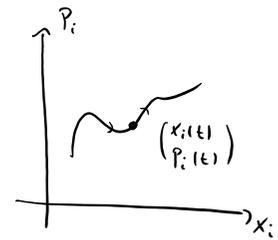
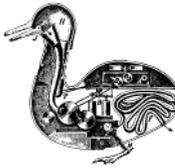


Das "Mechanistische Weltbild" Anfang des 20. Jahrhunderts:

- Die Wirklichkeit ist Ansammlung von Punktmassen
- Jeder Massenpunkt hat zu jeder Zeit einen Ort und einen Impuls
- Diese Angaben legen den wahren Zustand der Welt vollständig fest
- "Wahrscheinlichkeiten" braucht man nur, um unvollständiges Wissen von Beobachtern über den wahren Zustand zu modellieren
- Bewegungsgleichungen legen den Zustand zu jeder Zeit als Funktion des Zustands zu einer Zeit eindeutig fest



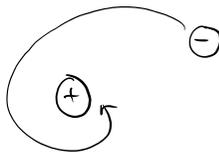
$$\dot{x}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial x_i}$$

Neben großer Erfolge (Planetenbewegung, Statik, Kraftmaschinen...) gab es Phänomene, die in diesem Rahmen unerklärlich waren:

1. Warum ist Materie stabil?

Warum fällt das Elektron nicht in den Atomkern?



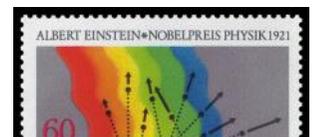
2. Warum sind Spektrallinien diskret?

Wie kann man sie berechnen?

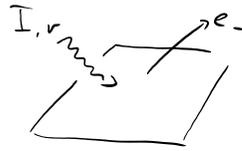


3. Der photoelektrische Effekt

- Monochromatisches Licht kann Elektronen der Bindungsenergie E aus Metall lösen

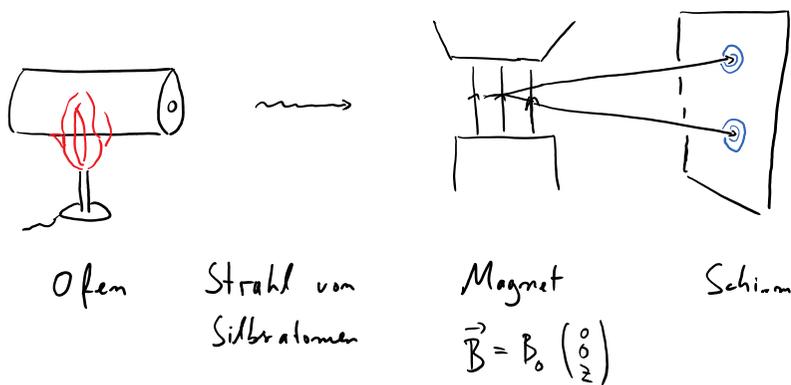


- Monochromatisches kann Elektronen der Bindungsenergie E aus Metall lösen
- Bindungsenergie für die das möglich ist, ist unabhängig von der Intensität des Lichts, aber linear in der Frequenz!



4. Quantisierung des magnetischen Moments

- Stern-Gerlach-Versuch misst magnetisches Moment von Silberatomen
- Es werden stets zwei diskrete Werte beobachtet
- Diese Quantisierung ist klassisch nicht erklärbar



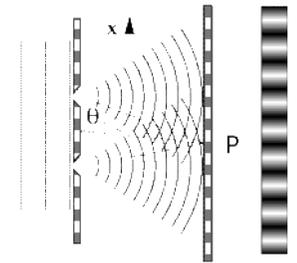
5. Spektrum der Schwarzkörperstrahlung

- Ein schwarzer Hohlraum emittiert Elektromagnetische Strahlung, dessen Spektrum nur von der Temperatur abhängt - nicht von Materialeigenschaften
- Die experimentell beobachtete Spektralverteilung weicht von den Vorhersagen der klassischen Physik ab, läßt sich aber erklären, wenn man die ad hoc-Annahme macht, dass harmonische Oszillatoren mit Eigenfrequenz f nur Energien annehmen können, die ein ganzzahliges Vielfaches von hf sind, wobei h die Plancksche Konstante ist.
- Dieser Ansatz ist natürlich völlig bizarr.



