)^{s_j} (1 - n_j) |n_1, \dots, n_j + 1, \dots\rangle. \quad (11.4.27)$$

Man beachte den Faktor  $(1 - n_j)$ , der auf der rechten Seite auftritt. Dieser führt dazu, dass  $c_j |\dots, n_j = 1, \dots\rangle = 0$  wird, d.h. jeder Zustand kann höchstens durch ein Teilchen besetzt werden. Auf diese Art und Weise haben wir das Pauli-Prinzip automatisch berücksichtigt. Man rechnet leicht nach, dass  $c_j$  und  $c_j^\dagger$  tatsächlich zueinander adjungiert sind<sup>6</sup>.

Man überlegt sich analog zum Vorgehen im bosonischen Fall, dass die oben angegebenen Definitionen zu folgender Antikommutatoralgebra der Vernichter und Erzeuger von Fermionen führen:

$$\begin{aligned} [c_j, c_l]_+ &= [c_j^\dagger, c_l^\dagger]_+ = 0, & (11.4.28) \\ [c_j, c_l^\dagger]_+ &= \delta_{jl}. & (11.4.29) \end{aligned}$$

Operatoren, die einer solchen Algebra genügen, bezeichnet man als **Fermi-Operatoren**, die Algebra selbst als **Fermi-Algebra**. Dabei ist

$$[A, B]_+ := AB + BA \quad (11.4.30)$$

der **Antikommutator** der Operatoren  $A$  und  $B$ .

Insbesondere folgt aus (11.4.29)

$$0 = [c_j^\dagger, c_j^\dagger]_+ = 2 (c_j^\dagger)^2, \quad \text{d.h.} \quad (c_j^\dagger)^2 = 0. \quad (11.4.31)$$

Dies drückt noch einmal explizit die Tatsache aus, dass jeder Zustand höchstens einfach besetzt sein kann.

Analog zum bosonischen Fall können wir wieder die Teilchenzahloperatoren

$$\hat{n}_j := c_j^\dagger c_j \quad (11.4.32)$$

für die Zahl der Teilchen im Zustand  $j$  bzw.

$$\hat{N} := \sum_j \hat{n}_j = \sum_j c_j^\dagger c_j \quad (11.4.33)$$

für die Gesamtteilchenzahl einführen.

<sup>6</sup>Dabei beachte man die Bedingung  $n_j = 0, 1$ .

Das Vakuum  $|0\rangle$  ist wieder durch  $N = 0$  und  $c_j|0\rangle = 0$  für alle  $j$  charakterisiert. Wir können jetzt ähnlich wie bei den Bosonen sukzessive alle Zustände des Fock-Raumes generieren:

$$c_j^\dagger|0\rangle = |0, \dots, 1_j, \dots\rangle, \quad (11.4.34)$$

$$c_j^\dagger c_l^\dagger|0\rangle = |0, \dots, 1_j, \dots, 1_l, \dots\rangle, \quad (11.4.35)$$

$$c_j^\dagger c_k^\dagger c_l^\dagger|0\rangle = |0, \dots, 1_j, \dots, 1_k, \dots, 1_l, \dots\rangle. \quad (11.4.36)$$

$1_j$  soll dabei andeuten, dass der Zustand  $j$  einfach besetzt ist. Es ist zu beachten, dass es nun auf die Reihenfolge der Operatoren ankommt, da ansonsten ein zusätzliches Minuszeichen auftauchen könnte. Allgemein gilt

$$|n_1, n_2, \dots\rangle = (c_1^\dagger)^{n_1} (c_2^\dagger)^{n_2} \dots |0\rangle, \quad (11.4.37)$$

mit  $n_j = 0, 1$ , da sonst  $|n_1, n_2, \dots\rangle = 0$ .

## 11.5 Verborgene Variablen und Bell'sche Ungleichung

### 11.5.1 Einstein-Podolsky-Rosen-Paradoxon

Einstein, Podolsky und Rosen (EPR) haben 1935 die folgende Frage untersucht, die die grundlegende statistische Interpretation der Quantenmechanik in Frage stellt:

Ist die Quantenmechanik vollständig, oder gibt es **verborgene Variablen**, die eine deterministische Beschreibung quantenmechanischer Vorgänge erlauben würde?

Sie haben dann versucht, die Unvollständigkeit der Quantenmechanik an Hand eines Gedankenexperimentes nachzuweisen<sup>7</sup>.

Wir betrachten zwei Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen in einem Singlett-Zustand<sup>8</sup>, d.h. einem Zustand mit Gesamtspin 0:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2). \quad (11.5.1)$$

Dabei bezeichnen  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$  Spineigenzustände mit  $m_s = \frac{1}{2}$  bzw.  $m_s = -\frac{1}{2}$ . Dieser Singlettzustand wird zur Zeit  $t = 0$  erzeugt und die Teilchen fliegen dann auseinander. Dann wird der Zustand der Teilchen durch zwei Detektoren bestimmt. Diese sollen weit voneinander entfernt sein und die Messung gleichzeitig durchgeführt werden, so dass kein Informationsaustausch zwischen den Teilchen stattfinden kann. Detektor 1 misst an Teilchen 1 die Spinkomponente  $\hat{S}_z^{(1)}$  in  $z$ -Richtung, während Detektor 2 an Teilchen 2 die Komponente  $\underline{n} \cdot \hat{S}^{(2)}$  bzgl. einer zweiten Richtung  $\underline{n}$  misst. Die möglichen Messergebnisse beider Messung sind jeweils  $\pm \frac{\hbar}{2}$ .

Wir betrachten nun zwei Fälle:

<sup>7</sup>Die hier diskutierte Form des Experiments geht auf Aharonov und Bohm (1957) zurück.

<sup>8</sup>Der Zustand hat also die gleiche Struktur wie der antisymmetrisierte Zustand (11.3.6).

1.  $\underline{n} = \underline{e}_z$ : Wegen  $\underline{S} = \underline{S}_1 + \underline{S}_2$  ist  $S_z^{(1)} = -S_z^{(2)}$ , d.h. es besteht eine perfekte Antikorrelation. Man sagt auch, die Teilchen sind **verschränkt**<sup>9</sup>: Die Messung an einem der Teilchen liefert Informationen über das andere.
2.  $\underline{n} = \underline{e}_x$ : Die Messung an Teilchen 1 liefert dann  $S_z^{(1)}$  und die an Teilchen 2 liefert  $S_x^{(2)}$ . Da aber  $S_z^{(1)}$  und  $S_z^{(2)}$  perfekt antikorreliert sind, können wir aus der Messung von  $S_z^{(1)}$  auf  $S_z^{(2)}$  schließen<sup>10</sup>:  $S_z^{(2)} = -S_z^{(1)}$ . Für Teilchen 2 würden wir daher die  $x$ - und die  $z$ -Komponente des Spins kennen, im Widerspruch zu  $[S_x^{(2)}, S_z^{(2)}] \neq 0$  und der verallgemeinerten Unschärferelation.

Den 2. Fall bezeichnet man daher auch als **EPR-Paradoxon**. Einstein, Podolsky und Rosen schlossen daraus, dass die Quantenmechanik unvollständig ist.

## 11.5.2 Bell'sche Ungleichung

Bell hat 1964 die Korrelationen bei den Messungen genauer untersucht. Seine Betrachtungen fussten auf zwei sehr plausiblen Annahmen:

- **Lokalität**: Die Messung bei 1 kann die bei 2 nicht beeinflussen (wenn die Detektoren weit genug voneinander entfernt sind und der zeitliche Abstand der Messung nicht zu groß ist).
- **Objektive Realität**: Die Werte der verschiedenen Komponenten von  $\underline{S}^{(1)}$  und  $\underline{S}^{(2)}$  existieren, auch wenn sie nicht gemessen werden.

Mit diesen Annahmen analysieren wir nun eine Verallgemeinerung des Gedankenexperiments, bei der an beiden Detektoren wahlweise zwei verschiedene Komponenten gemessen werden können: Detektor 1 mißt  $S_z^{(1)}$  mit dem Ergebnis  $Z_1 \frac{\hbar}{2}$  ( $Z_1 = \pm 1$ ) oder  $\underline{n}_1 \cdot \underline{S}^{(1)}$  mit dem Ergebnis  $N_1 \frac{\hbar}{2}$  ( $N_1 = \pm 1$ ). Detektor 2 mißt  $S_z^{(2)}$  mit dem Ergebnis  $Z_2 \frac{\hbar}{2}$  ( $Z_2 = \pm 1$ ) oder  $\underline{n}_2 \cdot \underline{S}^{(2)}$  mit dem Ergebnis  $N_2 \frac{\hbar}{2}$  ( $N_2 = \pm 1$ ). Dabei sollen die Richtungen  $\underline{n}_1$  und  $\underline{n}_2$  in der  $x - z$ -Ebene liegen. Sie schließen die Winkel  $\vartheta_1$  bzw.  $\vartheta_2$  mit der  $z$ -Achse ein, wobei wir zur Vereinfachung  $\vartheta_1 = -\vartheta_2 =: \vartheta$  annehmen wollen.

Die Messung soll nun an vielen Teilchenpaaren durchgeführt werden, wobei für beide Detektoren jedesmal zufällig entschieden wird, welche Komponente gemessen wird. Eine typische Meßreihe könnte dann so aussehen:

$Z_1$	+	+	?	-
$N_1$	?	?	-	?
$Z_2$	-	?	?	+
$N_2$	?	-	+	?

<sup>9</sup>Diese Terminologie geht auf Schrödinger (1935) zurück.

<sup>10</sup>Präziser gesagt "schließen" wir auf den Wert, den  $S_z^{(2)}$  (vermeintlich) haben würde, wenn wir die  $z$ -Komponente gemessen hätten!

Dabei stehen + und – für +1 bzw. –1 und “?” für nicht gemessene Werte. Auf Grund der Annahmen 1. und 2. sollte es aber im Prinzip möglich sein, diese Werte zu erschliessen. Wir nehmen daher an, die Tabelle sei vervollständigt worden, so dass wir Korrelationen zwischen den Messungen bestimmen können. Als einfaches Beispiel für eine solche Korrelation betrachten wir die Größe

$$C := Z_1 Z_2 + N_1 Z_2 + Z_1 N_2 - N_1 N_2 = (Z_1 + N_1) Z_2 + (Z_1 - N_1) N_2. \quad (11.5.2)$$

Da  $Z_i$  und  $N_i$  jeweils nur die Werte  $\pm 1$  annehmen, können zwei Fälle eintreten: Entweder ist  $Z_1 = N_1$  oder  $Z_1 = -N_1$ . Im ersten Fall ist  $C = 2Z_1 Z_2$ , im zweiten  $C = 2Z_1 N_2$ . Somit erkennt man, dass die oben definierte Größe  $C$  nur die Werte  $\pm 2$  annehmen kann. Man beachte, dass wir für diesen Schluß die expliziten Werte nicht gemessener Komponenten “?” gar nicht kennen müssen. Wir haben lediglich benutzt, dass sie nur die Werte  $\pm 1$  haben können!

Wenn wir nun die Werte von  $C$  über sehr viele Messungen mitteln, so muß der Mittelwert die Bedingung

$$|\langle C \rangle| \leq 2 \quad (11.5.3)$$

erfüllen. Dies ist eine spezielle Form der **Bell'schen Ungleichung**. Wir werden aber im folgenden sehen, dass die Quantenmechanik die Bell'sche Ungleichung (11.5.3) verletzt!

In der Quantenmechanik ist die Wahrscheinlichkeit, an beiden Detektoren den positiven Eigenwert (+1) der Spinkomponenten zu messen, durch<sup>11</sup>

$$P_{++}(\vartheta) = \frac{1}{2} \cos^2 \left( \frac{\pi - \vartheta}{2} \right) = \frac{1}{4} (1 - \cos \vartheta). \quad (11.5.4)$$

Auf Grund der Symmetrie ist

$$P_{--}(\vartheta) = P_{++}(\vartheta). \quad (11.5.5)$$

Wegen der Normierung  $P_{++} + P_{+-} + P_{-+} + P_{--} = 1$  und der Symmetrie  $P_{+-} = P_{-+}$  folgt daraus

$$P_{+-}(\vartheta) = P_{-+}(\vartheta) = \frac{1}{2} (1 - P_{++}(\vartheta)) = \frac{1}{4} (1 + \cos \vartheta). \quad (11.5.6)$$

Hieraus ergibt sich für die Korrelation

$$K(\vartheta) := \frac{\langle \underline{S}^{(1)} \cdot \underline{S}^{(2)} \rangle}{(\hbar/2)^2} = P_{++} + P_{--} - P_{+-} - P_{-+} = -\cos \vartheta. \quad (11.5.7)$$

Für  $\vartheta = 0$  ist daher  $K(\vartheta) = -1$  und für  $\vartheta = \pi$  erhalten wir  $K(\vartheta) = 1$ . Im ersten Fall liegt also eine perfekte Antikorrelation vor, im zweiten eine perfekte Korrelation.

Wir können nun die verschiedenen Beiträge zum Erwartungswert von  $C$  berechnen:

$$\langle Z_1 Z_2 \rangle = -\cos(0) = -1, \quad (11.5.8)$$

$$\langle Z_1 N_2 \rangle = \langle N_1 Z_2 \rangle = -\cos \vartheta, \quad (11.5.9)$$

$$\langle N_1 N_2 \rangle = -\cos 2\vartheta, \quad (11.5.10)$$

<sup>11</sup>Wir geben dieses Ergebnis hier ohne Herleitung an!

woraus sich für den Erwartungswert von  $C$

$$\langle C \rangle = -1 - 2 \cos \vartheta + \cos 2\vartheta = -2 - 2 \cos \vartheta (1 - \cos \vartheta) \quad (11.5.11)$$

ergibt<sup>12</sup>. Hieraus erkennen wir, dass das quantenmechanische Ergebnis für  $0 < \vartheta < \frac{\pi}{2}$  die Bell'sche Ungleichung (11.5.3) verletzt!

Experimente haben nun gezeigt, dass die quantenmechanische Vorhersage (11.5.11) richtig ist. Daher muß unsere Annahme des objektiven Realismus falsch sein und wir müssen eine der Annahmen 1. oder 2. aufgeben. Welches das ist, ist zum Teil eine philosophische Frage. Theorien mit verborgenen Variablen halten an 2. fest. Dann muß aber die Lokalitätsannahme 1. aufgegeben werden. Die Mehrheit neigt daher eher zu der Auffassung, dass Annahme 2. aufgegeben werden sollte.

---

<sup>12</sup>Hier haben wir  $\cos 2\vartheta = 2 \cos^2 \vartheta - 1$  benutzt.

**Teil II**  
**Statistische Physik**





# Kapitel 12

## Grundlagen und historische Entwicklung

### 12.1 Das Konzept der statistischen Physik

Die statistische Physik kann man zunächst einmal als Verallgemeinerung der Thermodynamik auffassen. Sie beschäftigt sich mit der Beschreibung von *makroskopischen* Systemen mit vielen *mikroskopischen* Freiheitsgraden.

Ein wichtiges Beispiel ist eine makroskopische Menge ( $\sim 1$  Mol) eines einatomigen Gases. Bei einer mikroskopischen Beschreibung im Rahmen der klassischen Physik müsste man die Orte  $\underline{R}_i$  und Impulse  $\underline{p}_i$  aller  $N$  Atome angeben. Dabei ist  $N$  von der Größenordnung der **Avogadro-Zahl**

$$N_A = 6 \cdot 10^{23}. \quad (12.1.1)$$

Insgesamt hätte man es mit einem klassischen System mit  $6N$  Freiheitsgraden zu tun. Diese sind natürlich sehr schwer handhabbar und enthalten viel mehr Informationen, als man i.a. benötigt. Bei einer makroskopischen (oder thermodynamischen) Beschreibung des gleichen Systems charakterisiert man dessen Zustand durch wenige makroskopische Zustandsgrößen wie den Druck  $P$ , die Temperatur  $T$ , das Volumen  $V$  oder die Teilchenzahl  $N$ . Diese Zustandsgrößen sind nicht unabhängig voneinander. Ihren Zusammenhang fasst man in **Zustandsgleichungen** zusammen. Ein bekanntes Beispiel ist die **thermische Zustandsgleichung** eines klassischen idealen Gases:

$$\boxed{PV = Nk_B T} \quad (12.1.2)$$

wobei

$$k_B = 1.3803 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (12.1.3)$$

die **Boltzmann-Konstante** ist. Sie hängt über

$$R = N_A k_B \quad (12.1.4)$$

mit der **universellen Gaskonstante** zusammen.

Als **Thermodynamik** im engeren Sinne bezeichnet man makroskopische Theorie der Wärme. Es handelt sich um eine phänomenologische Beschreibung. Ihre zentralen Themen sind:

- Wärme und Arbeit als Formen der Energie (1. Hauptsatz)
- Bedingungen der Umwandlung von Arbeit und Energie (2. Hauptsatz, Entropie)

Die **Statistische Physik** befasst sich mit der Begründung thermodynamischer Zusammenhänge auf der Basis von mikroskopischen Modellen. Außerdem stellt sie Methoden zur Berechnung thermodynamischer Größen für spezifische Substanzen bereit.

Der Hintergrund des Erfolges der Statistischen Physik – und damit der Thermodynamik – ist die **Universalität**. Damit ist gemeint, dass die Vorhersagen der Thermodynamik und statistischen Physik oft nur sehr wenig von den Details der zugrundeliegenden mikroskopischen Modelle abhängen.

Heutzutage haben die Methoden der statistischen Physik viele (oft auch interdisziplinäre) Anwendungsbereiche. Neben der Thermodynamik sind dies z.B.

- Aggregatzustände und Phasenübergänge: Die Existenz verschiedener Aggregatzustände (fest, flüssig, gasförmig) zeigt, dass Vielteilchensysteme ganz neue qualitative Eigenschaften haben können, die man bei Systemen aus wenigen Teilchen nicht findet.
- Biologie: zelluläre Abläufe (Stoffwechsel, Proteinfaltung), Genetik, Evolution, Ausbreitung von Krankheiten, Ökologie, Neurologie (Gehirn  $\approx 10^{10}$  Nervenzellen)
- Soziologie und Ökonomie (Finanzmarktmodelle)
- Netzwerke: WWW, soziale Netzwerke
- Verkehrsmodelle: Staubbildung, Verkehrsprognose.

## 12.2 Historische Entwicklung

Die Entwicklung der Thermodynamik war bereits Mitte des 19. Jh. im Wesentlichen abgeschlossen. Die Statistische Physik ist aber bis heute ein hochaktuelles Forschungsgebiet. Ein paar Meilensteine sind:

- 1798: Entdeckung der Reibungswärme durch Benjamin Thompson (= Lord Rumford)
- 1823: Wärmekraftmaschinen (Sadi Carnot)
- 1842: 1. Hauptsatz (Robert Mayer)
- 1854/1865: 2. Hauptsatz/Entropie (Rudolf Clausius)
- 1860: kinetische Gastheorie (James Clerk Maxwell)
- 1873: Van der Waals'sche Zustandsgleichung (Nobelpreis 1910)

- 1877: statistische Physik<sup>1</sup>:  $S = k_B \log \Omega$  (Ludwig Boltzmann)
- 1906: 3. Hauptsatz (W. Nernst, Nobelpreis 1920)
- 1909: Brown'sche Bewegung (J. Perrin, Nobelpreis 1926)
- 1924: Bose-Einstein-Statistik und -Kondensation
- 1925: Eindimensionales Ising-Modell
- 1926: Fermi-Dirac-Statistik
- 1944: Zweidimensionales Ising-Modell (Lars Onsager)
- 1971: Renormierungsgruppe (K.G. Wilson, Nobelpreis 1982)
- 1991: Nobelpreis für die statistische Physik weicher Materie (P.G. de Gennes)
- 1995: Experimente zur Bose-Einstein-Kondensation (Nobelpreis 2001 für E.A. Cornell, W. Ketterle, C.E. Wieman)

## 12.3 Ein Beispiel: Das ideale Gas

Als konkretes Beispiel für eine mikroskopische Beschreibung von Vielteilchensystemen wollen wir nun ein **ideales Gas** aus einer großen Zahl  $N$  von Molekülen der Masse  $m$  betrachten. Grundlage der **kinetischen Gastheorie** sind folgende Annahmen:

1. Die Moleküle eines (*idealen*) Gases bewegen sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit in zufallsbestimmte Richtungen.
2. Die Moleküle sind durchschnittlich weit voneinander entfernt, d.h. der mittlere Abstand ist viel größer als der Moleküldurchmesser<sup>2</sup>.
3. Die Moleküle gehorchen den Gesetzen der klassischen Mechanik.
4. Sie wechselwirken nur, wenn sie zusammenstoßen.
5. Stöße zwischen Molekülen oder deren Aufprall auf Wände werden als ideal elastisch betrachtet.
6. Die Dauer der Stöße ist viel kürzer als die Zeit zwischen den Stößen.

---

<sup>1</sup>Die folgende Gleichung zielt den Grabstein Ludwig Boltzmanns!

<sup>2</sup>Daher kann man die Teilchen als punktförmig ansehen.

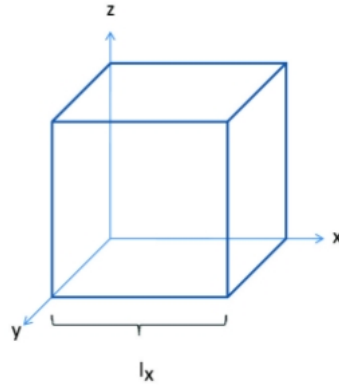


Abbildung 12.3.1: Lage des Würfels, in dem sich die Gasmoleküle bewegen. Die Kantenlänge des Würfels sind  $l_x$ ,  $l_y$  und  $l_z$ . Die Flächen der Seiten sind somit gegeben durch  $A_{yz} = l_y l_z$  etc.

Diese Annahmen sind natürlich i.a. Näherungen. Es gibt z.B. schwache Anziehungskräfte zwischen den Molekülen, deren Auswirkungen wir später noch betrachten werden.

Wir wollen nun das ideale Gas quantitativ betrachten. Dazu stellen wir uns vor, dass es sich in dem in Abb. 12.3.1 dargestellten Würfel befindet, von dem wir zunächst die Wand in der  $y - z$ -Ebene betrachtet werden. Wenn ein Teilchen auf diese Wand stößt, ändert der Impuls seine Richtung ( $p_x \rightarrow -p_x$ ). Die Impulsänderung  $\Delta$  beträgt also  $p_x - (-p_x) = 2p_x$ . Sei  $\Delta t$  die Zeit zwischen zwei Stößen mit der Wand, also die Zeit, die das Teilchen benötigt, um die Box einmal hin und zurück zu durchqueren:

$$\Delta t = \frac{2l_x}{v_x}. \quad (12.3.1)$$

Da  $\Delta t$  sehr klein ist, können wir die Kraft  $F = \frac{dp}{dt}$ , die ein Molekül auf die Wand ausübt, in guter Näherung bestimmen durch

$$F^{(x)} = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{2p_x}{2l_x/v_x} = \frac{mv_x^2}{l_x}. \quad (12.3.2)$$

Stöße auf andere Wände beeinflussen  $v_x$  nicht. Trifft es auf andere Moleküle, so wird  $v_x$  geändert. Dies wird jedoch durch die Änderung des  $v_x$  des anderen Moleküls kompensiert (Impulserhaltung!).

Für die Gesamtkraft  $F_{\text{ges}}^{(x)}$  ergibt sich:

$$F_{\text{ges}}^{(x)} = \frac{m}{l_x} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2. \quad (12.3.3)$$

Dies können wir durch den Mittelwert der Geschwindigkeit

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{xi}^2 \quad (12.3.4)$$

ausdrücken. Damit ergibt sich für die Gesamtkraft:

$$F_{ges}^{(x)} = \frac{m}{l_x} N \overline{v_x^2}. \quad (12.3.5)$$

Bisher haben wir eine Wand betrachtet. Für die anderen Wände gelten analoge Ausdrücke, wobei jeweils die entsprechende Geschwindigkeitskomponente einzusetzen ist.

Da die Bewegung der Atome isotrop ist, sind die Mittelwerte in die verschiedenen Richtungen gleich:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}. \quad (12.3.6)$$

Somit können wir die Gesamtkraft auf die Wand in der y-z-Ebene auch schreiben als

$$F_{ges}^{(x)} = \frac{Nm}{l_x} \cdot \frac{1}{3} \overline{v^2}. \quad (12.3.7)$$

Der **Druck**  $P$  auf diese Wand ist definiert als Kraft pro Fläche und lässt sich wie folgt berechnen:

$$P = \frac{F_{ges}}{A_{yz}} = \frac{(Nm)/(3l_x) \cdot \overline{v^2}}{l_y l_z} = \frac{m}{l_x l_y l_z} \cdot \frac{N}{3} \overline{v^2} = \frac{1}{3} \frac{Nm}{V} \cdot \overline{v^2}. \quad (12.3.8)$$

Dabei haben wir  $l_x l_y l_z = V$  ausgenutzt. Der Druck hängt also nicht von betrachteten Richtung ab und ist für alle Wände gleich.