6. Doppelspaltexperiment

- Schickt man Elektronen durch einen Doppelspalt, beobachtet man ein Interferenzmuster.
- Interferenzen assoziiert man mit Wellen - warum sie für Teilchen auftreten ist nicht erklärbar.

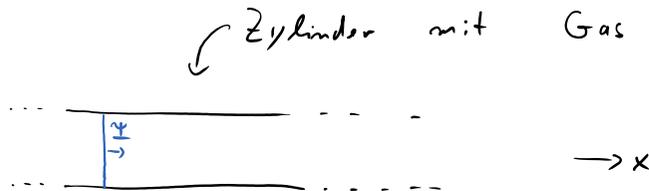


[\[Bildarchiv\]](#)

Klassische Wellengleichungen

Die quantenmechanische Beschreibung von *Teilchen* benutzt Konzepte, die in der klassischen Beschreibung von *Wellen* vorkommen. Daher wiederholen wir dieses Thema kurz.

Als Beispiel betrachten wir die Ausbreitung von Schallwellen in einer Dimension.



$\Psi(x, t) \hat{=}$ Verschiebung der Teilchen mit Ruhelage x .

Einfaches Modell (wie?) liefert

Wellengleichung

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi = c^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi \quad (*)$$

Wellengleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad (*)$$

Lösungen

Erster Ansatz: Ebene Wellen

$$\psi(x, t) = e^{ikx - i\omega t}$$

Einsetzen \leadsto Lsg. $\Leftrightarrow \omega^2 = c^2 k^2$

$$\Leftrightarrow \omega = \pm c k \quad (\text{Dispersionsrelation})$$

Positives VZ:

$$\psi^{(+)}(x, t) = e^{ik(x - ct)}$$

$$= \psi^{(+)}(x - ct)$$

"Wert bei t größer = Wert bei x kleiner"
 \leadsto Welle bewegt sich nach rechts.

Kann als Fkt. von x bei festem t , oder
als Fkt. von $-ct$ bei festem x
gelesen werden.

"  "

Negatives VZ:

$$\psi^{(-)}(x, t) = e^{ik(x + ct)}$$

\leadsto Welle bewegt sich nach links.

$$= \Psi^{(-)}(x + ct).$$

Superpositionsprinzip: Man sieht leicht, dass Linearkombinat. von Lsg. wieder Lsg. sind.

Allgemeine Überlagerung ebener Wellen:

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\Psi}^{(+)}(k) e^{ik(x-ct)} dk + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\Psi}^{(-)}(k) e^{ik(x+ct)} dk.$$

Tatsächlich sind alle Lsg. von (*) von dieser Form, für geeignete $\tilde{\Psi}^{(\pm)}(k)$.

Um die $\tilde{\Psi}^{(\pm)}(k)$ besser zu verstehen, schränken wir uns zunächst auf Lsg. ein, die nach rechts laufen: $\Psi(x, t) = \Psi(x - ct) \Leftrightarrow \tilde{\Psi}^{(-)}(k) = 0$.

Bei $t=0$:

$$\Rightarrow \Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\Psi}^{(+)}(k) e^{ikx} dk$$

Das ist die inverse Fourier-Transf. von $\tilde{\Psi}^{(+)}(k)$! Invertieren gibt:

$$\Rightarrow \tilde{\Psi}^{(+)}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, 0) e^{-ikx} dx \quad (\text{Fouriertransf.})$$

Bsp: • $\psi^{(+)}(k) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} (\delta(k-k_0) + \delta(k+k_0))$

$$\Rightarrow \psi(x,0) = \frac{1}{2} (e^{ik_0(x-ct)} + e^{-ik_0(x-ct)}) = \cos(k_0x - ct)$$