Dieses Ergebnis können wir auch in der Form

$$PV = \frac{2}{3} N \left( \frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) \quad (12.3.9)$$

schreiben, wobei der Ausdruck in Klammern gerade die mittlere kinetische Energie  $\overline{E}_{kin}$  ist.

Vergleicht man dies mit dem idealen Gasgesetz  $pV = Nk_B T$ , so muß gelten

$$\frac{3}{2} \cdot \left( \frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = k_B T, \quad (12.3.10)$$

woraus man folgende Formel für die kinetische Energie (eines idealen Gases) erhält:

$$\boxed{\overline{E}_{kin} = \frac{3}{2} k_B T.} \quad (12.3.11)$$

Wir sehen, dass die Temperatur auch als ein Maß für die mittlere kinetische Energie der Teilchen interpretiert werden kann, d.h. als statistische Größe.

Dieses Ergebnis ist ein Spezialfall des **Gleichverteilungssatzes**:

Die mittlere Energie jedes (aktiven) Freiheitsgrades beträgt  $\frac{1}{2} k_B T$ .



# Kapitel 13

## Grundzüge der Thermodynamik

### 13.1 Thermisches Gleichgewicht

Das Langzeitverhalten makroskopischer Systeme wird durch folgende Erfahrungstatsache beschrieben:

Makroskopische Systeme, die von ihrer Umgebung abgeschlossen (**isoliert**) sind, streben **Gleichgewichtszuständen** zu, deren Eigenschaften räumlich homogen und zeitunabhängig (**stationär**) sind. Gleichgewichtszustände lassen sich durch wenige makroskopische Zustandsgrößen beschreiben und sind unabhängig von der Vorgeschichte des Systems.

Gleichgewichtszustände werden durch zwei Typen von Zustandsgrößen beschrieben:

- **Extensive Zustandsgrößen** sind (unter sonst identischen Bedingungen) proportional zur Stoffmenge. Beispiele sind das Volumen  $V$  oder die Teilchenzahl  $N$ .
- **Intensive Zustandsgrößen** sind (unter sonst identischen Bedingungen) unabhängig von der Stoffmenge, z.B. der Druck  $P$  oder die Temperatur  $T$ .

Als Beispiel betrachten wir die Zustandsgleichung  $PV = Nk_B T$  eines idealen Gases. Verdopplung bedeutet  $V \rightarrow 2V$  und  $N \rightarrow 2N$ . Die Zustandsgleichung bleibt dann für den gleichen Druck  $P$  und die gleiche Temperatur  $T$  gültig:

$$P(2V) = (2N)k_B T. \quad (13.1.1)$$

$P$  und  $T$  sind also intensive Zustandsgrößen.

Intensive Zustandsgrößen bestimmen die Gleichgewichtsbedingungen, die sich für zwei Systeme, die sich für zwei Systeme in Kontakt miteinander einstellen:

- **Mechanischer Kontakt/Volumenaustausch:** Ein Gefäß vom Volumen  $V = V_1 + V_2$  wird durch eine bewegliche, aber wärmeundurchlässige Wand in zwei Teilmolumina  $V_1$  und  $V_2$



geteilt. Mechanisches Gleichgewicht stellt sich ein, wenn  $P_1 = P_2$  ist, da sonst eine effektive Kraft in Richtung des Teils mit kleinerem Druck wirkt:

$$\boxed{P_1 = P_2 \quad (\text{mechanisches Gleichgewicht})}. \quad (13.1.2)$$

- **Thermischer Kontakt/Wärmeaustausch:** Diesmal erfolgt die Unterteilung durch eine unbewegliche Wand, die aber wärmedurchlässig ist. Dann gilt

$$\boxed{T_1 = T_2 \quad (\text{thermisches Gleichgewicht})}. \quad (13.1.3)$$

Es wird also Wärme zwischen den Teilsystemen ausgetauscht. Zur Beschreibung muss man daher die **innere Energie**  $E$  als weitere Zustandsgröße einführen. Beim Wärmeaustausch bleibt die Gesamtenergie  $E = E_1 + E_2$  erhalten.

Mikroskopisch setzt sich die innere Energie aus der kinetischen und potentiellen Energie der Atome zusammen. Klassisch gilt daher

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\underline{x}_1, \dots, \underline{x}_N), \quad (13.1.4)$$

d.h.  $E$  ist eine extensive Zustandsgröße.

Für ein einatomiges ideales Gas gilt die **kalorische Zustandsgleichung**

$$\boxed{E = \frac{3}{2} N k_B T}, \quad (13.1.5)$$

d.h. die innere Energie eines idealen Gases ist unabhängig vom Volumen  $V$ .

Zum Abschluss noch zwei Bemerkungen. Neben dem mechanischen und thermischen Gleichgewicht gibt es auch noch das *gehemmte Gleichgewicht*, bei dem sich die Teilsysteme im thermischen Gleichgewicht befinden ( $T_1 = T_2$ ), aber bei unterschiedlichen Drücken ( $P_1 \neq P_2$ ).

Im Folgenden werden wir häufiger den Begriff **Reservoir** oder **Bad** verwenden. Damit ist ein sehr großes System gemeint, das durch den Kontakt mit einem anderen System nicht beeinflusst wird. Bringt man z.B. ein System mit einem solchen Bad in Kontakt, so nimmt es die Temperatur  $T_B$  des Bades an, die aber selbst unverändert bleibt.

## 13.2 Arbeit, Energie und Wärme

Wir wollen nun mit der systematischen Untersuchung thermodynamischer Prozesse fortfahren. Dabei nehmen wir an, dass die Zustandsänderungen beliebig langsam (**quasistatisch**) ablaufen. Dann ist das System zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht und eine Beschreibung durch makroskopische Zustandsgrößen ist möglich und sinnvoll.

Es gibt nun verschiedene Möglichkeiten, einem Gas auf mechanischem Weg Energie zuzuführen.

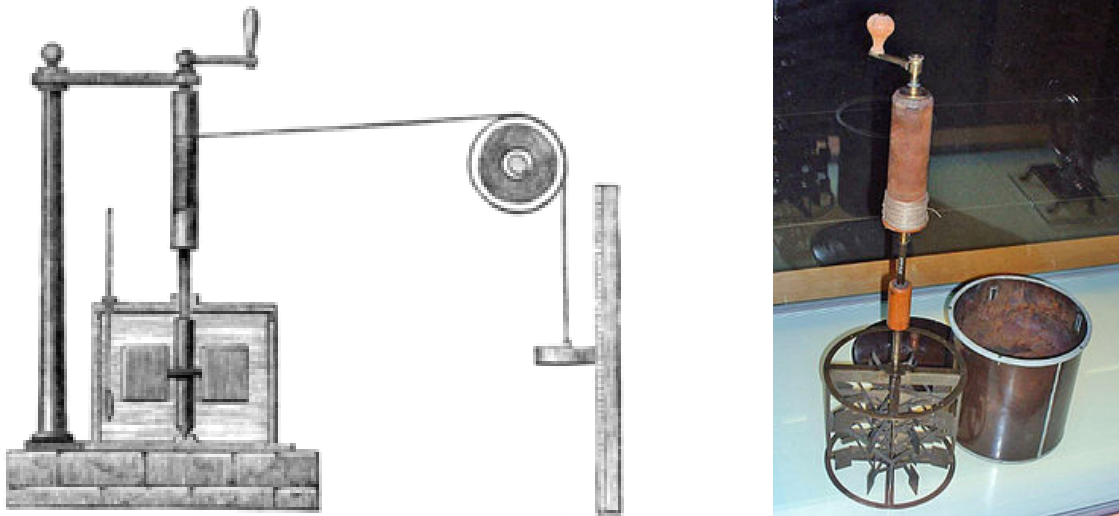


Abbildung 13.2.1: Apparat mit dem Joule 1845 das mechanische Wärmeäquivalent bestimmte [3].

- **Adiabatische Kompression oder Expansion:**  
Wir betrachten ein Gas, das von der Umgebung durch adiabatische (wärmeundurchlässige) Wände isoliert ist. Es wird durch einen beweglichen Kolben um  $dV$  komprimiert. Dabei leistet der Kolben die Arbeit<sup>1</sup>

$$\delta W = -PdV, \quad (13.2.1)$$

die bei Kompression ( $dV < 0$ ) positiv ist. Da das System abgeschlossen ist, wird seine innere Energie erhöht:

$$dE = \delta W = -PdV. \quad (13.2.2)$$

Der Vorgang ist **reversibel**: Expansion im  $dV$  leistet die gleiche Arbeit  $+PdV$  am Kolben.

- **Adiabatisches Rühren:**  
Über eine Welle wird in einem adiabatisch isolierten Gas ein Propeller angetrieben, indem außerhalb des Systems eine Masse  $m$  über eine Höhendifferenz  $\delta h$  abgesenkt wird (Abb. 13.2.1). Dabei wird dem Gas die potentielle Energie der Masse zugeführt:

$$dE = \delta W = mg\delta h, \quad (13.2.3)$$

Dieser Vorgang ist **irreversibel**: Das Gas wird nicht spontan abkühlen und die Masse wieder anheben!

- **Isotherme Kompression:**  
Diese läuft ähnlich ab wie die adiabatische Kompression, aber das System hat zusätzlich durch eine wärmedurchlässige Wand Kontakt mit der Umgebung (Wärmebad), sodass die

<sup>1</sup>Die Schreibweise  $\delta W$  statt  $dW$  wird später erläutert.

Temperatur konstant bleibt. Ein Teil der vom Kolben geleisteten Arbeit wird dann der Umgebung in Form von Wärme zugeführt. Bezeichnet man die dem System zu- bzw. abgeführte Wärme mit  $\delta Q$  bzw.  $-\delta Q$ , so gilt

$$dE = \delta W + \delta W = -PdV + \delta Q. \quad (13.2.4)$$

Da die innere Energie eines idealen Gases nur von der Temperatur  $T$  abhängt, ist in diesem Fall  $dE = 0$  und somit

$$\delta Q = -\delta W = PdV, \quad (13.2.5)$$

d.h. die geleistete Arbeit wird vollständig als Wärme an die Umgebung abgeführt. Der Vorgang ist aber trotzdem reversibel: Expandiert das Gas, nimmt es Wärme aus der Umgebung auf.

Die Energiebilanzgleichungen in den Beispielen sind Spezialfälle des **1. Hauptsatzes der Thermodynamik**:

Die Summe der einem System zugeführten Wärme  $\delta Q$  und der am System geleisteten Arbeit  $\delta W$  ist gleich der Änderung der inneren Energie des Systems:

$$dE = \delta W + \delta Q. \quad (13.2.6)$$

Mit Arbeit wird hier jede Energieform bezeichnet, die in Form von makroskopisch kontrollierbaren Freiheitsgraden vorliegt, also z.B. mechanische, elektrische, magnetische Arbeit.

Speziell für abgeschlossene Systeme gilt wegen  $\delta W = \delta Q = 0$ :

$$dE = 0. \quad (13.2.7)$$

Die Energie eines abgeschlossenen Systems ist also konstant.

Im Folgenden wollen wir noch den Hintergrund der verschiedenen Schreibweisen  $dE$  vs.  $\delta W$  und  $\delta Q$  erläutern. Dazu betrachten wir die oben beschriebenen Prozesse in einem  $P - V$ -Diagramm (Abb. 13.2.2). Auf einer Adiabaten gilt allgemein

$$PV^\gamma = \text{const.} \quad \text{d.h.} \quad P \sim V^{-\gamma}, \quad (13.2.8)$$

wobei  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$  das Verhältnis der spezifischen Wärmen ist (siehe Übungen). Allgemein ist  $\gamma > 1$ , für einatomige ideale Gase ist  $\gamma = \frac{5}{3}$ . Auf der Isothermen ist nach (12.1.2)

$$PV = \text{const.} \quad \text{d.h.} \quad P \sim V^{-1}. \quad (13.2.9)$$

Da  $\gamma > 1$  sind die Adiabaten im  $P - V$ -Diagramm steiler als die Isothermen (Abb. 13.2.2). Wir betrachten nun die in Abb. 13.2.2 dargestellten Zustandsänderungen vom Zustand A zum Zustand B mit  $V_B < V_A$  und  $P_B > P_A$ . Bei einer adiabatischen Kompression von A nach B

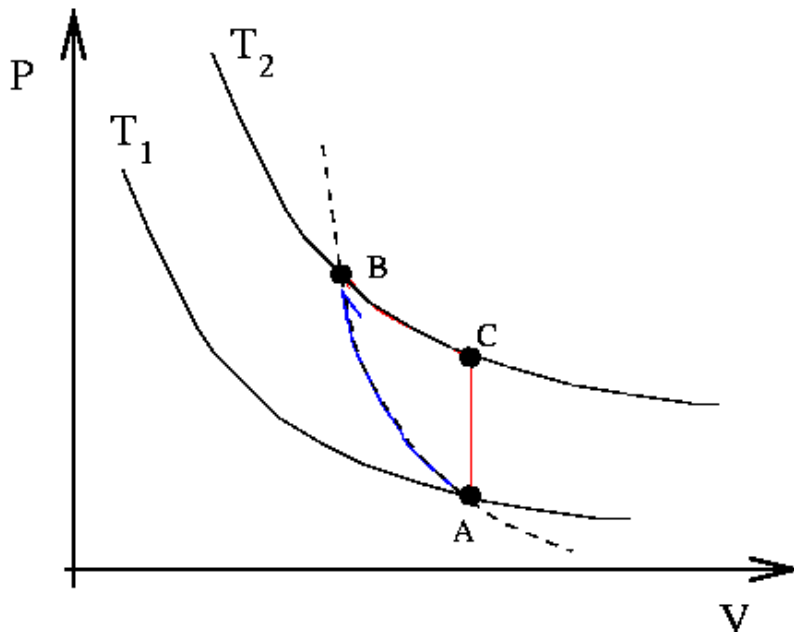


Abbildung 13.2.2: Der Zustand B kann vom Zustand A aus auf verschiedenen Wegen erreicht werden, z.B. direkt entlang einer Adiabaten (blauer Weg) oder durch adiabatisches Rühren (A  $\rightarrow$  C) und anschließender isothermer Kompression C  $\rightarrow$  B (roter Weg). Dargestellt sind hier die beiden Isothermen zu den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  (durchgezogene Linien) und die Adiabate durch A und B (gestrichelte Linie).

(Weg 1) muss die Arbeit  $W_{AB}^{(1)}$  geleistet werden. Alternativ kann man erst durch Rühren bei konstantem Volumen  $V_A$  nach B gehen und von dort durch isotherme Kompression nach C (Weg 2). Auf diesem Weg muss die Arbeit  $W_{AB}^{(2)}$  geleistet werden.

Bei der adiabatischen Kompression (A  $\rightarrow$  C) und dem adiabatischen Rühren (A  $\rightarrow$  C) muss für die Erwärmung von  $T_1$  auf  $T_2$  die gleiche Arbeit aufgewendet werden. Für die isotherme Kompression (C  $\rightarrow$  B) ist zusätzliche Arbeit nötig, d.h.  $W_{AB}^{(2)} > W_{AB}^{(1)}$ . Daher hängen die bei einer Zustandsänderung geleistete Arbeit und die zugeführte Wärme nicht nur von den Anfangs- und Endzuständen ab, sondern auch vom Weg im Zustandsraum!

$dX$  bezeichnet die Änderung einer Zustandsgröße  $X$ . Arbeit und Wärme sind wegabhängig, also keine Zustandsgrößen. Um dies deutlich zu machen, bezeichnet man infinitesimale Energiemengen mit  $\delta W$  und  $\delta Q$ . Mathematisch handelt es sich um unvollständige Differentiale<sup>2</sup>.

Wie wir schon gesehen haben, lässt sich die mechanische Arbeit wegen  $\delta W = -PdV$  durch die Zustandsgrößen  $P$  und  $V$  darstellen. Eine analoge Darstellung von  $\delta Q$  führt uns später auf den Begriff der Entropie.

<sup>2</sup>Dies wird in den Übungen genauer untersucht.

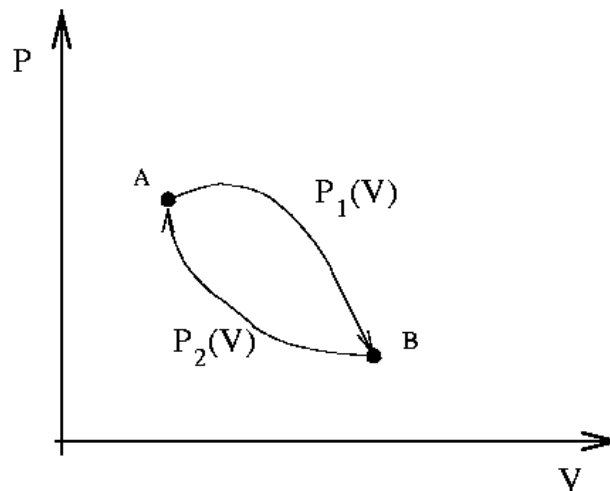


Abbildung 13.3.1: Ein Kreisprozess zwischen den Zuständen A und B. Der Weg von A nach B wird durch die Funktion  $P_1(V)$  parametrisiert, der Weg von B nach A durch  $P_2(V)$ .

### 13.3 Kreisprozesse

Da Arbeit und Wärme wegabhängig sind, können sie in zyklischen Prozessen ineinander umgewandelt werden. Solche Prozesse sind die Grundlage von Wärmekraftmaschinen wie der Dampfmaschine, dem Otto-Motor oder Wärmepumpen.

Wir betrachten zwei Zustände A und B mit  $V_A < V_B$ , die durch zwei Wege im Zustandsraum verbunden sind (siehe Abb. 13.3.1). Diese Wege seien durch die Funktionen  $P_1(V)$  bzw.  $P_2(V)$  parametrisiert. Dann gilt:

$$W_{AB}^{(1)} = - \int_{V_A}^{V_B} P_1(V) dV, \quad W_{BA}^{(2)} = - \int_{V_B}^{V_A} P_2(V) dV = \int_{V_A}^{V_B} P_2(V) dV. \quad (13.3.1)$$

Damit ist die Arbeit, die bei einem Umlauf  $A \rightarrow B \rightarrow A$  geleistet wird:

$$- \oint P dV = W_{AB}^{(1)} + W_{BA}^{(2)}, \quad (13.3.2)$$

was der von den Wegen eingeschlossenen Fläche im  $P$ - $V$ -Diagramm entspricht. Ist  $\oint P dV > 0$ , so wird bei dem Prozess Wärme in Arbeit umgewandelt.

#### 13.3.1 Carnot'scher Kreisprozess

Im Folgenden betrachten wir einen Kreisprozess, der ausschließlich aus reversiblen Teilschritten besteht. Dieser **Carnot'sche Kreisprozess** besteht aus vier Schritten:

- $A \rightarrow B$ : isotherme Expansion bei der Temperatur  $T_1$ . In diesem Schritt wird dem System die Wärmemenge  $Q_1$  zugeführt.

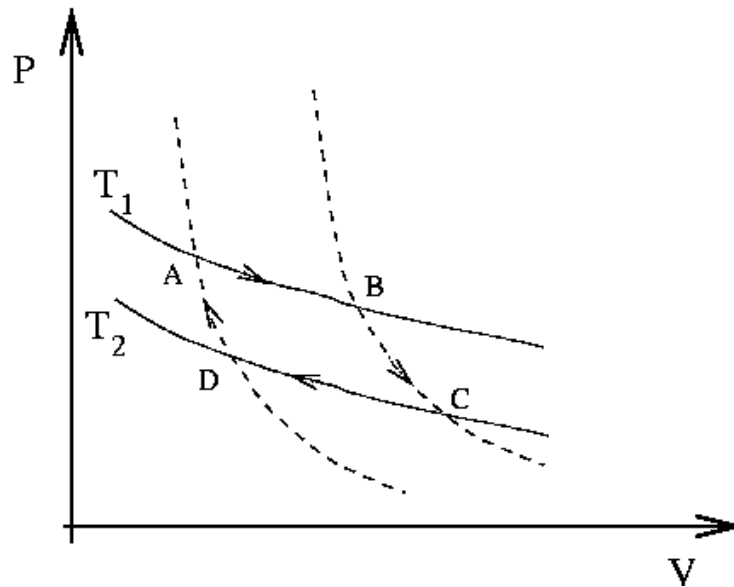


Abbildung 13.3.2: Carnot'scher Kreisprozess im  $P - V$ -Diagramm. Dargestellt sind die Isothermen zu den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  (durchgezogene Linien) und die Adiabaten (gestrichelte Linien).

- $B \rightarrow C$ : adiabatische Expansion. Hierbei kühlt sich das System auf die Temperatur  $T_2$  ab.
- $C \rightarrow D$ : isotherme Kompression bei der Temperatur  $T_2$ . Hierbei wird die Wärmemenge  $Q_2$  an das Reservoir abgegeben<sup>3</sup>.
- $D \rightarrow A$ : adiabatische Kompression: Das System erwärmt sich dabei auf die Temperatur  $T_1$ .

Die Energiebilanz dieses Prozesses ist in Abb. 13.3.3 veranschaulicht. Er entnimmt dem wärmeren Reservoir mit der Temperatur  $T_1$  die Wärmemenge  $Q_1$  und gibt die Wärmemenge  $Q_2$  an das kältere Reservoir mit der Temperatur  $T_2$  ab. Nach einem Umlauf ist das System wieder im Ausgangszustand, d.h. die innere Energie hat sich (als Zustandsgröße!) nicht geändert. Die Differenz der ausgetauschten Wärmemengen  $W = Q_1 - Q_2$  steht dann als geleistete Arbeit zur Verfügung<sup>4</sup>.

Wir wollen nun den Carnot-Prozess für den Fall eines idealen Gases quantitativ analysieren. Entlang der beiden Isothermen gilt wegen der thermischen Zustandsgleichung (12.1.2):

$$P_i(V) = \frac{Nk_B T_i}{V} \quad (i = 1, 2), \quad (13.3.3)$$

<sup>3</sup>Entgegen der sonstigen Konvention wird hier  $Q_2$  positiv gezählt, obwohl es sich um eine abgegebene Wärmemenge handelt.

<sup>4</sup>Carnot liess sich von seinen Arbeiten an Wasserkraftwerken inspirieren: Die Wärme "fällt" vom wärmeren zum kälteren Reservoir und wird dabei teilweise in Arbeit umgewandelt.

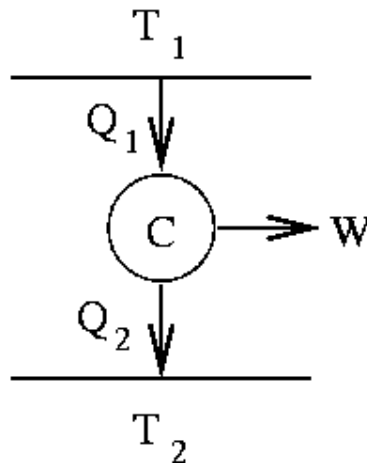


Abbildung 13.3.3: Der Carnot-Prozess entnimmt dem wärmen Reservoir mit der Temperatur  $T_1$  die Wärmemenge  $Q_1$  und gibt die Wärmemenge  $Q_2$  an das kältere Reservoir mit der Temperatur  $T_2$  ab. Die Differenz  $W = Q_1 - Q_2$  steht dabei als Arbeit zur Verfügung.

woraus für die aus dem Reservoir der Temperatur  $T_1$  aufgenommene Wärmemenge  $Q_1$  gilt:

$$Q_1 = \int_{V_A}^{V_B} P_1(V) dV = Nk_B T_1 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = Nk_B T_1 \ln \frac{V_B}{V_A}. \quad (13.3.4)$$

Analog folgt für die an das Reservoir  $T_2$  abgegebene Wärmemenge:

$$Q_2 = - \int_{V_C}^{V_D} P_2(V) dV = Nk_B T_2 \ln \frac{V_C}{V_D}. \quad (13.3.5)$$

Da B und C auf der gleichen Adiabaten liegen, folgt mit (13.2.8)

$$P_1(V_B) V_B^\gamma = P_2(V_C) V_C^\gamma \quad (13.3.6)$$

und zusammen mit (13.3.3) somit

$$Nk_B T_1 V_B^{\gamma-1} = Nk_B T_2 (V_C) V_C^{\gamma-1}, \quad \text{d.h.} \quad T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1}. \quad (13.3.7)$$

Analog folgt, da auch A und D auf der gleichen Adiabaten liegen,

$$T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 (V_D) V_D^{\gamma-1}, \quad (13.3.8)$$

und somit

$$\frac{V_B}{V_C} = \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \frac{V_A}{V_D}. \quad (13.3.9)$$

Setzt man dies in die Ausdrücke für  $Q_1$  und  $Q_2$  ein, so erhält man

$$\boxed{\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}}. \quad (13.3.10)$$

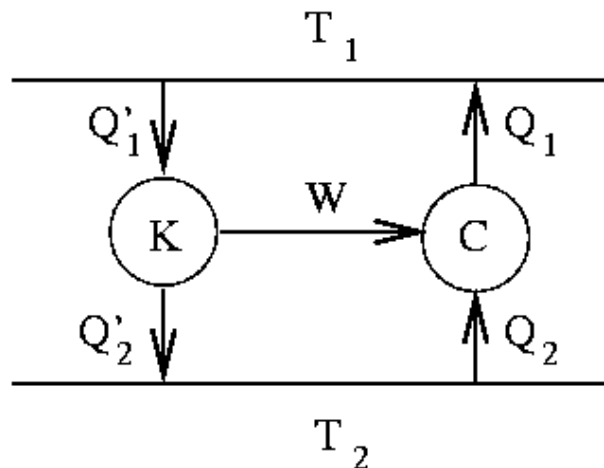


Abbildung 13.3.4: Der Carnot-Prozess ist optimal. Gäbe es einen Kreisprozess K mit höherem Wirkungsgrad, so könnte man diesen mit einem als Wärmepumpe arbeitenden Carnot-Prozess C koppeln. Dies würde aber zu einem Widerspruch zum 2. Hauptsatz führen.

Diese Beziehung kann z.B. zur Definition der absoluten Temperatur benutzt werden.

Man definiert den **Wirkungsgrad** eines Kreisprozesses als den Bruchteil der zugeführten Wärmemenge  $Q_1$ , der in Arbeit  $W$  umgewandelt wird:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (13.3.11)$$

Für den Carnot-Prozess ergibt sich dann der Wirkungsgrad

$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (13.3.12)$$

Da alle Teilprozesse reversibel sind, kann der Carnot-Prozess auch im umgekehrten Umlaufsinn ( $A \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$ ) betrieben werden. In diesem Fall handelt es sich um eine **Wärmepumpe**, die Wärme unter Aufwendung von Arbeit vom kälteren zum wärmeren Reservoir transportiert.

Ein Grund für die fundamentale Bedeutung des Carnot-Prozesses ist die Tatsache, dass er *optimal* ist, d.h. jeder andere Kreisprozess K (der zwischen den gleichen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  arbeitet) hat einen kleineren Wirkungsgrad  $\eta \leq \eta_C$ . Dies sieht man, wenn man den Kreisprozess K mit einem als Wärmepumpe arbeitenden Carnot-Prozess in Serie schaltet (Abb. 13.3.4).

Der Prozess K leistet die Arbeit  $W = Q'_1 - Q'_2$ , mit der die Carnot-Wärmepumpe angetrieben wird. Wäre nun

$$1 - \frac{Q'_2}{Q'_1} = \eta > \eta_C = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \quad (13.3.13)$$



so wäre wegen  $W = Q'_1 - Q'_2 = Q_1 - Q_2$  auch

$$\frac{W}{Q'_1} > \frac{W}{Q_1}, \quad (13.3.14)$$

und somit

$$Q_1 > Q'_1 \quad Q_2 > Q'_2, \quad (13.3.15)$$

wobei wir  $Q'_2 = Q'_1 - W$  und  $Q_2 = Q_1 - W$  verwendet haben. Der kombinierte Prozess C+K entzieht daher dem kälteren Bad die Wärme  $Q_2 - Q'_2 = Q_1 - Q'_1$ , die dem wärmeren Bad ohne äußeren Arbeitsaufwand zugeführt wird. Dies ist ein Widerspruch zur Erfahrung, die im 2. Hauptsatz der Wärmelehre zusammengefasst wird<sup>5</sup>.

### 13.3.2 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Diese Erfahrungstatsache wurde von R. Clausius im **2. Hauptsatz der Thermodynamik** folgendermaßen zusammengefasst:

Es ist nicht möglich, durch einen Kreisprozess Wärme von einem kälteren auf einen wärmeren Körper zu übertragen, ohne weitere Veränderungen der Welt zu verursachen.

Da der Carnot-Prozess optimal ist, kann es einen Arbeit leistenden Kreisprozess ohne Temperaturdifferenz nicht geben:

$$T_1 = T_2 \implies \eta \leq \eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 0. \quad (13.3.16)$$

Ein **Perpetuum mobile 2. Art** ist eine Maschine, die zyklisch Arbeit leistet und dabei lediglich *einem* Reservoir Wärme entzieht. Dies erlaubt eine alternative Formulierung des 2. Hauptsatzes:

Es ist unmöglich, ein Perpetuum mobile 2. Art zu konstruieren.

Der Carnot-Prozess hat eine weitere wichtige Eigenschaft: Er ist **universell**, d.h. jeder andere *reversible* Kreisprozess hat den gleichen Wirkungsgrad  $\eta_C$ . Wir hatten schon gesehen, dass  $\eta \leq \eta_C$  sein muss. Wäre  $\eta < \eta_C$ , so könnte man den Prozess rückwärts laufen lassen (da er reversibel ist!) und ihn mit dem Carnot-Prozess in Serie schalten. Dabei würde man wieder einen Widerspruch zum 2. Hauptsatz finden.

Die praktische Bedeutung des Carnot-Wirkungsgrades  $\eta_C$  ist eher gering, da er auf einer quasi-statischen Prozessführung basiert. Daher ist die Leistung eines Carnot-Prozesses

$$\text{Leistung} = \frac{\text{Arbeit}}{\text{Zeit}} = 0. \quad (13.3.17)$$

<sup>5</sup>Es sind also nicht alle Prozesse, die der 1. Hauptsatz erlaubt, auch möglich!

Für die Praxis relevanter ist der Wirkungsgrad  $\eta^*$  eines Carnot-Prozesses, der mit endlicher Geschwindigkeit bei *maximaler* Leistung durchlaufen wird (Curzon und Ahlborn, 1975):

$$\eta^* = 1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} < \eta_C. \quad (13.3.18)$$

Allgemeiner gilt die Ungleichung

$$\frac{1}{2}\eta_C \leq \eta^* \leq \frac{\eta_C}{2 - \eta_C}, \quad (13.3.19)$$

die man für viele Kraftwerke getestet hat.

## 13.4 Entropie

Es gibt noch eine Reihe unbeantworteter Fragen:

1. Beschreibung von Wärmeaustausch durch eine Zustandsgröße: Was ändert sich am Zustand (neben der Energie), wenn ihm Wärme zugeführt wird?
2. Reversibilität/Irreversibilität: Welche Zustände eines abgeschlossenen Systems lassen sich durch reversible Prozesse verbinden?
3. Extremalprinzip für die Gleichgewichtsbedingungen beim thermischen oder mechanischen Kontakt?

Diese Fragen lassen sich durch Einführung der **Entropie**  $S$  als neuer extensiver Zustandsgröße beantworten<sup>6</sup>.

Wir definieren zunächst die Entropiedifferenz zweier Zustände A und B durch

$$S(B) - S(A) := \int_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T}, \quad (13.4.1)$$

wobei das Integral über einen reversiblen Weg von A nach B zu bilden ist. Damit  $S$  eine Zustandsgröße ist, muss das Integral wegunabhängig sein:

$$\int_{A \rightarrow B}^{(1)} \frac{\delta Q}{T} = \int_{A \rightarrow B}^{(2)} \frac{\delta Q}{T}, \quad (13.4.2)$$

wobei der Index (1) bzw. (2) zwei verschiedene Wege von A nach B kennzeichnet. Diese Forderung ist äquivalent zur Aussage

$$\oint_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (13.4.3)$$

<sup>6</sup>Die Bezeichnung *Entropie* wurde 1865 von Clausius eingeführt. Sie leitet sich vom griechischen Wort für *Umwandlung* ab.

d.h. das Kreisintegral über jeden geschlossenen *reversiblen* Weg muss verschwinden<sup>7</sup>. Für den Carnot-Prozess ist dies erfüllt, denn

$$\oint_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0, \quad (13.4.4)$$

wobei  $Q_1$  und  $Q_2$  die Wärmemengen bezeichnet, die auf den Isothermen  $T_1$  bzw.  $T_2$  zu- bzw. abgeführt werden. Nun kann man jeden beliebigen Kreisprozess beliebig genau durch Carnot-Prozesse approximieren, indem man z.B. ein feinmaschiges Netz von Isothermen und Adiabaten benutzt. Somit gilt (13.4.3) für alle reversiblen Prozesse und die durch (13.4.1) definierte Entropie ist eine wohldefinierte (Zustands-)Größe.

Bisher haben wir Entropiedifferenzen definiert. Zur Festlegung des absoluten Wertes von  $S$  nehmen wir den absoluten Nullpunkt ( $T = 0$ ) als Referenzpunkt. Dort gilt nach dem **3. Hauptsatz der Thermodynamik** nach Nernst und Planck:

$$\boxed{S|_{T=0} = 0,} \quad (13.4.5)$$

d.h. für  $T = 0$  verschwindet die Entropie identisch<sup>8</sup>. Damit ist die erste der eingangs gestellten Fragen nach Zustandsgrößen zur Beschreibung von Wärmeaustausch beantwortet, denn aus (13.4.1) folgt

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{für reversible Prozesse.}} \quad (13.4.6)$$

Mathematisch können wir dies auch so interpretieren:  $\frac{1}{T}$  ist ein integrierender Faktor von  $\delta Q$  (analog zu  $\delta W = -PdV$ ).

Mit dem Entropiebegriff können wir Adiabaten wegen (13.4.6) auch als Linien konstanter Entropie interpretieren. Der Carnot-Prozess wird daher in einem  $S - T$ -Diagramm besonders einfach, da er nur durch gerade Linien beschrieben wird.

### 13.4.1 Irreversible Prozesse

Wie ändert sich die Entropie bei irreversiblen Prozessen?

Als Beispiel betrachten wir das adiabatische Rühren (Kap. 13.2). Hierdurch gelangt das System in einem irreversiblen Prozess vom Ausgangszustand A in den Zustand C (Abb. 13.4.1). Die Temperatur erhöht sich dabei von  $T_1$  auf  $T_2$ . Alternativ kann man aber auch über reversible Prozesse von A nach C gelangen. Dazu beginnen wir mit einer adiabatischen Kompression von A nach B, wobei kein Wärmeaustausch stattfindet ( $\delta Q = 0$ ). Damit ändert sich auch Entropie nicht, denn  $dS = \frac{\delta Q}{T} = 0$ . Allerdings erwärmt sich das System von  $T_1$  auf  $T_2$ . Anschliessend wird das System isotherm von B nach C expandiert. Dabei wird die Wärmemenge  $Q_{BC}$  bei konstanter Temperatur  $T_2$  zugeführt. Die beiden Teilprozesse sind reversibel, wir können daher (13.4.6) für die Berechnung der Entropieänderung verwenden. Da die Entropie eine Zustandsgröße und daher wegunabhängig ist, ist dies auch die Entropieänderung beim irreversiblen adiabatischen Rühren.

<sup>7</sup>Dies ist analog zur Wirbelfreiheit von konservativen Kraftfeldern!

<sup>8</sup>Wir werden später in Kap. 14.3.4 sehen, dass der 3. Hauptsatz durchaus verletzt sein kann.

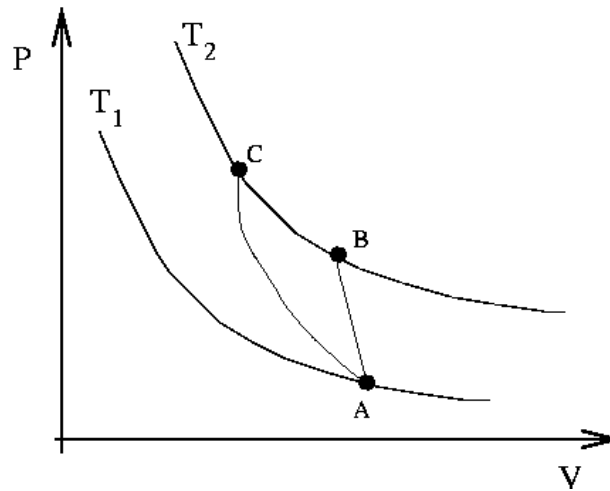


Abbildung 13.4.1: Durch adiabatisches Rühren gelangt man über einen irreversiblen Prozess von A nach C. Dieser Prozess kann durch zwei reversible Teilprozesse (adiabatische Kompression von A nach B und isotherme Kompression von B nach C) ersetzt werden.

Die Entropieänderung ergibt sich aus

$$\begin{aligned} S(C) - S(A) &= [S(C) - S(B)] + [S(B) - S(A)] = S(C) - S(B) \\ &= \int_B^C \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_2} \int_B^C \delta Q = \frac{Q_{BC}}{T_2} > 0. \end{aligned} \quad (13.4.7)$$

Dabei haben wir im ersten Schritt benutzt, dass die Entropie eine Zustandsgröße ist, im zweiten die Tatsache, dass sich die Entropie bei der adiabatischen Kompression nicht ändert und schließlich, dass der Prozess von B nach C bei konstanter Temperatur  $T_2$  abläuft.

Insgesamt findet man also, dass die Entropie beim adiabatischen Rühren ( $A \rightarrow C$ ) anwächst, obwohl keine Wärme zugeführt wird. Allgemein gilt:

$$\boxed{dS > \frac{\delta Q}{T} \quad \text{für irreversible Prozesse.}} \quad (13.4.8)$$

Damit können wir eine neue Formulierung des 2. Hauptsatzes angeben:

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems kann nur zunehmen:  $dS \geq 0$ .

Dies gilt, da für ein abgeschlossenes System  $\delta Q = 0$  ist und somit  $dS \geq \frac{\delta Q}{T} = 0$ . Betrachten wir das Universum als abgeschlossenes System, so kann man auch sagen:

Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu!

Wir kommen nun zur Beantwortung der zweiten Frage ("Welche Zustände eines abgeschlossenen Systems lassen sich durch reversible Prozesse verbinden?"). Dazu betrachten wir zwei Zustände A und B eines abgeschlossenen Systems. Diese lassen sich durch einen *reversiblen* Prozess verbinden, falls  $S(A) = S(B)$ . Ist  $S(A) > S(B)$ , so existiert ein irreversibler Prozess von B nach A, aber nicht von A nach B. Man kann daher auch sagen, dass die Entropie eine Ordnungsrelation im Zustandsraum induziert.

Zur Frage 3 können wir sagen, dass die Entropie im Gleichgewicht maximal sein muss, da sie in abgeschlossenen Systemen nur zunehmen kann. Darauf werden wir in Kap. 13.6 noch genauer eingehen.

Abschliessend wollen wir noch begründen, warum Wärme spontan stets vom wärmeren zum kälteren System fließt. Dazu betrachten wir zwei Systeme mit Temperatur  $T_1$  bzw.  $T_2$ , die wir in thermischen Kontakt bringen. Wenn System 1 and System 2 die Wärmemenge  $\delta Q$  abgibt, so ändert sich die Entropie:

$$dS = dS_1 + dS_2 = -\frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2} = \delta Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (13.4.9)$$

Da das Gesamtsystem abgeschlossen ist, muss  $dS \geq 0$  sein. Daher ist

$$\begin{aligned} \delta Q > 0 & \quad \text{wenn } T_1 > T_2, \\ \delta Q < 0 & \quad \text{wenn } T_1 < T_2. \end{aligned} \quad (13.4.10)$$

## 13.5 Gibbs'sche Fundamentalform

Wenn wir die Beziehung (13.4.6) mit dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik kombinieren, so erhalten wir

$$dS = \frac{1}{T} (dE - \delta W) = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV. \quad (13.5.1)$$

Hieraus können wir ablesen, dass die Entropie eine Funktion der extensiven Zustandsvariablen ist:  $S = S(E, V, N)$ . Allgemein gilt daher für das Differential von  $S$ :

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} dE + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} dN \quad (13.5.2)$$

wobei die Indizes an den partiellen Ableitungen hervorheben, welche Variablen konstant gehalten werden. Durch Vergleich mit (13.5.1) lesen wir nun ab:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{P}{T}. \quad (13.5.3)$$

Die Teilchenzahl  $N$  haben wir bisher immer konstant gehalten ( $dN = 0$ ), was nicht in allen Situationen der Fall ist. Wir definieren daher

$$\left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} =: -\frac{\mu}{T} \quad (13.5.4)$$

und bezeichnen  $\mu$  als das **chemische Potential**. Damit folgt für das Differential der Entropie

$$dS = \frac{1}{T} (dE - \delta Q) = \frac{1}{T} (dE + PdV + \mu dN) \quad (13.5.5)$$

und hieraus die **Gibbs'sche Fundamentalform**

$$\boxed{dE = TdS - PdV + \mu dN.} \quad (13.5.6)$$

Die innere Energie  $E$  kann also als Funktion von  $S, V, N$  aufgefasst werden.  $S(E, V, N)$  kann nach  $E$  aufgelöst werden, falls  $\frac{\partial S}{\partial E} > 0$  ist, d.h. für positive absolute Temperaturen<sup>9</sup>  $T > 0$ .

Die Fundamentalform stellt die verschiedenen Beiträge zur inneren Energie dar: Wärme  $\delta Q = TdS$  und mechanische Arbeit  $\delta W = -PdV$ . Das chemische Potential  $\mu$  ist ein Maß für die Änderung der inneren Energie beim Hinzufügen von Teilchen (ohne Störung des Gleichgewichts!).

## 13.6 Entropie und Gleichgewicht

Nach dem 2. Hauptsatz nimmt die Entropie eines abgeschlossenen Systems zu. Dies geschieht so lange, bis alle irreversiblen Prozesse abgelaufen sind. Daher ist die Entropie im Gleichgewicht maximal! Wir können dies als **Extremalprinzip** formulieren:

Im Gleichgewicht nimmt die Entropie den mit allen vorhandenen Nebenbedingungen verträglichen maximalen Wert an.

Wie folgen hieraus die Gleichgewichtsbedingungen?

- **Thermischer Kontakt:** Wir betrachten zwei Subsysteme, die Energie austauschen können. Das Gesamtsystem ist aber abgeschlossen, d.h.  $E = E_1 + E_2$  ist konstant. Die Entropie ist additiv, daher gilt

$$S = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E_2, V_2, N_2) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E - E_1, V_2, N_2). \quad (13.6.1)$$

Wenn wir die Teilvolumina und Teilchenzahlen konstant halten ( $V_i, N_i$  konstant), dann gilt auf Grund des Extremalprinzips

$$0 = \frac{dS}{dE_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \quad (13.6.2)$$

also  $T_1 = T_2$ . Die bekannte Gleichgewichtsbedingung für Systeme in thermischen Kontakt folgt also aus dem Extremalprinzip für die Entropie.

<sup>9</sup>Es gibt aber auch negative absolute Temperaturen.

- **Volumenaustausch:** Die beiden Subsysteme seien nun durch eine bewegliche, aber wärmeundurchlässige Wand getrennt. Bei der Bewegung der Wand wird Arbeit geleistet. Daher tauschen die Subsysteme Volumen und Energie aus, unter den Nebenbedingungen  $V = V_1 + V_2$  und  $E = E_1 + E_2$  konstant. Da  $dE_i = -P_i dV_i$ , ist  $\frac{\partial E_i}{\partial V_i} = -p_i$  ( $i = 1, 2$ ). Die Gesamtentropie

$$S = S_1(E_1(V_1), V_1, N_1) + S_2(E - E_1(V_1), V - V_1, N_2) = S_1(E_1, V_1, N_1) + S_2(E - E_1, V_2, N_2). \quad (13.6.3)$$

hängt daher (für  $N_i$  konstant) nur von  $V_1$  ab. Die Extremalbedingung liefert daher

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{dS}{dV_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \frac{\partial E_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \frac{\partial E_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \\ &= \frac{1}{T_1}(-P_1) + \frac{P_1}{T_1} - \frac{1}{T_2}(-P_1) - \frac{P_2}{T_2} = \frac{1}{T_2}(P_1 - P_2), \end{aligned} \quad (13.6.4)$$

also die bekannte Bedingung  $P_1 = P_2$ .

Bisher haben wir nur ausgenutzt, dass alle Ableitungen von  $S$  verschwinden, d.h. das  $S$  ein Extremum annimmt. Wir wissen aber mehr, nämlich dass das Extremum ein Maximum ist. Daher sind die zweiten Ableitungen negativ<sup>10</sup>. Hieraus lassen sich weitere Informationen gewinnen:

$$\begin{aligned} 0 &> \frac{d^2 S}{dE_1^2} = \frac{d}{dE_1} \left( \frac{\partial S_1}{\partial E_1}(E_1, V_1, N_1) - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}(E - E_1, V_2, N_2) \right) \\ &= \frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2}. \end{aligned} \quad (13.6.5)$$

Die zweiten Ableitungen können wir mit bekannten Größen in Zusammenhang bringen:

$$\begin{aligned} 0 &> \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{1}{T(E, V, N)} \right) = -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial E} \right)_{V, N} \\ &= -\frac{1}{T^2} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N}^{-1} = -\frac{1}{T^2 C_V}, \end{aligned} \quad (13.6.6)$$

wobei wir die **Wärmekapazität** (bei konstantem Volumen)  $C_V$  eingeführt haben<sup>11</sup>. Sie ist ein Beispiel für eine **Responsegröße**.

Aus der Bedingung, dass die Entropie im Gleichgewicht maximal ist, folgt daher die Positivität der spezifischen Wärme,

$$C_V > 0. \quad (13.6.7)$$

Dies kann man sich auch anschaulich klar machen. Bringen wir zwei Systeme mit den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2 < T_1$  in thermischen Kontakt, so fließt nach dem 2. Hauptsatz Wärme von System 1 nach System 2. Ist  $C_V > 0$  so kühlt sich System 1 dabei ab (wegen  $\delta Q = C_V dT$ )

<sup>10</sup>Genauer gesagt, sind die Eigenwerte der Hesse-Matrix negativ.

<sup>11</sup>Die Wärmekapazität lässt sich durch  $\delta Q = C_V dT$  ausdrücken und wird in den Übungen genauer betrachtet.

und System 2 erwärmt sich. Die Temperaturdifferenz wird daher ausgeglichen und die Teilsysteme streben eine gemeinsame Temperatur  $T'_1 = T'_2$ . Wäre dagegen  $C_V < 0$ , dann nähme die Temperaturdifferenz immer weiter zu und das System würde nie einen Gleichgewichtszustand erreichen.

Die Stabilität von Gleichgewichtszuständen lässt sich mit dem **Prinzip von Le Chatelier** ausdrücken:

Durch eine Auslenkung aus dem thermischen Gleichgewicht verursachte spontane Prozesse laufen so ab, dass das Gleichgewicht wieder hergestellt wird.

Eine weitere Responsegröße ist die **isotherme Kompressibilität**

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T > 0. \quad (13.6.8)$$

Anschaulich sieht man die Positivität von  $\kappa_T$  ähnlich ein, wie die Positivität der spezifischen Wärme: wird ein System komprimiert, so steigt der Druck (falls  $\kappa_T > 0$ ). Die Wand wird daher in die Gleichgewichtslage zurückgeschoben. Wäre  $\kappa_T < 0$ , so würde das System kollabieren.

## 13.7 3. Hauptsatz der Thermodynamik

Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik besagt (siehe Kap. 13.4), dass die Entropie am absoluten Nullpunkt verschwindet:

$$S|_{T=0} = 0. \quad (13.7.1)$$

Dies hat eine Reihe von Konsequenzen:

- Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes: Ein System kann nicht in endlich vielen Schritten bis auf  $T = 0$  abgekühlt werden.

Als Beispiel betrachten wir isotherme und adiabatische Prozesse für ein Gas, wobei ja nun wissen, dass wir eine Adiabate auch Linie konstanter Entropie auffassen können. Wird das Gas durch adiabatische Expansion gekühlt, so kann  $T = 0$  nicht erreicht werden, da nach dem 3. Hauptsatz die Isotherme  $T = 0$  mit der Adiabaten  $S = 0$  zusammenfällt. Da sich Adiabaten nicht kreuzen, gibt es keine andere Adiabate, die die Isotherme  $T = 0$  kreuzt und diese mit einer Isothermen positiver Energie verbindet.

- Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen: Wir betrachten den Prozess in Abb. 13.7.1, der die Zustände A und B reversibel verbindet, wobei A und B gleiches Volumen haben. Nach dem 3. Hauptsatz ist  $S(B) = 0$  und daher nach (13.4.1)

$$S(A) := \int_{B \rightarrow A} \frac{\delta Q}{T} = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT, \quad (13.7.2)$$

da bei konstantem Volumen  $\delta Q = C_V dT$  gilt. Damit das Integral endlich bleibt, muss

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0 \quad (13.7.3)$$



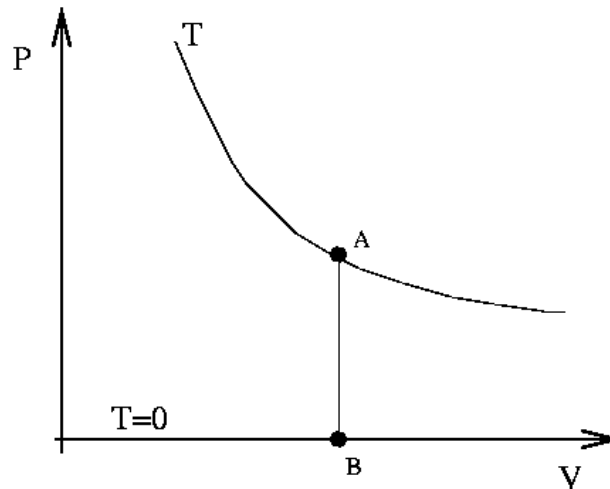


Abbildung 13.7.1: Zur Herleitung des Tieftemperaturverhaltens der spezifischen Wärme betrachten wir den reversiblen Prozess  $A \rightarrow B$ .

sein, da sonst das Integral divergiert. Wenn wir uns die bekannten Ergebnisse für das klassische ideale Gas anschauen dann sehen wir, dass diese allgemeine Bedingung dort nicht erfüllt ist. Dies ist ein Hinweis darauf, dass für sehr tiefe Temperaturen ( $T \rightarrow 0$ ) quantenmechanische Effekte wichtig werden.

## 13.8 Zusammenfassung der Thermodynamik

Wir wollen nun die wesentlichen bisherigen Ergebnisse der Thermodynamik zusammenfassen. Tatsächlich haben wir gesehen, dass sich diese in den Eigenschaften der Entropie widerspiegeln.

- Die Entropie ist extensiv und hängt selbst von den anderen extensiven Zustandsgrößen ab. Genauer kann man sagen, dass die Entropie eine **homogene Funktion** vom Grade 1 ist, d.h.

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N) \quad (13.8.1)$$

für beliebige reelle Zahlen  $\lambda$ .

- Gleichgewichtszustände maximieren die Entropie  $S$ .
- Die intensiven Zustandsgrößen sind partielle Ableitungen von  $S$ :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{P}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}. \quad (13.8.2)$$

- Die zweiten Ableitungen von  $S$  definieren thermodynamische Responsegrößen:

$$\text{Wärmekapazität:} \quad \left( \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_V = -\frac{1}{T^2 C_V}, \quad (13.8.3)$$

$$\text{isotherme Kompressibilität:} \quad \left( \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_T = -\frac{1}{TV\kappa_T}. \quad (13.8.4)$$

- Die Stabilität der thermodynamischen Gleichgewichtszustände erfordert, dass die Hesse-Matrix  $\left( \frac{\partial^2 S}{\partial X \partial Y} \right)_{X,Y}$  nur negative Eigenwerte hat. Hierbei stehen  $X$  und  $Y$  für die Zustandsgrößen  $E, V, N$ , d.h. die Hesse-Matrix ist eine  $3 \times 3$ -Matrix. Eine Konsequenz aus dieser Bedingung ist

$$C_V > 0, \quad \kappa_T > 0. \quad (13.8.5)$$

- Die Entropie verschwindet bei  $T = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1} = 0$  (3. Hauptsatz).



# Kapitel 14

## Die Boltzmann'sche Entropie

### 14.1 Mikro- und Makrozustände

Bisher haben wir die thermodynamischen Eigenschaften von Systemen durch wenige makroskopische Freiheitsgrade beschrieben. Wie sieht aber der Zusammenhang mit den mikroskopischen Freiheitsgraden aus? Dazu definieren wir zunächst:

- **Mikrozustand (MiZ):** Konfiguration der mikroskopischen Freiheitsgrade.
- **Makrozustand (MaZ):** Konfiguration der makroskopischen Freiheitsgrade.

Im allgemeinen sind sehr viele Mikrozustände mit einem gegebenen Makrozustand verträglich. In der Sprache der Quantenmechanik liegt also eine hohe Entartung vor. Wir können auch sagen, dass unser Unwissen über den MiZ groß ist, wenn wir nur den MaZ kennen. Es gibt z.B. sehr viele Möglichkeiten, die Positionen  $\{\underline{r}_i\}$  von  $N$  klassischen Teilchen auf ein Volumen  $V$  zu verteilen oder die Gesamtenergie  $E$  auf die kinetische und potentielle Energie.

Wir wollen nun diese Entartung quantifizieren. Dazu führen wir die **mikrokanonische Zustandssumme**

$$\Omega(E, V, N) = \text{Zahl der Mikrozustände von } N \text{ Teilchen im Volumen } V \text{ mit Gesamtenergie } E \quad (14.1.1)$$

ein. Diese Bezeichnung wird durch die alternative Darstellung

$$\Omega(E, V, N) = \sum_{\text{MiZ mit } (E, V, N)} 1 \quad (14.1.2)$$

nahegelegt. Hierbei ist die Summe über alle MiZ zu bilden, die mit den vorgegebenen makroskopischen Freiheitsgraden  $(E, V, N)$  verträglich sind. Dabei tragen alle diese Zustände mit dem gleichen Gewicht zur Summe bei.

Mit Hilfe der mikrokanonischen Zustandssumme können wir nun die **Boltzmann'sche Entropie**

$$\boxed{S(E, V, N) := k_B \ln \Omega(E, V, N)} \quad (14.1.3)$$

definieren. Es drängen sich nun zwei Fragen auf:

- Wie zählt man Mikrozustände? Die Beantwortung dieser Frage ist notwendig, um  $\Omega$  überhaupt berechnen zu können.
- Warum ist die Definition (14.1.3) sinnvoll? Wie hängt die Boltzmann'sche Entropie mit der thermodynamischen Entropie zusammen?

Wir geben zunächst eine vorläufige Antwort auf die zweite Frage. Dazu betrachten wir ein ideales Gas aus  $N$  Teilchen, die sich in einem Volumen  $V$  befinden. Wir müssen nun die Möglichkeiten abzählen, die  $N$  Teilchen in  $V$  zu platzieren. Dazu unterteilen wir  $V$  in  $M$  Zellen mit identischem Volumen  $V_0 = \frac{V}{M}$ . Ein MiZ sei dann durch die Verteilung der Teilchen auf diese Zellen festgelegt. Jedes Teilchen kann sich daher in  $M = \frac{V}{V_0}$  verschiedenen MiZ befinden. Somit hat das Gesamtsystem  $M^N = \left(\frac{V}{V_0}\right)^N$  Mikrozustände, d.h.

$$\Omega = \left(\frac{V}{V_0}\right)^N. \quad (14.1.4)$$

Für die Boltzmann'sche Entropie ergibt sich daher

$$S(E, V, N) = Nk_B \ln \frac{V}{V_0} + f(E, N), \quad (14.1.5)$$

wobei  $f(E, N)$  eine unbekannte Funktion bezeichnet, die aber nicht mehr vom Volumen  $V$  abhängt. Tatsächlich erhalten wir aus (14.1.5)

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{Nk_B}{V} \quad (14.1.6)$$

und somit die ideale Gasgleichung  $PV = Nk_B T$ .

Um die Verbindung zur thermodynamischen Definition der Entropie herzustellen, betrachten wir eine isotherme Expansion des idealen Gases um  $dV$ . Dabei ändert sich nach (13.1.5) die innere Energie des idealen Gases nicht<sup>1</sup>. Nach dem 1. Hauptsatz ist  $dE = \delta Q - PdV$ , d.h. da sich die innere Energie nicht ändert  $\Delta Q = PdV$ . Somit erhalten wir für die Entropieänderung bei der isothermen Expansion eines idealen Gases

$$\begin{aligned} dS &= S(V + dV) - S(V) = Nk_B \left( \ln \frac{V + dV}{V_0} - \ln \frac{V}{V_0} \right) = Nk_B \ln \frac{V + dV}{V} \\ &= Nk_B \ln \left( 1 + \frac{dV}{V} \right) = \frac{Nk_B}{V} dV = \frac{PdV}{V} = \frac{\delta Q}{T}, \end{aligned} \quad (14.1.7)$$

d.h. Gleichung (13.4.6).

---

<sup>1</sup>Dies ist im Übrigen eine Rechtfertigung dafür, dass wir bisher nur die Orte, nicht die Impulse der Teilchen betrachtet haben.

## 14.2 Die Entropie des klassischen idealen Gases

Wir wollen nun die Boltzmann-Entropie des klassischen idealen Gases bestimmen. Dazu zählen wir die MiZ mit quantenmechanischen Überlegungen ab, was auf Grund der Diskretheit der quantenmechanischen Zustände deutlich leichter ist. Wir werden allerdings die Symmetrie der Wellenfunktion, also den Unterschied zwischen Bosonen und Fermionen, vernachlässigen. Außerdem nehmen wir an, dass die Energien und die Temperaturen groß sind. Das ist keine wirkliche Einschränkung, da Stoffe ja i.a. nur bei hohen Temperaturen als Gase vorliegen.

Wir betrachten nun  $N$  unabhängige Teilchen der Masse  $m$  in einem Kubus  $V = L^3$ . Die Gesamtenergie ist dann durch

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} = \sum_{i=1}^N \frac{(\hbar k_i)^2}{2m} \quad (14.2.1)$$

gegeben, wobei wir den quantenmechanischen Zusammenhang  $p = \hbar k$  zwischen Impuls und Wellenzahl benutzt haben. Die Wellenfunktion muss an den Wänden ( $x, y, z = 0, L$ ) des Kubus verschwinden. Dies liefert die Quantisierung

$$k_j^{(\alpha)} L = n_j^{(\alpha)} \pi \quad (\alpha = x, y, z) \quad (14.2.2)$$

der Wellenzahlen. Die Mikrozustände lassen sich daher durch  $\underline{n} = (n_1, n_2, \dots, n_N)$  charakterisieren, wobei  $\underline{n}_j = (n_j^{(x)}, n_j^{(y)}, n_j^{(z)})$  ist. Die Energie lässt sich dann folgendermaßen ausdrücken:

$$E(\underline{n}) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \sum_{i=1}^N \left( (n_j^{(x)})^2, (n_j^{(y)})^2, (n_j^{(z)})^2 \right). \quad (14.2.3)$$

Wir führen nun die **Zustands-Zählfunktion**

$$\phi(E, V, N) := \text{Zahl der MiZ mit Energie } E(\underline{n}) \leq E \quad (14.2.4)$$

ein. Dabei ist die Energie  $E(\underline{n})$  kleiner als ein vorgegebener Wert  $E$ , wenn

$$\sum_{i=1}^N \left( (n_j^{(x)})^2, (n_j^{(y)})^2, (n_j^{(z)})^2 \right) \leq n_{\max}^2 := \frac{2mL^2 E}{\hbar^2 \pi^2}. \quad (14.2.5)$$

Da wir angenommen haben, dass  $E$  groß ist, ist  $n_{\max} \gg 1$  und wir können die  $n_j^{(\alpha)}$  als kontinuierliche Variablen betrachten. Dann definiert (14.2.5) das Innere einer Kugel vom Radius  $n_{\max}$  im  $3N$ -dimensionalen Raum. Da alle  $n_j^{(\alpha)} \geq 0$  sein müssen, umfasst  $\phi$  nur das Volumen eines von  $2^{3N}$  Orthanten dieser  $3N$ -dimensionalen Hyperkugel:

$$\phi(E, V, N) = \frac{1}{2^{3N}} v_{3N}(n_{\max})^{3N}. \quad (14.2.6)$$

Hierbei ist  $v_d$  das Volumen der  $d$ -dimensionalen Einheitskugel:

$$v_d = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(1 + \frac{d}{2})} \quad (14.2.7)$$

mit der Gamma-Funktion

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt. \quad (14.2.8)$$

Sie kann als Verallgemeinerung der Fakultät aufgefasst werden, denn sie erfüllt die Funktionalgleichung

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x). \quad (14.2.9)$$

Mit den speziellen Werten

$$\Gamma(1) = \Gamma(2) = 1, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \quad (14.2.10)$$

folgt

$$\Gamma(n+1) = n!. \quad (14.2.11)$$

Wir nehmen an, dass  $3N$  gerade ist. Dann erhalten wir

$$\phi(E, V, N) = \frac{\pi^{3N/2}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \left(\frac{mL^2E}{2\pi^2\hbar^2}\right)^{3N/2}. \quad (14.2.12)$$

Wir müssen nun noch berücksichtigen, dass die Teilchen ununterscheidbar sind, d.h. das es auf ihre Reihenfolge nicht ankommt. Um dies zu berücksichtigen, müssen wir durch die Anzahl der Permutationen teilen:

$$\phi \rightarrow \frac{\phi}{N!}. \quad (14.2.13)$$

Dieser Schritt ist notwendig, damit die Homogenitätsbedingung  $S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N)$  erfüllt ist. Dies war Gibbs schon vor Entwicklung der Quantenmechanik bekannt!

Um das Ergebnis zu vereinfachen, ersetzen wir die auftretenden Fakultäten mit Hilfe der **Stirling'schen Formel**

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N, \quad (14.2.14)$$

die für große  $N$  sehr gut erfüllt ist. Somit erhalten wir für die Zählfunktion

$$\phi(E, V, N) = \left(\frac{m}{3\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} e^{5/2} \left(\frac{V}{N}\right)^N \left(\frac{E}{N}\right)^{3N/2}. \quad (14.2.15)$$

Statt  $\phi$  sind wir aber an der Zahl  $\Omega$  der MiZ interessiert, die *exakt* die Energie  $E$ . Für endliche  $N$  gibt es aber u.U. keine MiZ, die  $E$  genau treffen. Wir betrachten daher eine dünne Energieschale  $E - \Delta E \leq E(\underline{n}) \leq E$ . Die Anzahl der Zustände in dieser Schale ergibt sich zu

$$\begin{aligned} \Omega(E, V, N; \Delta E) &= \phi(E, V, N) - \phi(E - \Delta E, V, N) = \phi(E, V, N) \left[ 1 - \left(1 - \frac{\Delta E}{E}\right)^{3N/2} \right] \\ &= \phi(E, V, N), \end{aligned} \quad (14.2.16)$$

wobei wir benutzt haben, dass  $\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^{3N/2} \approx 0$  für  $N \gg 1$ . In diesem Fall ist die Zahl der Zustände in der Schale unabhängig von deren Dicke  $\Delta E$ . Das ist ein aus der Geometrie bekanntes Ergebnis, denn in hochdimensionalen Räumen enthält eine dünne Kugelschale fast das gesamte Volumen der Kugel.

Somit erhalten wir für die Entropie des klassischen idealen Gases

$$S(E, V, N) = k_B N \left[ \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{E}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{m}{3\pi\hbar^2} \right) + \frac{5}{2} \right]. \quad (14.2.17)$$

Dies ist tatsächlich eine homogene Funktion, was sie ohne die oben vorgenommene Korrektur nicht wäre. Das Ergebnis (14.2.17) wird manchmal auch als **Sackur-Tetrode-Gleichung** bezeichnet. Aus ihr können wir nun die Zustandsgleichungen herleiten:

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{Nk_B}{V} \implies PV = Nk_B T, \quad (14.2.18)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{3Nk_B}{2E} \implies E = \frac{3}{2} Nk_B T. \quad (14.2.19)$$

Wir können die bisherigen Ergebnisse so zusammenfassen:

- Die Energie- und Volumenabhängigkeit von  $\Omega$  hat die Form

$$\Omega \sim V^N E^{3N/2}. \quad (14.2.20)$$

Der erste Faktor kommt von der räumlichen Anordnung von  $N$  Teilchen im Volumen  $V$  (s.o.). Der zweite ist proportional zum Volumen der  $3N$ -dimensionalen Impulskugel mit Radius

$$p_{\max} = \frac{\hbar\pi}{L} n_{\max} = \sqrt{2mE}. \quad (14.2.21)$$

Aus (14.2.20) erhalten wir schon die wesentlichen Abhängigkeiten der Entropie:

$$S(E, V, N) = k_B N \ln \Omega = k_B N \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln E + f(N) \right]. \quad (14.2.22)$$

- Die  $N$ -Abhängigkeit wird (bis auf eine Konstante) durch die Forderung nach Homogenität festgelegt:

$$S(E, V, N) = k_B N \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{E}{N} \right] + \text{const}. \quad (14.2.23)$$

## 14.3 Eigenschaften der Boltzmann'schen Entropie

Im Folgenden wollen wir die wichtigsten Eigenschaften der Boltzmann'schen Entropie für *allgemeine* Systeme zusammenstellen.



### 14.3.1 Additivität

Wir betrachten zwei Systeme mit  $\Omega_1$  bzw.  $\Omega_2$  Mikrozuständen. Das Gesamtsystem ohne Kontakt (d.h. ohne Energie-, Volumen- oder Teilchenaustausch) hat dann  $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$  MiZ, da zu jedem Mikrozustand von System 1  $\Omega_2$  Mikrozustände von System 2 gewählt werden können. Somit gilt

$$S = k_B N \ln \Omega = k_B \ln(\Omega_1 \Omega_2) = k_B \ln \Omega_1 + k_B \ln \Omega_2 = S_1 + S_2. \quad (14.3.1)$$

Die Entropien unabhängiger Systeme sind also additiv.

### 14.3.2 Extremaleigenschaft

Wir erlauben nun thermischen Kontakt zwischen den Systemen, d.h. Energieaustausch mit  $E = E_1 + E_2 = \text{konstant}$  ist möglich. Die thermodynamische Entropie im neuen Gleichgewichtszustand ist dann durch

$$S(E) = \max_{E_1} [S_1(E_1) + S_2(E - E_1)] \quad (14.3.2)$$

gegeben. Die Zahl der Mikrozustände erhalten wir durch Integration über alle erlaubten Werte von  $E_1$ :

$$\Omega(E) = \int_0^E dE_1 \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1), \quad (14.3.3)$$

da auf dem Niveau der mikroskopischen Freiheitsgrade beliebige Verteilungen der Energie auf die Teilsysteme möglich sind.

Es stellt sich die Frage, ob die Gleichungen (14.3.2) und (14.3.3) miteinander verträglich sind? In (14.3.2) tritt nämlich nur ein Makrozustand auf, in (14.3.3) aber Makrozustände mit beliebigen Werten von  $E_1$ . Es ist daher zu zeigen, dass ein wesentlicher Beitrag zu (14.3.3) nur von dem Makrozustand kommt, der Gleichung (14.3.2) erfüllt!

Da  $\Omega_j = e^{S_j/k_B}$  können wir (14.3.3) auch in der Form

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \int_0^E dE_1 \exp \left[ \frac{1}{k_B} (S_1(E_1) + S_2(E - E_1)) \right] \\ &=: \int_0^E dE_1 \exp \left[ \frac{1}{k_B} \tilde{S}(E_1) \right] \end{aligned} \quad (14.3.4)$$

schreiben. Der Exponent wird maximal, wenn

$$\frac{d}{dE_1} \tilde{S}(E_1) = \frac{d}{dE_1} [S_1(E_1) + S_2(E - E_1)] = 0 \quad (14.3.5)$$

ist, also für

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \quad \text{bzw.} \quad T_1 = T_2. \quad (14.3.6)$$

In diesem Gleichgewichtszustand nimmt  $E_1$  den Wert  $E_1^{GG}$  an, d.h.  $\tilde{S}(E_1^{GG})$  ist die Gleichgewichtsentropie  $S(E)$  gemäß (14.3.2).

Wir entwickeln nun die Entropie um diesen Wert:

$$\tilde{S}(E_1) \approx \tilde{S}(E_1^{GG}) + \frac{1}{2} \frac{d^2 \tilde{S}}{dE_1^2} (E_1 - E_1^{GG})^2, \quad (14.3.7)$$

wobei die erste Ableitung verschwindet, da wir um ein Extremum entwickeln. Somit ergibt sich für die Zahl der Mikrozustände

$$\Omega(E) = e^{\tilde{S}(E_1^{GG})/k_B} \int_0^E dE_1 \exp \left[ \frac{1}{2k_B} \frac{d^2 \tilde{S}}{dE_1^2} (E_1 - E_1^{GG})^2 \right]. \quad (14.3.8)$$

Der Integrand ist eine Gauß-Funktion, deren Breite wir mit Hilfe von Gleichung (13.6.6) abschätzen können:

$$\frac{d^2 \tilde{S}}{dE_1^2} \propto \frac{1}{C_V} \propto \frac{1}{N} \ll 1. \quad (14.3.9)$$

Die Breite ist also proportional zu  $\sqrt{N}$ . Da wir über das Intervall  $[0, E]$  integrieren und  $E \propto N$  ist, ist der Integrand für große  $N$  nur in einem kleinen Teil des Integrationsbereiches von 0 verschieden. Mit  $E'_1 = E_1 - E_1^{GG}$  können wir daher die Integration auf die gesamten reellen Zahlen ausdehnen:

$$\begin{aligned} \Omega(E) &\approx e^{\tilde{S}(E_1^{GG})/k_B} \int_{-\infty}^{\infty} dE_1 \exp \left[ \frac{1}{2k_B} \frac{d^2 \tilde{S}}{dE_1^2} E_1'^2 \right] \\ &= e^{\tilde{S}(E_1^{GG})/k_B} \sqrt{-\frac{1}{2\pi k_B} \frac{d^2 \tilde{S}}{dE_1^2}} \\ &\sim \sqrt{N} e^{\tilde{S}(E_1^{GG})/k_B}. \end{aligned} \quad (14.3.10)$$

Dabei haben wir die aus den Übungen bekannten Ergebnisse für Gauß-Integrale verwendet.

Wir sehen, dass das Integral "nur" um den Faktor  $\sqrt{N}$  größer ist, als der Integrand am Maximum  $E_1 = E_1^{GG}$ . Somit erhalten wir, da die Gleichgewichtsentropie  $\tilde{S}(E_1^{GG}) \sim N$ ,

$$\begin{aligned} k_B \ln \Omega(E) &= \tilde{S}(E_1^{GG}) + \frac{1}{2} \ln N + \text{const.} \\ &\approx \tilde{S}(E_1^{GG}). \end{aligned} \quad (14.3.11)$$

Somit sind die Ausdrücke (14.3.2) und (14.3.3) für makroskopische Systeme ( $N \gg 1$ ) tatsächlich äquivalent.

### 14.3.3 Irreversibilität

Makroskopische Systeme zeigen irreversibles Verhalten, obwohl die mikroskopischen Gesetze (klassisch und quantenmechanisch!) zeitungsinvariant sind. Daher können im Prinzip alle Vorgänge vorwärts und rückwärts ablaufen. Trotzdem beobachten wir nie, dass sich ein zersprungenes Glas

spontan wieder zusammenfügt! Woher kommt diese Asymmetrie, die man auch als **thermodynamischen Zeitpfeil** bezeichnet?

Die Boltzmann'sche Entropie liefert hier einen Erklärungsansatz. Bei irreversiblen Vorgängen erhöht sich gemäß dem 2. Hauptsatz die Entropie. Erhöht sie sich beispielsweise um  $\Delta S$ , so entspricht dies einer Erhöhung der Zahl der Mikrozustände um  $e^{\Delta S/k_B}$ . Um dieser Erhöhung abzuschätzen, betrachten wir zwei Wassertropfen der Masse  $m = 1$  g und mit Temperatur  $T_1$  bzw.  $T_2$ . Bringt man diese in thermischen Kontakt, so stellt sich die Gleichgewichtstemperatur  $T = \frac{T_1+T_2}{2}$  ein, wobei sich die Entropie um

$$\Delta S = C_V \ln \left( \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \right) \quad (14.3.12)$$

ändert (siehe Übungen). Um die Größenordnungen abzuschätzen, betrachten wir ein einfaches Zahlenbeispiel:  $T_1 = 299.9$  K und  $T_2 = 300.1$  K. Dann ist die Mischungstemperatur  $T = 300$  K und die Entropieänderung  $\Delta S = 4.2 \cdot 10^{-7} \frac{J}{K}$ . Damit ergibt sich für die Erhöhung der Zahl der Mikrozustände

$$\Delta \Omega = e^{\Delta S/k_B} = e^{3 \cdot 10^{16}} = 10^{1.3 \cdot 10^{16}}, \quad (14.3.13)$$

d.h. die Mikrozustände des Anfangszustandes machen nur einen verschwindend kleinen Bruchteil aller verfügbaren Mikrozustände aus. Das System kann daher praktisch nicht in seinen Anfangszustand (d.h. zwei Tropfen mit leicht unterschiedlicher Temperatur) zurückkehren. Genauer gesagt ist die Rückkehrzeit so groß, dass sie für alle praktischen Zwecke als unendlich angenommen werden kann<sup>2</sup>.