Zusammenfassung

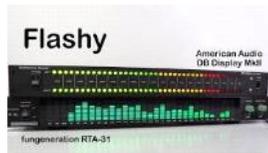
- Die Wellengleichung (*) wird durch ebene Wellen gelöst, wobei die Wellenzahl k und die Kreisfrequenz ω in einem Verhältnis stehen, dass durch die Dispersionsrelation $\omega = \pm ck$ gegeben ist.
- Sie erinnern sich: Die Wellenzahl k ist 2π mal die reziproke Wellenlänge und die Kreisfrequenz ω ist 2π mal die inverse Periodendauer.
- Allgemeine Lösungen können als Überlagerung von ebenen Wellen geschrieben werden. Die dabei auftretenden Entwicklungskoeffizienten $\psi^{(\pm)}(k)$ können durch Fouriertransformation bestimmt werden.
- Reelwertige Lösungen ergeben sich als Überlagerung komplexer Wellen.

Unschärferelation und Wellenpakete

$\psi(x-ct)$ beschreibt Welle "im Ortsraum"

$\tilde{\psi}(k)$ beschreibt Welle "im Frequenzraum"

$\sim |\tilde{\psi}(k)|^2 + |\tilde{\psi}(-k)|^2 \sim$ Intensität bei Wellenzahl $\pm k$



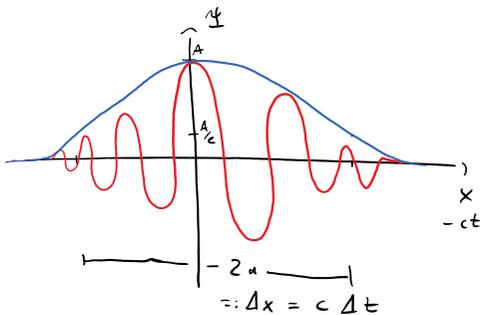
$\hat{=}$ Kreisfrequenz $\omega = \pm ck$

$\hat{=}$ Frequenz $f = \pm \frac{c}{2\pi} k$

Da die beiden Beschreibungen (durch Fouriertransformation) auseinander berechnet werden können, sind "Intensität als Funktion der Zeit" und "Intensität als Funktion der Frequenz" kein unabhängigen Größen, sondern nur zwei unterschiedliche Aspekte des gleichen Signals.

Wie wir sehen werden, kann insbesondere ein Signal nicht gleichzeitig im Orts- und im Frequenzraum gut lokalisiert sein. Formeln, die diese Abhängigkeit präzise fassen, nennt man *Unschärferelationen*.

Bsp.: Gaußsche Wellenpakete (\rightarrow Zettel 1).



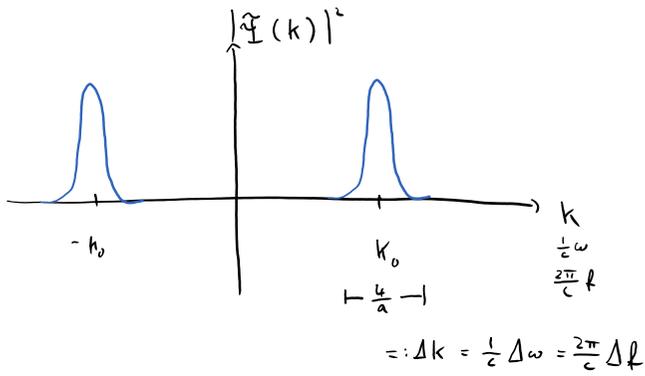
$$\psi(x, 0) = A \underbrace{\sin(k_0 x)}_{\text{Träger}} \underbrace{e^{-\left(\frac{x}{a}\right)^2}}_{\text{Einhüllende}}$$

\uparrow Amplitude

FT (\rightarrow Zettel 1)

$$\tilde{\psi}^{(+)}(k) = -i \frac{A a}{\sqrt{8}} \left(e^{-\left(\frac{a}{2}(k-k_0)\right)^2} - e^{-\left(\frac{a}{2}(k+k_0)\right)^2} \right)$$

$$|\tilde{\psi}(k)|^2$$



⇒ Unschärferelation für Gauß-WP:

$$(\Delta f)(\Delta t) = \frac{c}{2\pi} \frac{4}{a} c 2a = \frac{4}{\pi} \approx 1.$$



Für Gaußsche Wellenpakete sind die Ausdehnung im Zeit- und im Frequenzraum also etwa reziprok zueinander.