Die Zunahme der Entropie, und damit der 2. Hauptsatz, ist also ein statistischer Effekt: Eine Rückkehr in den Anfangszustand ist nicht unmöglich, aber extrem unwahrscheinlich.

Die Umkehrung irreversibler Prozesse wird wahrscheinlicher für kleine Systeme, z.B. in der Zellbiologie oder Nanotechnologie. Dort sind Abweichungen vom 2. Hauptsatz tatsächlich beobachtbar!

### 14.3.4 3. Hauptsatz und Restentropie von Eis

Der 3. Hauptsatz lautet in Boltzmann'scher Interpretation:

Ein System besitzt bei der tiefsten erreichbaren Energie  $E_0$  (der Grundzustandsenergie) einen eindeutigen (Grund-)Zustand:  $\Omega(E_0) = 1$ .

Bem.: Da die Entropie  $S$  eine extensive Größe ist, sollte man eher  $\Omega(E_0) \ll N$  sagen, was zu  $S/N \rightarrow 0$  führt.

Dies ist für viele Systeme erfüllt, es gibt aber Ausnahmen. Das Tieftemperaturverhalten eines Systems gibt daher Einblicke in die Freiheitsgrade, die auch für  $T \rightarrow 0$  nicht "einfrieren".

Ein wichtiges Beispiel hierfür ist die **Restentropie** von Eis. Man beobachtet experimentell, dass

$$\frac{S}{Nk_B} \rightarrow 0.41 \quad \text{für } T \rightarrow 0, \quad (14.3.14)$$

<sup>2</sup>Man beachte, dass dieses Argument unabhängig von der tatsächlichen Dynamik ist.

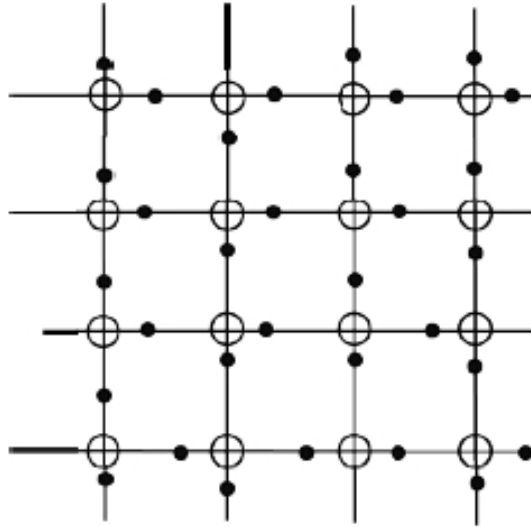


Abbildung 14.3.1: Illustration der Eisregel für ein Quadratgitter.

wobei  $N$  die Anzahl der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle ist. Die Anzahl der Mikrozustände verhält sich also wie

$$\Omega = \Omega_0^N \quad \text{mit } \Omega_0 \approx e^{0.41} \approx 1.51, \quad (14.3.15)$$

wobei  $\Omega_0$  die Anzahl der Mikrozustände pro Molekül ist.

Wie kommt diese Verletzung des 3. Hauptsatzes zustande? Eine mögliche Erklärung ergibt sich aus der Struktur der Eiskristalle. Dort hat jedes O-Atom vier Nachbarn, wobei die H-Atome auf den Verbindungen zweier benachbarter O-Atome sitzen. Die O-H-Bindung hat eine bevorzugte Länge, weshalb es zwei nahezu äquivalente Positionen gibt, die energetisch fast gleichwertig sind. Der Abstand zum näheren O-Atom beträgt dabei etwa  $0.95 \text{ \AA}$  (entsprechend einer kovalenten Bindung), der zum weiter entfernten O-Atom  $1,81 \text{ \AA}$  (entsprechend einer Wasserstoffbrückenbindung). Wenn diese beiden Positionen wirklich äquivalent wären, dann wären jedem Sauerstoffatom zwei H-Atome zugeordnet. Es gäbe somit  $\Omega_0 = 2 \times 2 = 4$  Mikrozustände pro Sauerstoffatom, was viel größer ist als der experimentell ermittelte Wert 1.51. Es muss daher Einschränkungen der möglichen Platzierungen geben. Diese sind durch die **Eisregel** gegeben, die Bernal und Fowler 1933 vorgeschlagen haben:

Von den vier ein Sauerstoffatom umgebenen H-Atomen sitzen zwei auf der näheren und zwei auf der weiter entfernten Position.

Die Eisregel führt dazu, dass jedes O-Atom eine Umgebung hat, die der im  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül so weit wie möglich entspricht. Von den 16 Möglichkeiten, vier H-Atome um ein O-Atom zu platzieren, bleiben daher nur 6 übrig (siehe Abb. 14.3.1).

Beschreibt man die Verschiebung der H-Atome relativ zur Mitte der Verbindung, so erhält man sechs erlaubte Konfigurationen (Abb. 14.3.2). Die Eisregel besagt dann, dass es zwei einlaufende

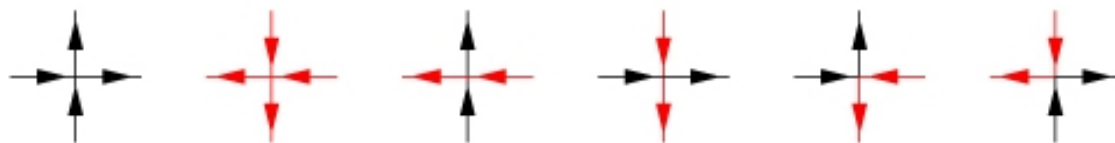


Abbildung 14.3.2: Erlaubte Konfigurationen im 6-Vertex-Modell. Die Pfeile zeigen in die Richtung, in die das entsprechende H-Atom relativ zur Mitte der Verbindung verschoben wird.

und zwei auslaufende Pfeile gibt. Verboten ist z.B. ein Vertex, bei dem alle Pfeile einlaufen oder auslaufen. Mit der Eisregel ergibt sich dann für die Zahl der Mikrozustände

$$\Omega_0 = \frac{6}{16} \cdot 4 = \frac{3}{2}. \quad (14.3.16)$$

Dieses, auf Linus Pauling zurückgehende Argument, ist aber nicht exakt. Es vernachlässigt den Einfluss der Platzierung der H-Atome an einem O-Atom auf die an anderen O-Atomen. Eine allgemeine exakte Lösung, die die Struktur von Eis berücksichtigt, ist nicht bekannt. Man kennt allerdings exakte Schranken:

$$1.5065 \leq \Omega_0 \leq 1.5068. \quad (14.3.17)$$

Auf einem Quadratgitter lässt sich das Problem jedoch exakt lösen (E. Lieb, 1967). Dort findet man

$$\Omega_0 = \left(\frac{4}{3}\right)^{3/2} \approx 1.5396, \quad (14.3.18)$$

was etwas größer als der experimentelle Wert ist.

# Kapitel 15

## Die Verteilungen der statistischen Physik

### 15.1 Mikrokanonische Gesamtheit

Bisher haben wir abgeschlossene Systeme betrachtet, deren Energie konstant ist. Es gibt i.a. sehr viele (Mikro-)Zustände zu jeder Energie  $E$ . Daher stellt sich die Frage, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich ein abgeschlossenes System bei gegebenem Makrozustand in einem bestimmten Mikrozustand befindet. Die Antwort liefert das **Grundpostulat der statistischen Physik**:

Ein abgeschlossenes System im Gleichgewicht hält sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jedem seiner zugänglichen Mikrozustände auf.

Diese Annahme einer Gleichverteilung entspricht dem geringstmöglichen Vorurteil über die Verteilung der Mikrozustände, insbesondere werden keine Zustände ausgezeichnet.

Als Konsequenz des Grundpostulats ist die Wahrscheinlichkeit  $P^{(n)}$ , das System in einem bestimmten Mikrozustand zu finden, durch

$$P_{\text{mk}}^{(n)} = \frac{1}{\Omega} \quad (15.1.1)$$

gegeben. Dies nennt man auch **mikrokanonische Verteilung**. Die **mikrokanonische Gesamtheit** (oder auch **mikrokanonisches Ensemble**) umfasst alle Zustände mit Energie<sup>1</sup>  $E$  (siehe auch Kap. 14.1).  $\Omega$  heisst auch **statistisches Gewicht**.

Wir betrachten zwei Systeme mit den Gewichten  $\Omega_1$  und  $\Omega_2$ . Das kombinierte System hat dann das Gewicht  $\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$ , wenn die Systeme unabhängig sind. Die Entropie des Gesamtsystems ist dann

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln \Omega_1 + k_B \ln \Omega_2 = S_1 + S_2, \quad (15.1.2)$$

dh. die Entropie ist additiv.

---

<sup>1</sup>bzw. mit einer Energie im Intervall  $[E, E + \delta E]$  mit  $\delta E \ll E$

## 15.2 Kanonische Gesamtheit

Wir betrachten nun Systeme, die durch Wärmeaustausch mit einem Wärmereservoir auf konstanter Temperatur  $T$  gehalten werden<sup>2</sup>. System 1 sei daher in thermischem Kontakt mit System 2, dem Reservoir, und viel kleiner als dieses. Die Gesamtenergie  $E = E_1 + E_2$  ist daher konstant, ebenso die Teilchenzahlen  $N_1$  und  $N_2$  der beiden Systeme. Da System 2 als Reservoir fungieren soll, ist

$$E_1 \ll E_2 \quad \text{und} \quad N_1 \ll N_2. \quad (15.2.1)$$

Es stellt sich nun die Frage, mit welcher Wahrscheinlichkeit  $P^{(n)}$  sich System 1 in einem bestimmten Mikrozustand  $n$  mit der Energie  $E_1 = E_1^{(n)}$  befindet? Diese ist nicht mehr durch die mikrokanonische Verteilung gegeben, denn die Energie von System 1 ist ja nicht mehr fest. Da der Zustand von System 1 festgelegt ist ( $= n$ ), ist die Zahl der Zustände des Gesamtsystems gleich der Anzahl der  $\Omega_2(E - E_1^{(n)}, N_2)$  der Mikrozustände des Reservoirs. Nach dem Grundpostulat gilt daher<sup>3</sup>

$$P^{(n)} = \frac{\Omega_2(E - E_1^{(n)}, N_2)}{\Omega(E, N_1 + N_2)}, \quad (15.2.2)$$

wobei  $\Omega_2$  durch die zugehörige Boltzmann-Entropie ausgedrückt werden kann

$$\Omega_2(E - E_1^{(n)}, N_2) = \exp\left(\frac{S_2(E - E_1^{(n)}, N_2)}{k_B}\right). \quad (15.2.3)$$

Da  $E_1^{(n)} \ll E$ , können wir die Entropie entwickeln:

$$S_2(E - E_1^{(n)}) \approx S_2(E) - E_1^{(n)} \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = S_2(E) - \frac{E_1^{(n)}}{T}, \quad (15.2.4)$$

denn die partielle Ableitung liefert gerade die Temperatur  $T$  des Reservoirs. Somit können wir die gesuchte Wahrscheinlichkeit in der Form

$$P^{(n)} = \frac{\exp(S_2/k_B)}{\Omega(E, N_1 + N_2)} = \frac{1}{Z} e^{-E_1^{(n)}/k_B T} \quad (15.2.5)$$

darstellen. Die hier eingeführte Größe

$$Z = \sum_n e^{-E_1^{(n)}/k_B T} \quad (15.2.6)$$

garantiert die Normierung  $\sum_n P^{(n)} = 1$ .

Die Wahrscheinlichkeit  $P^{(n)}$  hängt also nur von der Energie des Zustandes  $n$  ab und die Eigenschaften des Reservoirs gehen nur über dessen Temperatur  $T$  ein. Lassen wir nun zur Vereinfachung den Index 1 weg und bezeichnen die Energie des Mikrozustandes  $n$  einfach nur mit  $E_n$ ,

<sup>2</sup>Das Gesamtsystem werden wir mikrokanonisch betrachten.

<sup>3</sup>Das Verhältnis der Zahl der erlaubten zu den möglichen Zuständen, die ja alle gleich wahrscheinlich sind.

so bezeichnen wir nach J.W. Gibbs

$$P_{\text{kan}}^{(n)} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}. \quad (15.2.7)$$

als die **kanonische Verteilung** und

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (15.2.8)$$

als die **kanonische Zustandssumme**. Dabei haben wir die Abkürzung

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (15.2.9)$$

eingeführt. Später (in Kap. 15.4) werden wir sehen, dass die kanonische Zustandssumme mehr als nur eine Normierung ist, sondern von zentraler Bedeutung für die Thermodynamik.

Vergleichen wir die kanonische mit der mikrokanonischen Zustandssumme

$$\Omega(E, V, N) = \sum_{\text{MiZ mit } (E, V, N)} 1, \quad (15.2.10)$$

so sehen wir, dass in  $Z$  über *alle* Zustände summiert wird. Diese werden allerdings mit dem **Boltzmann-Faktor**  $e^{-\beta E_n}$  gewichtet.

Wir betrachten zwei Grenzfälle:

$$E_n \ll k_B T : \quad e^{-\beta E_n} \approx 1, \quad (15.2.11)$$

$$E_n \gg k_B T : \quad e^{-\beta E_n} \approx 0. \quad (15.2.12)$$

Die Summation ist daher im wesentlichen auf die Zustände beschränkt, deren Energie  $E_n$  kleiner als die thermische Energie  $k_B T$  ist, d.h. der Energie, die bei der Temperatur  $T$  für Anregungen zur Verfügung steht.

Mittelwerte und Varianzen lassen sich in der kanonischen Verteilung relativ einfach bestimmen. Der Mittelwert der Energie ist

$$\begin{aligned} \langle E_n \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_n e^{-\beta E_n} \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \end{aligned} \quad (15.2.13)$$

Die Varianz erhält man mit einer ähnlichen Rechnung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n E_n^2 e^{-\beta E_n} - \langle E_n \rangle^2 = \langle (E_n - \langle E_n \rangle)^2 \rangle \\ &= (\Delta E_n)^2. \end{aligned} \quad (15.2.14)$$



Die Varianz  $(\Delta E_n)^2$  ist also endlich und verschwindet nicht wie im mikrokanonischen Ensemble. Der Grund ist, dass die Energie des Systems nicht erhalten ist, da durch den Wärmeaustausch mit dem Reservoir Energieschwankungen auftreten. Ein Maß für die relativen Schwankungen ist

$$\frac{\Delta E_n}{\langle E_n \rangle} = \frac{\sqrt{\langle (E_n - \langle E_n \rangle)^2 \rangle}}{\langle E_n \rangle} \ll 1 \quad (15.2.15)$$

wobei die letzte Abschätzung für große Systeme gilt. Genauer gilt

$$\begin{aligned} \langle (E_n - \langle E_n \rangle)^2 \rangle &= \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E_n \rangle = -\frac{\partial E}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial \beta} = k_B T^2 \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} \\ &= k_B T^2 C_V. \end{aligned} \quad (15.2.16)$$

Die Schwankungen einer extensiven Größe, der Energie, können also mit einer Responsefunktion, der spezifischen Wärme, in Verbindung gebracht werden. Es gibt weitere Beispiele für solche Beziehungen, die wir später kennenlernen werden. So stehen die Schwankungen der Teilchenzahl mit der thermischen Kompressibilität  $\kappa_T$  in Zusammenhang. Außerdem lesen wir aus der Beziehung ab, dass  $C_V \geq 0$  muss, denn die Varianz kann nicht negativ werden. Dies hatten wir ja schon früher als Stabilitätsbedingung abgeleitet.

Abschließend können wir nun noch die Größenordnung der Schwankungen bestimmen. Da die innere Energie und die Wärmekapazität extensive Größen sind, d.h.  $E, C_V \propto N$ , folgt

$$\frac{\Delta E_n}{E_n} \propto \frac{\sqrt{C_V}}{E_n} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (15.2.17)$$

So sind die relativen Schwankungen für ein makroskopisches System mit  $N \sim 10^{24}$  von der Größenordnung  $10^{-12}$ , d.h. praktisch vernachlässigbar. Makroskopischen Systemen können daher in einer thermodynamischen Beschreibung scharfe Werte der Energie (und anderer extensiver Größen) zugeordnet werden. Außerdem liefert diese Beobachtung eine Begründung für die Identifikation der inneren Energie  $E$  mit dem Erwartungswert  $\langle E_n \rangle$ .

### 15.3 Entropie von Wahrscheinlichkeitsverteilungen

Um die Brücke von der kanonischen Verteilung zur Thermodynamik zu spannen, müssen wir die Entropie durch die Wahrscheinlichkeiten  $P^{(n)}$  ausdrücken. Dazu wenden wir die Boltzmann'sche Definition auf das abgeschlossene Gesamtsystem (System + Reservoir) an:

$$S_G = k_B \ln \Omega_G \quad (15.3.1)$$

wobei  $\Omega_G$  die Zahl der Mikrozustände des Gesamtsystems ist.

Wir bestimmen nun  $\Omega_G$ , indem wir das System in  $M \gg 1$  identische Teilsysteme unterteilen. Insbesondere sind also alle Teilsysteme viel kleiner als das Gesamtsystem. Daher wirken für jedes

Subsystem die anderen  $M - 1$  Subsysteme wie ein Wärmereservoir. Daher ist die Wahrscheinlichkeit, ein Teilsystem  $\nu$  in einem Mikrozustand  $n$  anzutreffen, durch die kanonische Verteilung

$$P^{(n)} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \quad (\text{unabhängig von } \nu) \quad (15.3.2)$$

(unabhängig von  $\nu$ ) gegeben. Für große  $M$  findet man typischerweise  $m^{(n)}$  Teilsysteme im Mikrozustand  $n$ . Nach dem Gesetz der großen Zahlen<sup>4</sup> ist dies durch  $m^{(n)} \approx MP^{(n)}$  gegeben. Wir suchen daher die Anzahl  $\Omega_G$  der Mikrozustände, die mit der Bedingung, dass sich  $m^{(n)}$  Subsysteme im Mikrozustand  $n$  befinden, verträglich sind. Diese kann mit Hilfe kombinatorischer Überlegungen bestimmt werden und ist durch die Multinomialkoeffizienten gegeben:

$$\Omega_G(M; m^{(1)}, m^{(2)}, \dots) = \frac{M!}{\prod_n m^{(n)}!}. \quad (15.3.3)$$

Für  $M \gg 1$  können wir die auftretenden Fakultäten mit Hilfe der **Stirling-Formel**

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N \quad \text{bzw.} \quad \ln N! \approx N \ln N - N \quad (15.3.4)$$

approximieren. Hiermit ergibt sich

$$\begin{aligned} \ln \Omega_G &\approx M \ln M - M - \sum_n [m^{(n)} \ln m^{(n)} - m^{(n)}] \\ &= M \ln M - M - \sum_n m^{(n)} \ln m^{(n)}, \end{aligned} \quad (15.3.5)$$

wobei wir im letzten Schritt  $\sum_n m^{(n)} = M$  benutzt haben. Setzen wir nun  $m^{(n)} \approx MP^{(n)}$  ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \ln \Omega_G &\approx M \ln M - M - \sum_n [P^{(n)} \ln(P^{(n)} M)] \\ &= -M \sum_n P^{(n)} \ln P^{(n)}, \end{aligned} \quad (15.3.6)$$

woraus für die Entropie des Gesamtsystems

$$S_G = k_B \ln \Omega_G = -M k_B \sum_n P^{(n)} \ln P^{(n)} \quad (15.3.7)$$

folgt. Da alle Teilsysteme identisch sind, ist die Gesamtentropie  $M$ -mal der Entropie des Teilsystems. Dies liefert die **Shannon-Entropie** der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P^{(n)}$ :

$$S = -k_B \sum_n P^{(n)} \ln(P^{(n)}), \quad (15.3.8)$$

<sup>4</sup>Dieses besagt, dass in einem solchen Fall die Wahrscheinlichkeit ungefähr gleich der relativen Häufigkeit ist.

die 1948 von Claude Shannon aus informationstheoretischen Überlegungen hergeleitet wurde. In der Informationstheorie ist die Entropie einer Wahrscheinlichkeitsverteilung ein Maß für die mit der Verteilung verbundenen Unkenntnis oder Ignoranz.

Die Boltzmann-Entropie kann als Spezialfall der Shannon-Entropie aufgefasst werden. Nach dem Grundpostulat sind alle Mikrozustände gleichwahrscheinlich, d.h.  $P^{(n)} = 1/\Omega$  und somit

$$S = -k_B \sum_n P^{(n)} \ln(P^{(n)}) = -k_B \sum_n \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k_B \ln \Omega. \quad (15.3.9)$$

## 15.4 Freie Energie und thermodynamische Potentiale

Setzen wir nun in die Shannon-Entropie (15.3.8) die kanonische Verteilung (15.2.7) ein, so erhalten wir zunächst

$$S = -k_B \sum_n P^{(n)} (-\beta E_n - \ln Z) = \frac{E}{T} + k_B \ln Z, \quad (15.4.1)$$

wobei wir  $\langle E_n \rangle = E$  ausgenutzt haben, und schließlich die (**Helmholtz'sche**) freie Energie

$$\boxed{F(T, V, N) := -k_B \ln Z = E - TS} \quad (15.4.2)$$

Die freie Energie ist die Grundlage der Thermodynamik von Systemen, die durch Kontakt mit einem Reservoir auf konstanter Temperatur gehalten werden. Die Gleichgewichtszustände solcher Systeme minimieren die freie Energie. Sie ist eine Funktion der extensiven Variablen  $V$ ,  $N$  und der intensiven Variablen  $T$ . Für ihr Differential gilt daher

$$dF = dE - TdS - SdT = -PdV - SdT + \mu dN. \quad (15.4.3)$$

Hieraus können wir die Ableitungen der freien Energie ablesen:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -P, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu. \quad (15.4.4)$$

Mathematisch ist die freie Energie  $F(T, V, N)$  die Legendre-Transformierte der inneren Energie  $E(S, V, N)$  bzgl.  $S$ . Wie wir schon aus der klassischen Mechanik wissen, ersetzt die **Legendre-Transformation** eine unabhängige Variable einer Funktion durch die Ableitung der Funktion nach dieser Variablen (hier:  $S \rightarrow \frac{\partial E}{\partial S} = T$ ) und zwar so, dass keine Informationen verloren gehen, d.h. das die Transformation umgekehrt werden kann. In der klassischen Mechanik wird z.B. aus der Lagrange-Funktion  $\mathcal{L}(q, \dot{q})$  die Hamilton-Funktion  $\mathcal{H}(q, p) = p\dot{q} - \mathcal{L}$ , wobei die verallgemeinerte Geschwindigkeit  $\dot{q}$  durch den Impuls  $p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}}$  ersetzt wird.

Da die Ableitung nach einer extensiven Größe eine intensive Größe ist, wird eine extensive Zustandsgröße bei der Legendre-Transformation durch eine intensive ersetzt. Auf diese Weise kann man weitere Legendre-Transformierte von  $E(S, V, N)$  erzeugen:

- **Freie Energie:**  $F(T, V, N) = E - TS$ .  
Die Entropie  $S$  wird durch die Temperatur  $T = \frac{\partial E}{\partial S}$  ersetzt. Sie dient zur Beschreibung von Systemen mit fester Temperatur  $T$  und festem Volumen  $V$ .
- **Enthalpie:**  $H(S, P, N) = E + PV$ .  
Das Volumen  $V$  wird durch die Druck  $P = -\frac{\partial E}{\partial V}$  ersetzt. Sie dient zur Beschreibung von abgeschlossenen Systemen bei festem Druck  $P$ .
- **Freie Enthalpie:**  $G(T, P, N) = E - TS + PV$ .  
Die Entropie  $S$  und das Volumen  $V$  werden durch die Temperatur  $T$  und den Druck  $P$  ersetzt. Sie dient zur Beschreibung von Systemen bei fester Temperatur  $T$  und festem Druck  $P$ .

## 15.5 Kanonische Beschreibung des klassischen idealen Gases

Wir wollen nun das klassische ideale Gas im Rahmen des kanonischen Ensembles untersuchen. Wie schon früher werden wir die Quantenmechanik nur zur Abzählung von Zuständen verwenden. Die Symmetrie der Wellenfunktion und deren statistische Effekte werden vernachlässigt. Diese Näherung gilt bei hohen Temperaturen und wird auch **semiklassische Näherung** genannt. Wir werden im folgenden Kapitel 15.6 in allgemeinerer Form auf sie zurückkommen.

Wir betrachten  $N$  unabhängige, identische Teilchen, der Einteilchen-Energien wir mit  $\epsilon_k$  ( $k = 1, 2, 3, \dots$ ) bezeichnen. Außerdem führen wir den Teilchenindex  $\nu = 1, 2, \dots, N$  ein. Für unterscheidbare Teilchen ist dann ein Mikrozustand durch die Angabe des Einteilchenzustandes  $k_\nu$  für alle Teilchen  $\nu$  eindeutig festgelegt, d.h. durch  $\underline{n} = \{k_1, k_2, \dots, k_N\}$ . Die Energie dieses Zustandes ist

$$E_{\underline{n}} = \sum_{\nu=1}^N \epsilon_{k_\nu} \quad (15.5.1)$$

gegeben. Hieraus können wir nun die kanonische Zustandssumme bestimmen:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\underline{n}} e^{-\beta E_{\underline{n}}} = \sum_{k_1} \sum_{k_2} \dots \sum_{k_N} e^{-\beta(\epsilon_{k_1} + \epsilon_{k_2} + \dots + \epsilon_{k_N})} \\ &= \left( \sum_k e^{-\beta(\epsilon_k)} \right)^N = Z_1^N \end{aligned} \quad (15.5.2)$$

mit der Einteilchen-Zustandssumme

$$Z_1 = \sum_k e^{-\beta \epsilon_k}. \quad (15.5.3)$$

Wie schon früher berücksichtigen wir nun die Ununterscheidbarkeit der Teilchen durch<sup>5</sup>

$$Z = \frac{Z_1^N}{N!}. \quad (15.5.4)$$

<sup>5</sup>Dies ist i.a. nur eine Näherung, siehe R. Baierlein, Am.J.Phys. 65, 314 (1997).

Das vorliegende Problem ist aber deutlich einfacher als die Behandlung in Kap. 14.2, da wir nur die Einteilchenzustandssumme  $Z_1$  bestimmen müssen.

Dazu betrachten wir wieder ein quantenmechanisches Teilchen in einem Kasten vom Volumen  $V = L^3$ . Die Einteilchenenergien sind

$$\epsilon_{\underline{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad \text{mit } \underline{k} = \frac{\pi}{L} (n_x, n_y, n_z) \quad (n_\alpha \in \mathbb{N}). \quad (15.5.5)$$

Für die Einteilchenzustandssumme ergibt sich dann

$$Z_1 = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)} = \left( \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2} \right)^3. \quad (15.5.6)$$

Im **klassischen Grenzfall**, d.h. für hinreichend große Temperatur  $T$  und/oder großem  $L$ , kann die Summation durch eine Integration ersetzt werden:

$$Z_1 \approx \left( \int_0^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2} dn \right)^3 = \left( \frac{L}{\lambda_{th}} \right)^3 \quad (15.5.7)$$

mit der **thermischen de Broglie-Wellenlänge**

$$\lambda_{th} = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2}. \quad (15.5.8)$$

Diese Bezeichnung kommt daher, dass die kinetische Energie eines Teilchens mit der Wellenlänge  $\lambda_{th}$

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{h^2}{2m\lambda_{th}^2} = \pi k_B T \quad (15.5.9)$$

ist (wobei wir  $p = h/\lambda$  benutzt haben), also von der Größenordnung der thermischen Energie  $k_B T$ .

Die freie Energie des idealen Gases ergibt sich damit unter Verwendung der Stirling'schen Formel (15.3.4) zu

$$\begin{aligned} F &= k_B T \ln \left( \frac{Z_1^N}{N!} \right) = -k_B T \left[ N \ln \left( \frac{V}{\lambda_{th}^3} \right) - N \ln N + N \right] \\ &= -k_B T N \left[ \ln \left( \frac{V}{N \lambda_{th}^3} \right) + 1 \right]. \end{aligned} \quad (15.5.10)$$

Durch Ableitung nach der Temperatur erhalten wir hieraus die Entropie

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = k_B N \left[ \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) + \frac{5}{2} \right], \quad (15.5.11)$$

die **Sackur-Tetrode-Gleichung**. Ersetzen wir hier  $T$  mittels der kalorischen Zustandsgleichung  $E = \frac{3}{2} N k_B T$  durch  $E$ , so erhalten wir die bereits bekannte Form (14.2.17) zurück.

Die obigen Überlegungen zeigen, dass die kanonische und die mikrokanonische Betrachtung die gleichen Ergebnisse für die thermodynamische Entropie liefern. Dies gilt analog für alle anderen thermodynamischen Größen und kann auf die Vernachlässigbarkeit von Schwankungen in makroskopischen Systemen zurückgeführt werden.

## 15.6 Die semiklassische Zustandssumme und der klassische Gleichverteilungssatz

Die Einteilchenzustandssumme (15.5.6) kann als Integral über die klassischen Freiheitsgrade geschrieben werden:

$$\begin{aligned}
 Z_1 &= \int_0^\infty dn_x \int_0^\infty dn_y \int_0^\infty dn_z \exp \left[ -\beta \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right] \\
 &= \left( \frac{L}{2\pi\hbar} \right)^3 \int_{-\infty}^\infty dp_x \int_{-\infty}^\infty dp_y \int_{-\infty}^\infty dp_z \exp \left[ -\frac{\beta}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \right] \\
 &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^L d^3r \int_{-\infty}^\infty d^3p e^{-\frac{\beta}{2m} p^2}, \tag{15.6.1}
 \end{aligned}$$

wobei wir zunächst die Summen durch Integrale ersetzt haben. Beim Übergang zur zweiten Zeile haben wir dann die Impulskomponenten  $p_j = \hbar k_j = \frac{\hbar\pi}{L} n_j \in ] - \infty, \infty[$  eingeführt und beim Übergang zur dritten Zeile schließlich  $L = \int_0^L dx$ .

Wir können also die Einteilchenzustandssumme  $Z_1$  als Integral des Boltzmann-Faktors  $e^{-\beta E_{\text{kin}}}$  über den klassischen Phasenraum  $(\underline{r}, \underline{p})$  interpretieren. Der Faktor  $(2\pi\hbar)^{-3}$  macht (a) die Zustandssumme dimensionslos und (b) definiert die kleinste Zellengröße im klassischen Phasenraum, denn wegen der Unschärferelation gibt es ungefähr einen Zustand pro Phasenraumzelle  $\Delta x \Delta p_x \approx h = 2\pi\hbar$ .

Das Ergebnis (15.6.1) kann auf beliebige klassische  $N$ -Teilchen-Systeme verallgemeinert werden: Ist dessen klassische Hamilton-Funktion durch

$$H(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N; \underline{p}_1, \dots, \underline{p}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) \tag{15.6.2}$$

gegeben, so ist die **semiklassische kanonische Zustandssumme**

$$Z_{sk} := \left( \frac{1}{2\pi\hbar} \right)^{3N} \int d^{3N}r \int d^{3N}p e^{-\beta H(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N; \underline{p}_1, \dots, \underline{p}_N)}. \tag{15.6.3}$$

Die Bezeichnung ‘semiklassisch’ bezieht sich dabei auf die Tatsache, dass hier die klassische Hamilton-Funktion mit dem Faktor  $(2\pi\hbar)^{-3}$  auftritt. Für ununterscheidbare Teilchen muss, wie schon früher, der zusätzliche Faktor  $\frac{1}{N!}$  berücksichtigt werden.

Mit Hilfe der semiklassischen Zustandssumme können wir nun den **klassischen Gleichverteilungssatz** ableiten:

Jeder klassische Freiheitsgrad, der quadratisch in die mechanische Energie eingeht, trägt  $\frac{1}{2}k_B T$  zur inneren Energie des Systems bei.

Wir betrachten hierzu ein System mit  $N_f$  Freiheitsgraden  $X_1, X_2, \dots, X_{N_f}$  und der Hamilton-Funktion  $H_0(X_1, \dots, X_{N_f})$ .<sup>6</sup> Wir fügen nun einen weiteren Freiheitsgrad  $X_{N_f+1}$  hinzu, der

<sup>6</sup>Für ein System aus  $N$  freien Teilchen ist z.B.  $N_f = 3N$  und  $X_j$  sind die Impulskomponenten.

quadratisch in die Energiefunktion eingeht:

$$H(X_1, \dots, X_{N_f}, X_{N_f+1}) = H_0(X_1, \dots, X_{N_f}) + CX_{N_f+1}^2. \quad (15.6.4)$$

Die innere Energie in semiklassischer Näherung erhalten wir dann durch den semiklassischen, kanonischen Mittelwert  $\langle \cdot \rangle_{sk}$  als

$$E = \langle H \rangle_{sk} = \langle H_0 \rangle_{sk} + \langle CX_{N_f+1}^2 \rangle_{sk}. \quad (15.6.5)$$

Der zusätzliche Beitrag zur inneren Energie ist also

$$\begin{aligned} \langle CX_{N_f+1}^2 \rangle_{sk} &= \frac{1}{Z_{sk}} \int d^{N_f+1} X e^{-\beta H_0(X_1, \dots, X_{N_f})} e^{-\beta CX_{N_f+1}^2} CX_{N_f+1}^2 \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dX_{N_f+1} e^{-\beta CX_{N_f+1}^2} CX_{N_f+1}^2}{\int_{-\infty}^{\infty} dX_{N_f+1} e^{-\beta CX_{N_f+1}^2}}, \end{aligned} \quad (15.6.6)$$

da sich die Integration über  $X_1, \dots, X_{N_f}$  gegen die entsprechenden Beiträge von der Zustandssumme  $Z_{sk}$  wegekürzt. Nach der Substitution  $x := \sqrt{\beta C} X_{N_f+1}$  erhalten wir

$$\begin{aligned} \langle CX_{N_f+1}^2 \rangle_{sk} &= \frac{1}{\beta} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-x^2}}{\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2}} \\ &= \frac{1}{2} k_B T. \end{aligned} \quad (15.6.7)$$

Da das ideale Gas  $3N$  quadratische Impulsfreiheitsgrade besitzt, können wir seine innere Energie direkt mit dem Gleichverteilungssatz bestimmen:

$$E = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (15.6.8)$$

und hieraus die Wärmekapazität

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} N k_B. \quad (15.6.9)$$

Bei einem harmonischer Kristall ist außerdem die potentielle Energie quadratisch in den Ortsfreiheitsgraden, sodass wir in diesem Fall  $6N$  quadratische Freiheitsgrade haben. Für die Wärmekapazität ergibt sich somit die **Dulong-Petit'sche Regel**

$$C_V = 3N k_B. \quad (15.6.10)$$

Bei molekularen Gasen gehen auch die Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade quadratisch in die Energie ein und tragen entsprechend zur Wärmekapazität (bei hohen Temperaturen) bei.

## 15.7 Die großkanonische Gesamtheit

Wir wollen nun Systeme mit variabler Teilchenzahl betrachten. System 1 stehe in Kontakt mit einem Reservoir (= System 2), mit dem es Energie und Teilchen austauschen kann, aber

$$E = E_1 + E_2, \quad \text{und} \quad N = N_1 + N_2 \quad \text{konstant.} \quad (15.7.1)$$

Wir fragen nun, mit welcher Wahrscheinlichkeit  $P^{(n)}$  sich das System in einem bestimmten Mikrozustand mit der Energie  $E_1^{(n)}$  und Teilchenzahl  $N_1^{(n)}$  befindet?

Analog zum Vorgehen in Kap. 15.2 findet man, dass  $P^{(n)}$  proportional zur Zahl der Mikrozustände des Reservoirs ist:

$$P^{(n)} \sim \Omega_2(E - E_1^{(n)}, N - N_1^{(n)}) = e^{\frac{1}{k_B} S_2(E - E_1^{(n)}, N - N_1^{(n)})}. \quad (15.7.2)$$

Da  $E_1^{(n)} \ll E$  und  $N_1^{(n)} \ll N$ , können wir wieder die Entropie bis zur 1. Ordnung entwickeln:

$$\begin{aligned} S_2(E - E_1^{(n)}, N - N_1^{(n)}) &\approx S_2(E, N) - E_1^{(n)} \frac{\partial S_2}{\partial E_2} - N_1^{(n)} \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \\ &= S_2(E, N) - \frac{E_1^{(n)}}{T} + \frac{\mu N_1^{(n)}}{T}, \end{aligned} \quad (15.7.3)$$

wobei  $T$  und  $\mu$  die Temperatur bzw. das chemische Potential des Reservoirs sind.

Kombinieren wir die letzten beiden Gleichungen, so erhalten wir die **großkanonische Verteilung**

$$P_{\text{gk}}^{(n)} = \frac{1}{Z_{\text{gk}}} e^{-\beta(E_n - \mu N_n)} \quad (15.7.4)$$

mit der **großkanonische Zustandssumme**

$$Z_{\text{gk}} = \sum_n e^{-\beta(E_n - \mu N_n)}. \quad (15.7.5)$$

Wir stellen nun die Verbindung zur Thermodynamik über die Shannon-Entropie (15.3.8) her, die ja für beliebige Wahrscheinlichkeitsverteilungen gilt:

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_n P_{\text{gk}}^{(n)} \ln \left( P_{\text{gk}}^{(n)} \right) = -k_B \sum_n P_{\text{gk}}^{(n)} (-\beta E_n + \beta \mu N_n - \ln Z_{\text{gk}}) \\ &= \frac{E}{T} - \frac{\mu N}{T} + k_B \ln Z_{\text{gk}}. \end{aligned} \quad (15.7.6)$$

Analog zur freien Energie definieren wir als neue Zustandsgröße das **großkanonische Potential**

$$J(T, V, \mu) := -k_B \ln Z_{\text{gk}} = E - TS - \mu N. \quad (15.7.7)$$

Dies ist die Legendre-Transformierte von  $E(S, V, N)$  bzgl.  $S$  und  $N$ .





# Kapitel 16

## Ideale Quantengase

Im Folgenden wollen wir die Idealisierung eines idealen Gases verlassen. Abweichungen vom Verhalten eines idealen klassischen Gases können verschiedene Ursachen haben:

- Wechselwirkungen zwischen den Molekülen: intermolekulare Kräfte sind i.a. abstoßend bei kleinen Abständen und anziehend bei großen. Das zugehörige Wechselwirkungspotential  $V(r)$  zwischen zwei Teilchen im Abstand  $r$  hat daher ein Minimum bei einem Abstand  $r_0$ , den man als bevorzugten Teilchenabstand interpretieren kann. Bei tiefen Temperaturen oder hohen Drücken führt ein solches Potential zur Bildung einer kondensierten Phase (= flüssig oder fest), bei der der Teilchenabstand ungefähr  $r_0$  ist.
- Quanteneffekte: Um zu sehen, wann diese wichtig werden, betrachten wir die Sackur-Tetrode-Gleichung (15.5.11) für die Entropie eines idealen Gases in der Form

$$S = Nk_B \left[ \ln \left( \frac{v}{\lambda_{th}^3} \right) + \frac{5}{2} \right] \quad (16.0.1)$$

mit  $v = V/N$ , dem Volumen pro Teilchen. Der mittlere Teilchenabstand ist daher von der Größenordnung  $v^{-1/3}$ . Man sieht, dass für  $v < e^{-5/2} \lambda_{th}^3$  die Entropie negativ wird, im Widerspruch zu den Hauptsätzen und der Boltzmann'schen Definition  $= k_B \ln \Omega$ , da ja die Zahl der Zustände  $\Omega \geq 1$  sein muss.

Hieraus können wir nun schliessen, dass die Form (16.0.1) ihre Gültigkeit verliert, wenn der mittlere Teilchenabstand vergleichbar mit der thermischen de Broglie-Wellenlänge  $\lambda_{th}$  wird, also insbesondere bei hohen Dichten. Da  $\lambda_{th} \propto T^{-1/2}$  tritt dies auch bei tiefen Temperaturen ein. In diesen Bereichen werden Quanteneffekte, d.h. die statistische Abstoßung bei Fermionen und die statistische Anziehung bei Bosonen, wichtig.

In realen Systemen überlagern sich Wechselwirkungs- und Quanteneffekte. In der Theorie ist aber eine Trennung möglich. Dies führt zum Konzept des idealen Quantengases, bei denen nur die Quanteneffekte eine Rolle spielen und die Wechselwirkungen vernachlässigt werden können.

## 16.1 Besetzungszahlen

Wir betrachten nicht-wechselwirkende quantenmechanische Teilchen mit den Einteilchenenergien  $\epsilon_k$ . Da die Teilchen ununterscheidbar sind, ist ein Mikrozustand  $\psi$  vollständig durch die Besetzungszahlen  $n_k$  dieser Einteilchenzustände festgelegt:

$$\psi = \{n_1, n_2, \dots\}. \quad (16.1.1)$$

Dabei ist  $n_k$  die Zahl der Teilchen im Zustand  $k$ . Für Fermionen ist  $n_k = 0, 1$  (Pauli-Prinzip), für Bosonen  $n_k = 0, 1, 2, \dots, N_\psi$ . Die Energie  $E_\psi$  und Teilchenzahl  $N_\psi$  des Zustandes  $\psi$  lassen sich durch die Besetzungszahlen ausdrücken:

$$E_\psi = \sum_k n_k \epsilon_k, \quad \text{und} \quad N_\psi = \sum_k n_k. \quad (16.1.2)$$

Da man bei der kanonische Behandlung die Nebenbedingung  $N = N_\psi$  berücksichtigen muss, ist diese schwieriger als die großkanonische Behandlung. Die großkanonische Zustandssumme des Systems lässt sich relativ einfach bestimmen:

$$\begin{aligned} Z_{gk} &= \sum_\psi e^{-\beta(E_\psi - \mu N_\psi)} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{-\beta(\sum_k n_k \epsilon_k - \mu \sum_k n_k)} \\ &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \left( \prod_k e^{-\beta n_k (\epsilon_k - \mu)} \right) = \prod_k \left( \sum_{n_k} e^{-\beta n_k (\epsilon_k - \mu)} \right) =: \prod_k Z_{gk}^{(k)} \end{aligned} \quad (16.1.3)$$

mit der großkanonische Zustandssumme  $Z_{gk}^{(k)}$  zum Einteilchenzustand  $k$ . Wir sehen, dass die großkanonische Zustandssumme  $Z_{gk}$  ähnlich wie im kanonischen Fall faktorisiert. Allerdings beziehen sich nun die Faktoren auf Einteilchenzustände, nicht auf einzelne Teilchen!

Das großkanonische Potential ist

$$J = -k_B T \ln Z_{gk} = -k_B T \sum_k \ln Z_{gk}^{(k)} =: \sum_k J_k \quad (16.1.4)$$

mit

$$J_k = -k_B T \ln Z_{gk}^{(k)}. \quad (16.1.5)$$

Das chemische Potential  $\mu$  wird über die mittlere Gesamtteilchenzahl festgelegt:

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = \sum_k \langle n_k \rangle \quad (16.1.6)$$

mit

$$\langle n_k \rangle = -\frac{\partial J_k}{\partial \mu}, \quad (16.1.7)$$

der mittleren Teilchenzahl im Zustand  $k$ .

Wir bestimmen nun  $\langle n_k \rangle$  getrennt für den Fall von Fermionen und Bosonen.

- Für Fermionen ist  $n_k = 0, 1$  und somit

$$J_k = 1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} \quad (16.1.8)$$

d.h.

$$\langle n_k \rangle = -k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}) = \frac{e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1}. \quad (16.1.9)$$

Die Verteilung von Fermionen genügt also der **Fermi-Dirac-Verteilung**

$$\boxed{\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1}}. \quad (16.1.10)$$

In der Fermi-Dirac-Verteilung sind Zustände mit  $\epsilon_k \ll \mu$  stets besetzt ( $\langle n_k \rangle \approx 1$ ) und Zustände mit  $\epsilon_k \gg \mu$  stets unbesetzt ( $\langle n_k \rangle \approx 0$ ). Für  $\epsilon_k = \mu$  ist  $\langle n_k \rangle = \frac{1}{2}$ .

- Für Bosonen ist  $n_k = 0, 1, 2, \dots$  und somit

$$Z_{gk}^{(k)} = \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)})^n = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}}, \quad (16.1.11)$$

wobei wir im letzten Schritt ausgenutzt haben, dass es sich um eine geometrische Reihe handelt. Da

$$J_k = k_B T \ln(1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}) \quad (16.1.12)$$

folgt für die mittleren Besetzungszahlen

$$\langle n_k \rangle = -k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln(1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}) = \frac{e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1}. \quad (16.1.13)$$

Die Verteilung von Bosonen genügt der **Bose-Einstein-Verteilung**

$$\boxed{\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1}}. \quad (16.1.14)$$

Damit  $\langle n_k \rangle > 0$  ist, muss  $\epsilon_k > \mu$  sein (für alle  $k$ ). Bezeichnen wir die Einteilchen-Grundzustandsenergie durch  $\epsilon_0 := \min_k \{\epsilon_k\}$ , so lautet die Konsistenzbedingung  $\mu < \epsilon_0$ . Später werden wir sehen<sup>1</sup>, dass für  $\mu \rightarrow \epsilon_0$  die sog. Bose-Einstein-Kondensation eintritt.

Wir können unsere Ergebnisse für die Verteilung der Besetzungszahlen von idealen Quantengasen kompakt zusammenfassen:

$$\boxed{\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1} \quad \text{mit} \quad \begin{cases} + & \text{für Fermionen} \\ - & \text{für Bosonen} \end{cases}}. \quad (16.1.15)$$

Ähnlich wie in der Quantenmechanik<sup>2</sup> unterscheiden sich Bosonen und Fermionen “nur” durch das Vorzeichen in (16.1.15). Wir werden im Folgenden sehen, dass dieses Vorzeichen aber zu grundlegend unterschiedlichem physikalischen Verhalten führt.

<sup>1</sup>Siehe Kap. 16.3.1

<sup>2</sup>Dort war es das Verhalten der Wellenfunktion unter Vertauschungen.

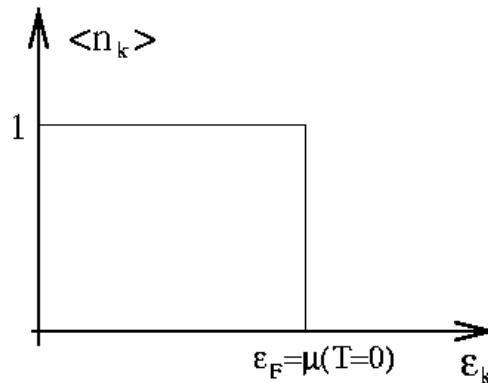


Abbildung 16.2.1: Die Fermi-Verteilung bei  $T = 0$ . Alle Einteilchenzustände bis zur Fermi-Energie  $\epsilon_F = \mu(T = 0)$  sind besetzt.

## 16.2 Das ideale Fermi-Gas

Im Folgenden wollen wir uns die Eigenschaften idealer Fermi-Gase genauer ansehen.

### 16.2.1 Grundzustand ( $T = 0$ )

Wir beginnen mit dem Fall  $T = 0$ , d.h.  $\beta = \infty$ . Die Fermi-Dirac-Verteilung wird dann zu einer Stufenfunktion

$$\langle n_k \rangle = \begin{cases} 1 & \epsilon_k < \mu \\ 0 & \epsilon_k > \mu \end{cases}. \quad (16.2.1)$$

Den Zustand niedrigster Energie erhält man, indem man die Einteilchenzustände mit zunehmender Energie auffüllt, beginnend mit  $\epsilon_0$ . Auf Grund des Pauli-Prinzips kann jeder Einteilchenzustand nur ein Teilchen aufnehmen. Um die  $N$  Teilchen unterzubringen, muss man daher bis zu einer Maximalenergie besetzen, der **Fermi-Energie**  $\epsilon_F$ . Wegen (16.2.1) gilt

$$\mu(T = 0) = \epsilon_F \quad \text{für Fermionen.} \quad (16.2.2)$$

Die Fermi-Kante bei  $\epsilon_k = \epsilon_F$  trennt die besetzten von den unbesetzten Zuständen (Abb. 16.2.1). Wir wollen nun  $\epsilon_F$  explizit berechnen. Dazu betrachten wir wieder die Einteilchenzustände eines freien quantenmechanischen Teilchens der Masse  $m$  in einem Kubus  $V = L^3$ :

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{mit} \quad \underline{k} = \frac{\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) \quad (n_j \in \mathbb{N}). \quad (16.2.3)$$

Die Zustände mit  $\epsilon_k \leq \epsilon_F$  bilden einen Oktanten der dreidimensionalen **Fermi-Kugel** im Raum der Vektoren  $\underline{n} = (n_x, n_y, n_z)$  (siehe Abb. 16.2.2) mit dem Radius

$$n_{\max} = \sqrt{\frac{2mL^2\epsilon_F}{\hbar^2\pi^2}}. \quad (16.2.4)$$

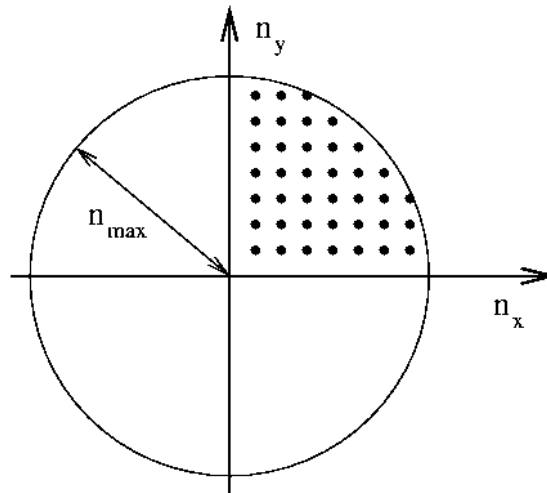


Abbildung 16.2.2: Darstellung der Fermi-Kugel in zwei Dimensionen. Die Zahl der Zustände in der Fermi-Kugel im ersten Oktanten muss gleich der Gesamtzahl  $N$  der Teilchen sein.

Dies ist analog zur Argumentation im Falle der Impulskugel beim klassischen idealen Gas, siehe z.B. (14.2.21).

Der Wert von  $n_{\max}$  ergibt sich aus der Forderung, dass die Zahl der Zustände im Kugeloktanten gerade gleich  $N$  ist:

$$N = (2s + 1) \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} n_{\max}^3 = \frac{2s + 1}{6\pi^2} \left( \frac{2m\epsilon_F}{\hbar^2} \right)^{3/2} V. \quad (16.2.5)$$

Der letzte Faktor ist das Volumen einer Kugel vom Radius  $n_{\max}$ . Das die physikalischen Zustände nur in einem Oktanten liegen, wird durch den Faktor  $\frac{1}{8}$  berücksichtigt. Der Faktor  $2s + 1$  ist die Zahl der Spinzustände für Teilchen mit Spin  $s$ . Wir gehen im Folgenden von Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen aus, so dass  $2s + 1 = 2$  ist. Damit ergibt sich für die Fermi-Energie

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2}{v} \right)^{2/3} =: \frac{p_F^2}{2m} \quad (16.2.6)$$

wobei wir das Volumen pro Teilchen  $v = V/N$  eingeführt haben.

Die Fermi-Energie  $\epsilon_F \sim \frac{\hbar^2}{2m} v^{-2/3}$  ist also proportional zur Einschlussenergie<sup>3</sup>, die quantenmechanisch zum Einschluss eines Teilchens in ein Volumen mit linearen Ausdehnungen  $v^{1/3}$  notwendig ist. Im vorliegenden Fall ist die Bewegung aber nicht durch Wände, sondern durch andere Teilchen eingeschränkt.

In (16.2.6) haben wir schon den **Fermi-Impuls**

$$p_F = \frac{\sqrt{2m\epsilon_F}}{\hbar} \quad (16.2.7)$$

<sup>3</sup>Siehe die Argumentation in Kap. 4.7.

eingeführt. Andere gebräuchliche Größen sind die **Fermi-Geschwindigkeit**

$$p_F = \frac{p_F}{m} \quad (16.2.8)$$

und die **Fermi-Temperatur**

$$T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B}. \quad (16.2.9)$$

Bei  $T = T_F$  ist die thermische de Broglie-Wellenlänge  $\lambda_{\text{th}} \approx 1.15v^{1/3}$ , also ungefähr gleich dem mittleren Teilchenabstand. Im Einklang mit den einführenden Bemerkungen dominieren daher für  $T \ll T_F$  die Quanteneffekte. In diesem Bereich nennt man das Fermi-Gas **entartet**.

Wir wollen nun die thermodynamischen Zustandsgleichungen des Fermi-Gases bei  $T = 0$  ableiten. Dazu muss zunächst die innere Energie  $E$  bestimmt werden. Da die Energie pro Teilchen maximal gleich der Fermi-Energie ist, erwarten wir eine Beziehung von der Form

$$E = \alpha \epsilon_F N \quad (16.2.10)$$

mit einem noch zu bestimmenden Faktor  $0 < \alpha < 1$ . Dieser kann entweder durch eine Mittelung der Energien über die Fermi-Kugel bestimmt werden oder aus thermodynamischen Überlegungen. Wir wählen hier den zweiten Weg. Da  $\epsilon_F \sim N^{2/3}$ , ist die innere Energie wegen (16.2.10) von der Form  $E = CN^{5/2}$  mit einer Konstanten  $C$ , die unabhängig von  $N$  ist. Somit gilt

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} = \frac{\partial}{\partial N} CN^{5/2} = \frac{5}{3} \frac{E}{N} = \frac{5}{3} \alpha \epsilon_F. \quad (16.2.11)$$

Bei  $T = 0$  ist  $\mu = \epsilon_F$  und daher  $\alpha = \frac{3}{5}$ . Somit ist die innere Energie eines entarteten idealen Fermi-Gases durch

$$E = \frac{3}{5} N \epsilon_F \quad (16.2.12)$$

gegeben. Sie hat die Volumenabhängigkeit  $E \sim V^{-2/3}$ , da  $\epsilon_F \sim V^{-2/3}$  ist. Hieraus ergibt sich für den Druck

$$P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = \frac{2}{5} \frac{N}{V} \epsilon_F. \quad (16.2.13)$$

Auf Grund der statistischen Abstoßung ist  $P(T = 0) \neq 0$ . Die Beziehung

$$P = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \quad (16.2.14)$$

zwischen Druck und der Dichte der inneren Energie gilt genauso für klassische ideale Gase, wie man leicht überprüft. In den Übungen werden wir sehen, dass sie tatsächlich für jedes ideale Gas aus nicht-relativistischen massiven Teilchen gilt.

## 16.2.2 Beispiele für stark entartete Quantengase

Wir wollen uns zwei Beispiele für stark entartete Fermigase näher ansehen.

### Leitungselektronen in Metallen

Die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen in Metallen untereinander wird durch die positiven Metallionen des Metallgitters stark abgeschirmt. Daher kann man die Leitungselektronen in Metallen in guter Näherung als ideales Fermi-Gas betrachten. In den meisten Metallen trägt jedes Atom ein Leitungselektron bei. Der mittlere Abstand zwischen den Leitungselektronen ist daher ungefähr gleich dem atomaren Gitterabstand.

Als Beispiel betrachten wir Natrium. Aus der Gitterkonstanten ergibt sich für den mittleren Abstand  $v^{1/3} \approx 3,4 \text{ \AA}$ . Gehen wir von einem freien Fermi-Gas aus, so liefern (16.2.6) und (16.2.9) als Abschätzung für die Fermi-Temperatur  $T_F \approx 36000 \text{ K}$  und die Fermi-Geschwindigkeit  $v_F \approx 1,1 \cdot 10^6 \text{ m/s}$ . Experimentell findet man  $T_F = 29000 \text{ K}$ . Da  $T_F \gg$  Zimmertemperatur, verhält sich das Gas der Leitungselektronen bei  $T = 300 \text{ K}$  ungefähr so wie bei  $T = 0 \text{ K}$ . Da  $v_F \ll c$  handelt es sich außerdem um ein nicht-relativistisches Gas.

### Weißer Zwerge

Weißer Zwerge sind Sterne mit einer Masse  $M$ , die zwischen 20% und 140% der Sonnenmasse  $M_S$  liegt und deren Radius  $R$  ungefähr von der Größenordnung des Erdradius ist. Bei solch extremen Dichten ist die Materie praktisch vollständig ionisiert. Die Elektronen bilden ein entartetes Fermi-Gas mit der Fermi-Temperatur  $T_F \approx 10^9 \text{ K}$ , was etwa der 100fachen physikalischen Temperatur  $T \approx 10^7 \text{ K}$  des Sterns entspricht. Wir können sie daher als ein entartetes Fermi-Gas beschreiben.

Aus dem Gleichgewicht zwischen dem Fermi-Druck  $P = \frac{2}{5} \frac{\epsilon_F}{v}$  (siehe (16.2.13)) der Elektronen und der Gravitationskraft ergibt sich  $R \sim M^{-1/3}$ , d.h. der Radius eines weißen Zwerges nimmt mit zunehmender Masse  $M$  ab! Die Dichte des Elektronengases (und damit  $v_F$ ) nimmt mit zunehmender Masse weiter zu. Irgendwann wird das Fermi-Gas dann relativistisch und die oben abgeleiteten Ausdrücke sind nicht mehr gültig. Das relativistische Fermi-Gas kann den Stern nicht mehr gegen den Gravitationsdruck stabilisieren. Jenseits der sog. Chandrasekhar-Grenze von etwa 1,4 Sonnenmassen kollabiert der Stern dann zu einem Neutronenstern (der als entartetes Neutronen-Gas beschrieben werden kann) oder zu einem schwarzen Loch.

Die beiden Beispiele zeigen, dass das Pauli-Prinzip bei tiefen Temperaturen zu einem Verhalten Fermionen führt, das sich deutlich von der klassischen Vorstellung eines Systems am absoluten Nullpunkt unterscheidet. Abhängig von der Dichte des Gases können die Teilchen hohe Geschwindigkeiten erreichen. Sie üben dabei einen erheblichen Druck aus, der etwa so groß wie der eines klassischen Gases bei  $T = T_F$  ist.

### 16.2.3 Endliche Temperaturen ( $0 < T \ll T_F$ )

Bei endlichen Temperaturen  $T > 0$  wird die Fermi-Kante etwas aufgeschmolzen (Abb. 16.2.3). Bei relativ niedrigen Temperaturen werden einige Teilchen von Energien knapp unterhalb von  $\epsilon_F$  auf Energien knapp oberhalb von  $\epsilon_F$  angeregt. Ist die typische Anregungsenergie  $\Delta\epsilon$ , so betrifft dies den Bruchteil  $\Delta\epsilon/\epsilon_F$  der  $N$  Teilchen. Somit erhöht sich die innere Energie. Diese Erhöhung lässt sich aus dem Bruchteil der angeregten Teilchen und deren typischen Anregungsenergie



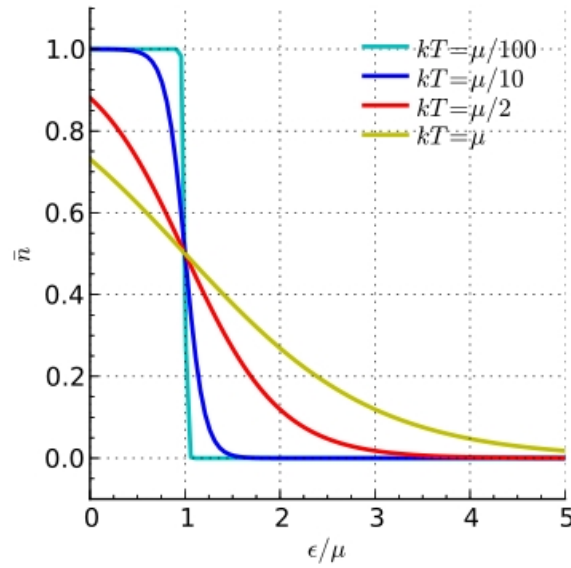


Abbildung 16.2.3: Die Fermi-Verteilung bei endlichen Temperaturen (hier gemessen in Relation zum chemischen Potential  $\mu$ ). Je höher die Temperatur wird, umso stärker “schmilzt” die Fermikante ab.

abschätzen. Da diese von der Größenordnung der thermischen Energie ist ( $\Delta\epsilon \approx k_B T$ ), ergibt sich

$$E(T) - E(T = 0) \approx \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_F} N \Delta\epsilon \approx \frac{N(k_B T)^2}{\epsilon_F}, \quad (16.2.15)$$

d.h. die innere Energie hängt quadratisch von der Temperatur ab. Da nur die thermisch angeregten Teilchen zur Wärmekapazität beitragen, ergibt sich diese zu

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} \approx k_B N \frac{T}{T_F}, \quad (16.2.16)$$

d.h. linear in  $T$ . Eine exakte Rechnung liefert

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} k_B N \frac{T}{T_F} \quad \text{für } T \ll T_F. \quad (16.2.17)$$

Hieraus ergibt sich die Möglichkeit einer experimentellen Bestimmung der Fermi-Temperatur  $T_F$ , indem man  $\frac{C_V}{T}$  gegen  $T$  aufträgt. Für  $T \rightarrow 0$  verschwindet der Beitrag der Gitterschwingungen, der proportional zu  $T^3$  ist (siehe Übungen und Kap. 16.4) und der Achsenabschnitt der resultierenden Geraden ist  $\frac{\pi^2}{2} \frac{Nk_B}{T_F}$ .

Eine weitere Folgerung aus dem obigen Ergebnis ist die Tatsache, dass die Wärmekapazität bei  $T = 0$  tatsächlich verschwindet. Diese Konsequenz aus dem 3. Hauptsatz haben wir zum ersten Mal direkt verifiziert. Bei  $T \approx T_F$  ist  $C_V$  gemäß (16.2.17) von der Größenordnung  $Nk_B$ , d.h. vergleichbar mit der Wärmekapazität  $\frac{3}{2}Nk_B$  des klassischen idealen Gases. Für  $T \gg T_F$  ist dann  $C_V \approx \frac{3}{2}Nk_B$ .

## 16.3 Das ideale Bose-Gas

### 16.3.1 Bose-Einstein-Kondensation

Zunächst analysieren wir wieder den Grundzustand  $T = 0$ . Bei Bosonen finden sich dann *alle* Teilchen im Einteilchen-Grundzustand. Betrachten wir wieder freie Teilchen im Volumen  $V = L^3$ , so ist der dieser durch die Wellenzahl  $\underline{k}_0 = \frac{\pi}{L}(1, 1, 1)$  charakterisiert und hat daher die Energie

$$\epsilon_0 = \epsilon_{\underline{k}_0} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2mL^2}. \quad (16.3.1)$$

Der Wert des chemischen Potentials bei  $T = 0$  wird durch die Bedingung, dass die Besetzungszahl  $n_0$  des Grundzustandes für  $\beta \rightarrow \infty$  gerade durch die Gesamtteilchenzahl  $N$  gegeben ist:

$$n_0 = \langle n_{\underline{k}_0} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_0 - \mu)} - 1} = N. \quad (16.3.2)$$

Daher ist

$$\mu = \epsilon_0 - k_B T \ln \left( 1 + \frac{1}{N} \right) \approx \epsilon_0 - \frac{k_B T}{N}, \quad (16.3.3)$$

wobei wir den Logarithmus für große  $N$  gemäß  $\ln(1+x) \approx x$  entwickelt haben. Für niedrige Temperaturen, d.h.  $\beta \rightarrow \infty$ , haben wir daher

$$\mu \rightarrow \epsilon_0 \quad \text{für } \beta \rightarrow \infty. \quad (16.3.4)$$

In makroskopischen Systemen ( $L \gg 1$ ) ist  $\epsilon_0$  sehr klein, typischerweise von der Ordnung  $1/L^2$ . Daher gilt

$$\mu(T = 0) = 0 \quad \text{für Bosonen.} \quad (16.3.5)$$

Wir betrachten nun das Verhalten des chemischen Potentials bei hohen Temperaturen. Dort verhält sich das Bosegas wie ein klassisches ideales Gas und nach Kap. 15.5 haben wir

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -k_B T \ln \left( \frac{v}{\lambda_{th}^3} \right). \quad (16.3.6)$$

Im klassischen Bereich  $v \gg \lambda_{th}^3$  ist daher  $\mu < 0$  und nimmt mit zunehmender Temperatur weiter ab. Es stellt sich daher die Frage, ob das chemische Potential  $\mu$  in einem ganzen Intervall  $0 \leq T \leq T_B$  verschwindet oder nur exakt bei  $T = 0$ ?

Für  $T > 0$  ist das chemische Potential durch

$$n_0 + \sum_{\underline{k} (\epsilon_{\underline{k}} > \epsilon_0)} \langle n_{\underline{k}} \rangle = N \quad (16.3.7)$$

bestimmt. Hierbei haben wir die mittlere Besetzung  $n_0$  des Grundzustandes separiert, so dass nur über die angeregten Zustände summiert wird. Wir wollen nun bestimmen, in welchem Temperaturbereich (16.3.7) durch  $\mu = 0$  gelöst wird. Hierzu wandeln wir die Summe unter der Annahme

$\mu = 0$  wieder in ein Integral über einen Oktanten im Impulsraum um (für spinlose Bosonen, d.h.  $s = 0$ ):

$$\begin{aligned} \sum_{\underline{k} (\epsilon_{\underline{k}} > \epsilon_0)} \langle n_{\underline{k}} \rangle &\approx \frac{1}{8} \left( \frac{L}{\pi} \right)^3 \int d^3k \frac{1}{e^{\beta \hbar^2 k^2 / 2m} - 1} \\ &= \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2mk_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^{x^2} - 1}, \end{aligned} \quad (16.3.8)$$

wobei wir beim Übergang zur zweiten Zeile mit  $x = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2mk_B T}} k$  substituiert haben. Das Integral kann numerisch ausgewertet werden und liefert 1.157. Somit erhalten wir

$$\sum_{\underline{k} (\epsilon_{\underline{k}} > \epsilon_0)} \langle n_{\underline{k}} \rangle \Big|_{\mu=0} = 2.612 \cdot \frac{V}{\lambda_{th}^3}. \quad (16.3.9)$$

Dieses Ergebnis können wir folgendermaßen interpretieren: Der Anteil der angeregten Teilchen ( $\epsilon_{\underline{k}} > \epsilon_0$ ) nimmt mit zunehmender Temperatur zu, bis er bei der **Bose-Temperatur**  $T_B$  gleich der Gesamtteilchenzahl  $N$  ist. Die Bose-Temperatur ist dabei durch

$$T_B \approx 6.626 \cdot \frac{\hbar^2}{2mk_B T v^{2/3}} \quad (16.3.10)$$

gegeben. Eine exakte Rechnung liefert

$$T_B = 2\pi (\zeta(3/2))^{-2/3} \frac{\hbar^2}{mk_B T v^{2/3}} \quad (16.3.11)$$

mit der Zetafunktion  $\zeta(x)$ .

$T_B$  hat die gleiche Form wie  $T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2}{v} \right)^{2/3}$ . Tatsächlich gilt (bei gleicher Temperatur  $T$  und Dichte  $1/v$ )

$$\frac{T_F}{T_B} \approx 1.44. \quad (16.3.12)$$

Dies ist nicht sonderlich überraschend, da  $T_B$  und  $T_F$  durch die Bedingung  $\frac{v}{\lambda_{th}^3} \approx 1$  charakterisiert sind.

Zusammenfassend können wir also feststellen, dass (16.3.7) im Intervall  $0 \leq T \leq T_B$  durch  $\mu = 0$  gelöst wird (siehe Abb. 16.3.1). Dort ist die Besetzung des Grundzustandes

$$n_0 = N - 2.612 \cdot \frac{V}{\lambda_{th}^3} \geq 0. \quad (16.3.13)$$

Da die Zahl der angeregten Teilchen nach (16.3.8) von der Form  $CT^{3/2}$  (mit einer Konstanten  $C$ ) ist und  $n_0(T_B) = 0$ , so können wir die Besetzung des Grundzustandes auch kompakt in der Form

$$n_0 = N \left( 1 - \left( \frac{T}{T_B} \right)^{3/2} \right) \quad (16.3.14)$$

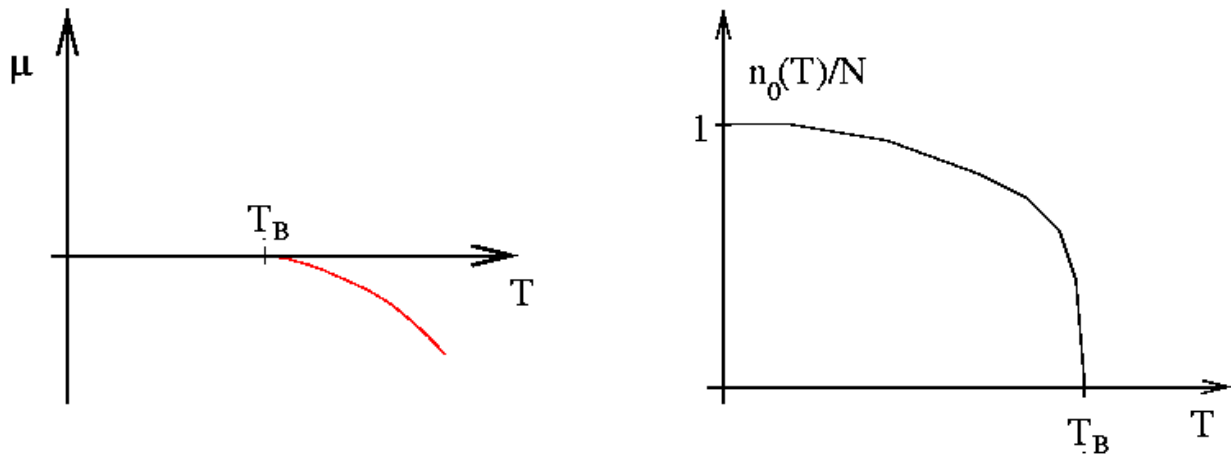


Abbildung 16.3.1: Verlauf des chemischen Potentials eines idealen Bose-Gases (links) und der Bruchteil der angeregten Teilchen (rechts).

darstellen (siehe Abb. 16.3.1). Für  $T < T_B$  ist also der Einteilchen-Grundzustand durch eine *makroskopische* Zahl von Teilchen besetzt ( $n_0 \sim N$ ). Diese Phänomen bezeichnet man auch als **Bose-Einstein-Kondensation**. Es wurde von Einstein 1925 vorhergesagt. Die Teilchen im Grundzustand bilden dabei das **Kondensat**. Das Kondensat ist makroskopisch, zeigt aber quantenmechanische Eigenschaften, die man sonst nur von Atomen oder Molekülen kennt.

### 16.3.2 Thermodynamik der kondensierten Phase

Als Nächstes wollen wir nun die thermodynamischen Eigenschaften der kondensierten Phase bestimmen. Dazu benötigen wir die innere Energie für  $T < T_B$ . Für  $T > T_B$  wissen wir ja schon, dass sich das ideale Bosegas näherungsweise wie ein ideales klassisches Gas verhält. Da  $\epsilon_0$  sehr klein ist, tragen nur Teilchen in angeregten Zuständen zur inneren Energie  $E$  bei. Wir nehmen nun an, dass jedes angeregte Teilchen einen Beitrag von der Ordnung der thermischen Energie  $k_B T$  liefert. Dies liefert die Abschätzung

$$E \sim k_B T \cdot \frac{V}{\lambda_{th}^3} \sim VT^{5/2}. \quad (16.3.15)$$

Diese wird durch die genaue Rechnung bestätigt:

$$\begin{aligned} E &= \sum_{\mathbf{k}; \epsilon_{\mathbf{k}} > \epsilon_0} \epsilon_{\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{V}{2\pi^2} \cdot \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2mk_B T}{\hbar^2} \right)^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^4 dx}{e^{x^2} - 1} \\ &\approx 2.013 \cdot k_B T \cdot \frac{V}{\lambda_{th}^3} = 0.771 k_B T (N - n_0), \end{aligned} \quad (16.3.16)$$

d.h. jedes angeregte Teilchen trägt  $0.771 k_B T$  zur inneren Energie bei. Dies ist etwa halb so viel wie beim klassischen idealen Gas.

Wir können nun die Wärmekapazität bestimmen:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{5}{2} \cdot \frac{E}{T} \approx 1.93k_B(N - n_0) \sim T^{3/2}. \quad (16.3.17)$$

Dabei haben wir zunächst ausgenutzt, dass  $E \sim T^{5/2}$  ist. Die Wärmekapazität verhält sich also bei tiefen Temperaturen anders als die des Fermigas, die ja eine lineare Temperaturabhängigkeit zeigt ( $C_V \sim T$ ). Bei der Bose-Temperatur  $T = T_B$  ist  $n_0 = 0$  und somit  $C_V \approx 1.93k_B N$ , also größer als beim klassischen idealen Gas ( $C_V = \frac{3}{2}k_B N$ ). Da sich  $C_V$  für sehr große Temperaturen dem klassischen Wert  $\frac{3}{2}k_B N$  annähert, muss  $C_V$  in der Nähe von  $T_B$  ein Maximum aufweisen. Tatsächlich stellt sich heraus, dass das Maximum exakt bei  $T_B$  liegt und  $\frac{\partial C_V}{\partial T}$  dort unstetig ist. Auf Grund dieser Unstetigkeit ist die Bose-Einstein-Kondensation ein Phasenübergang.

Den Druck des Bose-Gases können wir aus der allgemeinen Beziehung (16.2.14) zwischen Druck und Energiedichte bestimmen:

$$P = \frac{2}{3} \frac{E}{V} \approx 1.342 \cdot \frac{k_B T}{\lambda_{th}^3} \sim T^{5/2}. \quad (16.3.18)$$

Für  $T < T_B$  ist  $P$  unabhängig vom Volumen  $V$ . Die Isothermen in der  $P - V$ -Ebene verlaufen daher unterhalb eines kritischen Volumens, das sich aus der Bedingung  $T = T_B$  ergibt, horizontal. Dort ist die isotherme Kompressibilität

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \infty. \quad (16.3.19)$$

Allgemein weiss man aus der Theorie der Phasenübergänge, dass horizontale Isothermen auf die Koexistenz zweier Phasen unterschiedlicher Dichte hinweisen (z.B. Gas und Flüssigkeit). Im Koexistenzgebiet führt eine Verringerung des Volumens zu einer Erhöhung des Anteils der Teilchen in der dichteren Phasen, ohne zusätzliche Druckerhöhung! Diese Bild gilt auch bei der Bose-Einstein-Kondensation. Die dichtere Phase ist dabei das Kondensat, das tatsächlich eine unendliche Dichte hat, da wir die Teilchen als punktförmig angenommen haben. Aus diesem Grund geht die horizontale Isotherme bis herunter zu  $V = 0$ .

### 16.3.3 Physikalische Realisierung der Bose-Einstein-Kondensation

Die experimentelle Realisierung der Bose-Einstein-Kondensation ist nicht einfach. Schon Einstein äusserte starke Zweifel an der Realisierbarkeit des Phänomens. So verwundert es nicht, dass es nach der theoretischen Vorhersage mehr als 70 Jahre bis zur Demonstration im Labor gedauert hat. Hierzu wurden atomare Gase mit relativ hoher Masse verwendet. Ein Blick auf (16.3.10) zeigt, dass die Bose-Einstein-Kondensation bei sehr hohen Dichten und/oder sehr tiefen Temperaturen auftreten sollte. Unter solchen Bedingungen gehen aber Gase aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Atomen in eine kondensierte (flüssige oder feste) Phase über. Sie können daher nicht mehr als ideal behandelt werden, denn die Wechselwirkungseffekte überdecken dann die Quanteneffekte.

Ein Kandidat für die experimentelle Realisierung der Bose-Einstein-Kondensation war die von Heike Kammerlingh-Onnes 1924 entdeckte **Superfluidität** von  $^4\text{He}$ . Er beobachtete, dass flüssiges He bei etwa 2.18 K in eine neue Phase (He II) übergeht, in der die Viskosität verschwindet. Fritz London schlug dann 1938 vor, diesen Übergang als modifizierte Bose-Einstein-Kondensation zu interpretieren. Dies lag auch deshalb nahe, da die Bose-Temperatur für flüssiges Helium bei etwa 3.14 K liegt, und damit nahe bei der beobachteten Übergangstemperatur. Außerdem zeigt die Wärmekapazität am Übergang ein ähnliches Verhalten wie die für das ideale Bose-Gas vorhergesagte Spitze bei  $T = T_B$ .

Auf Grund dieser Analogie zum Bose-Gas entwickelte London die **Zwei-Flüssigkeiten-Theorie**, mit der sich viele Eigenschaften der Superfluidität erklären lassen. Die beiden Flüssigkeiten sind dabei das (reibunglose) Kondensat und die angeregten Teilchen, die sich wie eine "normale" Flüssigkeit verhalten. Heute weiss man aber, dass die beiden Phänomene nur oberflächlich verwandt sind. Der Charakter des superfluiden Übergangs unterscheidet sich durch die starken Wechselwirkungen zwischen den He-Atomen doch von der Bose-Einstein-Kondensation im idealen Bose-Gas.

Die experimentelle Realisierung der Bose-Einstein-Kondensation in verdünnten Gasen gelang dann erst 1995 unabhängig voneinander den Gruppen um Carl Wieman und Eric Cornell in Boulder (Colorado) und um Wolfgang Ketterle am MIT in Cambridge (Massachusetts). Wieman, Cornell und Ketterle erhielten dafür 2001 den Nobelpreis für Physik. Beide Gruppen benutzten für ihre Experimente Alkali-Atome ( $^{87}\text{Rb}$  bzw. Na). Diese wurden in sogenannten Atomfallen durch elektromagnetische Felder eingeschlossen und mittels Laser-Doppler- und Verdampfungskühlung auf Temperaturen im Nano-Kelvin-Bereich abgekühlt. Der Gleichgewichtszustand bei derart niedrigen Temperaturen ist, wie oben bereits erwähnt, flüssig oder fest. Daher sind die Atome in der Falle befinden nicht im Gleichgewicht, sondern in einem metastabilen Zustand. Die Kunst besteht dann darin, sie zur Bose-Einstein-Kondensation zu bringen, bevor die Wechselwirkungen zum Übergang in eine kondensierte Phase führen. Zum Nachweis der Kondensation wird das Fallenpotential abgeschaltet. Die Atomwolke fliegt dann auseinander und das Dichteprofil liefert ein direktes Abbild der Geschwindigkeitsverteilung in der Falle. Das Kondensat erscheint als scharfe Spitze um den Impuls  $\underline{p} = 0$ .

## 16.4 Das Photonengas

In der Quantenmechanik haben wir bereits das Problem der Hohlraumstrahlung erwähnt, das Max Planck 1900 zur Formulierung seiner Quantenhypothese führte. Wir kommen nun auf dieses Problem zurück und behandeln, Bose (1924) folgend, das Strahlungsfeld in einem Hohlraum als ideales Gas aus masselosen, relativistischen Teilchen. Es setzt sich zusammen aus Photonen mit Impuls  $\hbar\underline{k}$  und Energie  $\hbar\omega$ , wobei  $\underline{k}$  und  $\omega$  Wellenzahl und Frequenz der elektromagnetischen Wellen sind. Zur statistischen Behandlung des Wellenfeldes müssen wir zunächst die folgende Frage beantworten: *Wie viele Photonen mit Wellenvektor  $\underline{k}$  gibt es bei der Temperatur  $T$ ?*

Der Mikrozustand des elektromagnetischen Feldes mit  $n_{\underline{k}}$  Photonen hat die Energie  $\epsilon_{\underline{k}} = n_{\underline{k}}\hbar c k$

mit  $k = |\underline{k}|$ . Der kanonische Mittelwert  $\langle n_{\underline{k}} \rangle$  der Besetzungszahl ist daher

$$\langle n_{\underline{k}} \rangle = \frac{1}{Z(\underline{k})} \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta n \hbar c k} \quad (16.4.1)$$

mit der Zustandssumme

$$Z(\underline{k}) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hbar c k} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar c k}}, \quad (16.4.2)$$

wobei wir ausgenutzt haben, dass es sich um eine geometrische Reihe handelt. Somit ergibt sich die mittlere Besetzungszahl zu

$$\langle n_{\underline{k}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar c k} - 1}, \quad (16.4.3)$$

d.h. sie genügt einer Bose-Einstein-Verteilung mit  $\mu = 0$ .

Das Verschwinden des chemischen Potentials kommt nicht unerwartet, da die Teilchenzahl der Photonen nicht erhalten ist (durch Emission und Absorption an den Wänden des Hohlraums). Daher gibt es keine Möglichkeit, die Photonenzahl unabhängig von der Temperatur zu kontrollieren. Bei vorgegebener Temperatur  $T$  wird sich die Photonenzahl so einstellen, dass die freie Energie des Systems minimiert wird. Nach (15.4.4) ist dann

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = 0. \quad (16.4.4)$$

Eine ähnliche Situation haben wir in der Tieftemperaturphase  $T < T_B$  des idealen Bose-gases. Dort ist die Zahl der *nicht-kondensierten* Teilchen eine Funktion der Temperatur und daher ist nur die *Gesamtzahl* der Teilchen erhalten. Dies führt zum Verschwinden von  $\mu$  für  $T < T_B$ . Das Photonengas verhält sich also ähnlich wie die nicht-kondensierten Teilchen im idealen Bose-Gas. Dem Kondensat entspricht in dieser Analogie der Vakuum-Zustand des elektromagnetischen Feldes. Dieser kann aber physikalisch nicht beobachtet werden.

Wir wollen nun das Planck'sche Strahlungsgesetz ableiten. Dazu bestimmen wir zunächst die innere Energie des Photonengases:

$$E = 2 \sum_{\underline{k}} \hbar c k \langle n_{\underline{k}} \rangle \approx \frac{V}{\pi^2} \int_0^{\infty} dk k^2 \frac{\hbar c k}{e^{\beta \hbar c k} - 1}, \quad (16.4.5)$$

wobei der Faktor 2 die zwei Polarisationsrichtungen des elektromagnetischen Feldes berücksichtigt<sup>4</sup>. Die Summe haben wir wie schon früher in ein Integral umgewandelt und dieses durch Kugelkoordinaten vereinfacht. Nach der Substitution  $\omega = ck$  erhalten wir eine Zerlegung der Energiedichte nach Frequenzen:

$$\frac{E}{V} = \int_0^{\infty} d\omega \frac{\hbar \omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}. \quad (16.4.6)$$

<sup>4</sup>Da Photonen den Spin  $s = 1$  haben, müsste es eigentlich  $2s + 1 = 3$  Einstellmöglichkeiten geben. Eine fällt aber weg, da sich Photonen mit Lichtgeschwindigkeit bewegen bzw. da elektromagnetische Wellen immer transversal sind.

Durch Vergleich mit  $\frac{E}{V} = \int u(\omega, T) d\omega$  können wir hieraus die **spektrale Energiedichte**

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \cdot \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (16.4.7)$$

ablesen. Dies ist das **Planck'sche Strahlungsgesetz**. Wenn wir die Integration explizit durchführen, erhalten wir das **Stefan-Boltzmann-Gesetz**

$$E = \frac{\pi^2}{15} V \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3}. \quad (16.4.8)$$

Da  $E \sim T^4$ , ist die Wärmekapazität

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \sim T^3. \quad (16.4.9)$$

Diese Proportionalität findet man analog bei **Phononen**, d.h. quantisierten Gitterschwingungen in Festkörpern (siehe Übungen).

Für masselose, relativistische Teilchen ist die allgemeine Beziehung (16.2.14) zwischen Druck und Energiedichte durch

$$P = \frac{1}{3} \frac{E}{V} \quad (16.4.10)$$

zu ersetzen (siehe Übungen). Hiermit erhalten wir für den **Strahlungsdruck** des Photonengases

$$P = \frac{\pi^2}{45} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3}, \quad (16.4.11)$$

unabhängig vom Volumen  $V$  ! Wie beim Bosegas ist daher die Kompressibilität  $\kappa_T = \infty$ .

Die quantitativen Unterschiede zum idealen Bosegas, die sich z.B. im Verhalten der spezifische Wärme zeigen, sind auf die unterschiedlichen Energie-Impuls-Beziehungen zurückzuführen. Allgemein gilt für nicht-wechselwirkende Bosonen mit der Energie-Impuls-Relation  $\epsilon_{\underline{k}} \sim k^\gamma$ :

$$P = \frac{\gamma}{3} \frac{E}{V} \quad (16.4.12)$$

und somit

$$C_V \sim T^{3/\gamma}. \quad (16.4.13)$$

Für nicht-relativistische, massive Teilchen ist  $\gamma = 2$ , für Photonen und Phononen  $\gamma = 1$ .





# Kapitel 17

## Phasenübergänge

Auf Grund der fehlenden Wechselwirkungen kann die ideale Gasgleichung Phasenübergänge (z.B. Gas  $\rightarrow$  Flüssigkeit) nicht beschreiben. Bevor wir uns der allgemeinen Theorie der Phasenübergänge widmen, schauen wir uns daher das Van der Waals-Modell als einfaches Modell eines realen Gases etwas genauer an.

### 17.1 Van der Waals-Gleichung

Van der Waals hat 1873 eine Modifikation der idealen Gasgleichung vorgeschlagen, die Wechselwirkungseffekte berücksichtigt (Nobelpreis 1910).

- **Abstoßung:** Die Teilchen des idealen Gases wurden als punktförmig angenommen. Um die Abstoßung der Atome bei kurzen Abständen zu berücksichtigen, werden die Punktteilchen durch harte Kugeln vom Volumen  $b$  ersetzt. Das für die Teilchen verfügbare Volumen reduziert sich daher von  $V$  auf  $V - Nb$ . Dies führt zu einer Modifikation der idealen Gasgleichung:

$$P = \frac{Nk_B T}{V} \longrightarrow \frac{Nk_B T}{V - Nb}. \quad (17.1.1)$$

- **Anziehung:** Bei größeren Abständen ist die Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen attraktiv. Dies führt dazu, dass die Teilchen nahe den Wänden des Behälters eine effektive Kraft ins Innere spüren. Für Teilchen im Inneren des Gases gleichen sich die von den anderen Teilchen ausgeübten Kräfte im Mittel aus. Für Teilchen nahe der Oberfläche gilt das nicht mehr. Da auf der Seite der Oberfläche gewissermaßen Teilchen fehlen, spüren sie eine effektiv nach innen gerichtete Kraft (Abb. 17.1.1). Dies führt dazu, dass der Druck kleiner wird als in einem idealen Gas, da auch die Dichte an der Wand kleiner wird. Dies führt zu folgender Modifikation der Gasgleichung:

$$P = k_B T \frac{N}{V} \longrightarrow k_B T \frac{N}{V} \left( 1 - \frac{a}{k_B T} \frac{N}{V} \right) = P - a \left( \frac{N}{V} \right)^2. \quad (17.1.2)$$

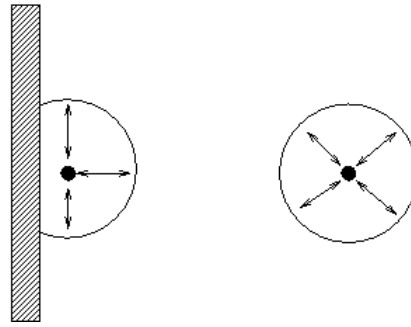


Abbildung 17.1.1: Teilchen in der Nähe der Oberfläche spüren effektiv eine nach Innen gerichtete Kraft. Für Teilchen im Inneren des Volumens gleichen sich die Kräfte der anderen Teilchen im Mittel aus.

Kombiniert man diese beiden Korrekturen der Zustandsgleichung des idealen Gases, so erhält man zunächst

$$P = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - a \left( \frac{N}{V} \right)^2 \quad (17.1.3)$$

und hieraus die **van der Waals'sche Zustandsgleichung**

$$\left( P + a \left( \frac{N}{V} \right)^2 \right) (V - bN) = Nk_B T. \quad (17.1.4)$$

$a$  und  $b$  sind dabei (positive) Materialkonstanten und ein Maß für die Stärke der anziehenden Wechselwirkung bzw. der Größe der Atome.

## 17.2 Phasenkoexistenz und Maxwell-Konstruktion

Der Verlauf der Isothermen im van der Waals-Gas zeigt, im Gegensatz zu denen des idealen Gases, abhängig von der Temperatur qualitative Unterschiede (siehe Abb. 17.2.1).

- $T > T_c$ : Ähnlich wie beim idealen Gas verlaufen die Isothermen monoton fallend.
- $T = T_c$ : Hier gibt es einen Wendepunkt  $K$  bei einem kritischen Druck  $P_c$  und einem kritischen Volumen  $V_c$ . An diesem Punkt ist  $\frac{\partial P}{\partial V} = 0$  und daher  $\kappa_T = \infty$ . Explizit sind die kritischen Werte durch

$$k_B T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{b}, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad V_c = 3bN \quad (17.2.1)$$

gegeben.

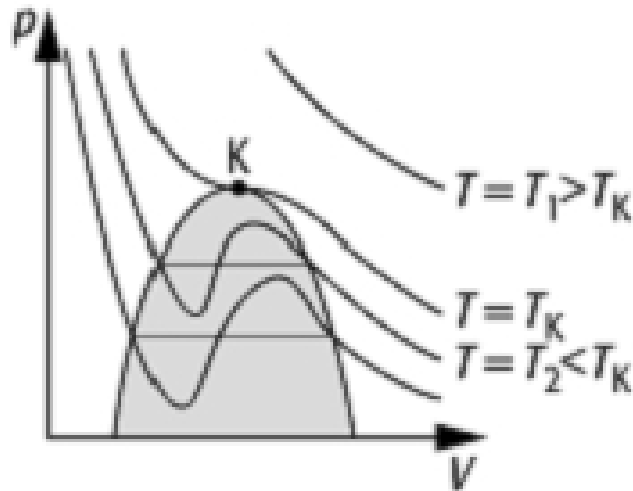


Abbildung 17.2.1: Isothermen des van der Waals-Gases [4]. Für  $T > T_c$  sind sie monoton fallend. Bei einer kritischen Temperatur  $T_c$  gibt es einen Sattelpunkt  $K = (V_c, P_c)$ . Bei tiefen Temperaturen haben die Isothermen Bereiche, in denen sie monoton wachsend sind. Dort ist  $\kappa_T < 0$ , d.h. diese Bereiche sind instabil.

- $T < T_c$ : Bei tiefen Temperaturen gibt es ein Intervall, in dem  $\frac{\partial P}{\partial V} < 0$  ist. Dort ist  $\kappa_T < 0$ , daher ist dieser Bereich nicht stabil. Er zerfällt in zwei Phasen unterschiedlicher Dichte. Dort koexistieren Gas und Flüssigkeit.

Wir hatten schon in Kap. 16.3.1 gesehen, dass die Koexistenz zweier Phasen unterschiedlicher Dichte zu horizontalen Isothermen im  $P - V$ -Diagramm führt. Dies motiviert die sog. **Maxwell-Konstruktion**, bei der der instabile Bereich durch eine horizontale Isotherme ersetzt wird. Die Lage der Gerade wird dabei so bestimmt, dass sich die Fläche unter der Kurve  $P(V)$  nicht ändert. Details dieser Konstruktion sind in Abb. 17.2.2 dargestellt. Die Endpunkte der Geraden liegen bei den Volumina  $V_{fl}$  und  $V_g$  der flüssigen und gasförmigen Phase. Bezeichnet man den konstanten **Koexistenzdruck** mit  $P_{koex}$ , so kann man die Maxwell-Konstruktion durch die Bedingung

$$\int_{V_{fl}}^{V_g} dV [P(V) - P_{koex}] = 0 \quad (17.2.2)$$

charakterisieren.

Die Beziehung (17.2.2) lässt sich mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung für Systeme, die Teilchen austauschen können, begründen. Wie wir schon früher abgeleitet haben, müssen ihre chemischen Potentiale gleich sein:

$$\mu_{fl} = \mu_g. \quad (17.2.3)$$

Auf Grund der **Gibbs-Duhem-Relation**

$$d\mu = \frac{V}{N}dP - \frac{S}{N}dT, \quad (17.2.4)$$

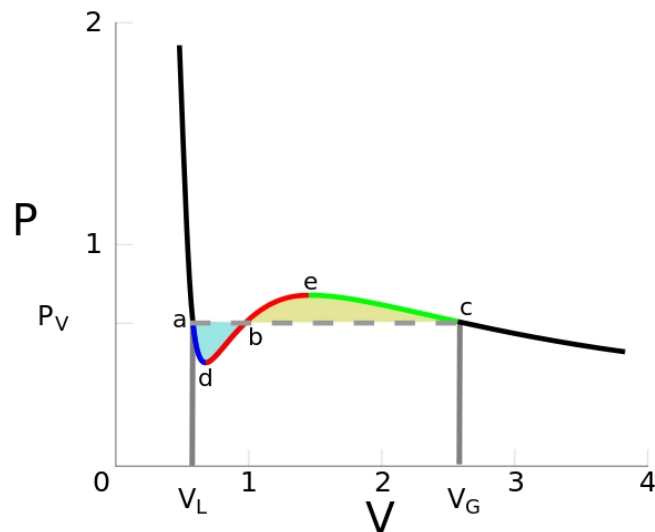


Abbildung 17.2.2: Maxwell-Konstruktion. Die Lage der Maxwell-Geraden  $\overline{ac}$  wird so gewählt, dass die beiden Flächen  $adb$  und  $bec$  gleich groß sind. Die Bereiche  $ad$  und  $ce$  lassen sich als metastabile Zustände (überhitzte Flüssigkeit bzw. unterkühltes Gas) interpretieren. Auf der Maxwell-Geraden koexistieren Flüssigkeit und Gas, wobei der Anteil des Gases mit zunehmendem Volumen  $V$  größer wird. (Quelle: [3])

die aus der Gibbs'schen Fundamentalform (13.5.6) folgt, gilt (da auf einer Isothermen  $dT = 0$  ist):

$$0 = \mu_g - \mu_{fl} = \frac{1}{N} \int_{(V_{fl}, P_{koex})}^{(V_g, P_{koex})} V dP. \quad (17.2.5)$$

Man sieht leicht, dass dies äquivalent zu (17.2.2) ist.  $V_{fl}$  und  $V_g$  können dann aus (17.2.2) und der van der Waals-Gleichung explizit bestimmt werden

Unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  zerfällt das  $P-V$ -Diagramm in drei Bereiche (Abb. 17.2.3):

- $V < V_{fl}$ : Hier befindet sich das System in der flüssigen Phase.
- $V > V_g$ : Hier befindet sich das System in der gasförmigen Phase.
- $V_{fl} < V < V_g$ : Hier koexistieren Flüssigkeit und Gas.

Am kritischen Punkt fallen dann  $v_{fl}(P)$  und  $v_g(P)$  zusammen. Für  $P > P_c$  sind Gas und Flüssigkeit nicht mehr unterscheidbar.

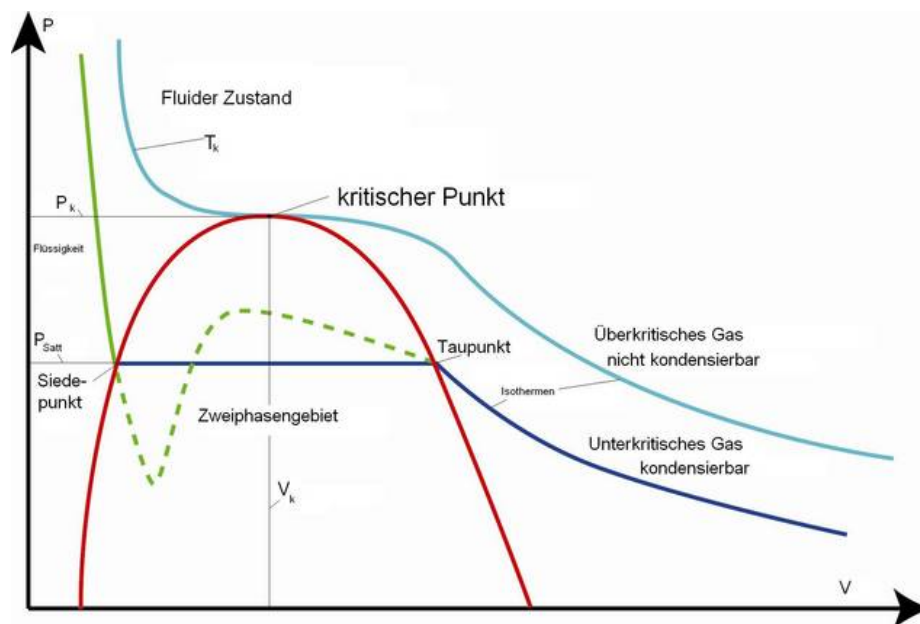


Abbildung 17.2.3: Die Phasen eines van der Waals-Gases [5]. Unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  zerfällt das Diagramm in drei Teile, die durch die rote Kurve voneinander getrennt sind. Links davon liegt die Substanz ganz im flüssigen Zustand vor, rechts davon im gasförmigen. Unterhalb der roten Kurve befindet sich das Koexistenzgebiet, in dem Gas und Flüssigkeit in einem festen Verhältnis, das von  $P$  und  $V$  abhängt, koexistieren.



# Literaturverzeichnis

[1] D.C. Giancoli: *Physik*, Pearson Studium (2009)

[2] W. Greiner: *Theoretische Physik 4: Quantenmechanik*, Harri Deutsch

[3] Abbildung aus Wikipedia

[4] [www.techniklexikon.net/d/van-der-waals-gleichung/van-der-waals-gleichung.htm](http://www.techniklexikon.net/d/van-der-waals-gleichung/van-der-waals-gleichung.htm)

[5] [www.chemstations.de/index.php?id=328](http://www.chemstations.de/index.php?id=328)