Aber Moment mal! Eine musikalische Note enthält ja gleichzeitig Frequenz- und Zeitinformation. Ein kategorischer Widerspruch? Mozart ein Mogler, die Beatles Betrüger??

Siehe Frage am Ende von Zettel 1.

Interferenz

$$\Psi^{(+)}(x, t) = A e^{ik(x - ct)}$$

$$\Psi^{(-)}(x, t) = A e^{-ik(x + ct)}$$

Betrachte zwei ebenen Wellen - eine nach links, eine nach rechts laufend - mit Wellenzahl $\pm k$ und Amplitude A .

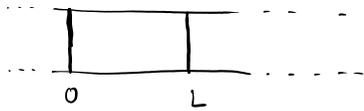
Für jede der beiden Wellen gilt: An jedem Ort x ist die Intensität im zeitlichen Mittel proportional zu $|A|^2$, also insbesondere unabhängig vom Ort.

$$\begin{aligned}\Psi(x, t) &= \frac{1}{2i} \left(\Psi^{(+)}(x, t) - \Psi^{(-)}(x, t) \right) \\ &= A \sin(kx) e^{-i\omega t}\end{aligned}$$

Überlagert man die beiden Lösungen, erhält man eine *stehende Welle*. Sie hat Wellentäler bei $x = n \frac{\pi}{k}$, $n \in \mathbb{Z}$. An diesen Orten ist die Intensität zu jeder Zeit gleich 0.

Für Wellen ist die Intensität der Summe also im Allgemeinen ungleich der Summe der Intensitäten! Diesen Effekt nennt man *Interferenz*.

Eigenfrequenzen, Quantisierung



Platziere nun starre Wände in der Luftsäule, bei $x = 0, L$.

Dies führt zu Randbedingungen $\psi(0, t) = \psi(L, t) = 0$.

Die stehenden Wellen aus der letzten Lektion lösen für $k = n \frac{\pi}{L}$ die Wellengleichung unter diesen Randbedingungen. Es ist nicht schwer zu sehen, dass *alle* Lösungen Überlagerung dieser stehenden Wellen sind:

$$\Psi(x, t) = \sum_n A_n \sin\left(n \frac{\pi}{L} x\right) e^{-i n \omega_0 t}, \quad \omega_0 = \frac{c \pi}{L}.$$

Die Randbedingungen führen also zu einer *Quantisierung* der möglichen Frequenzen!

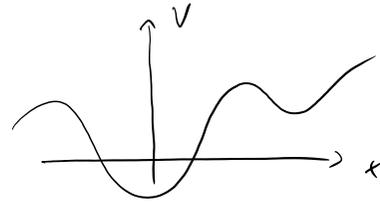
In diesem Fall sind die möglichen Frequenzen ganze Vielfache einer *Grundfrequenz* ω_0 . Systeme dieser Art nennt man *harmonisch*.

Punktteilchen in einer Dimension

Wir betrachten ein Punktteilchen mit Masse m , das sich in einer Dimension unter dem Einfluß eines Potentials $V(x)$ bewegt.

Klassisch ist sein Zustand zu jeder Zeit durch Angabe von Ort und Impuls festgelegt.

Die Zeitentwicklung ist durch die Hamiltonschen Gleichungen beschrieben und durch die Hamiltonfunktion H bestimmt.



$$x(t), \quad p(t) = m \dot{x}(t)$$

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

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

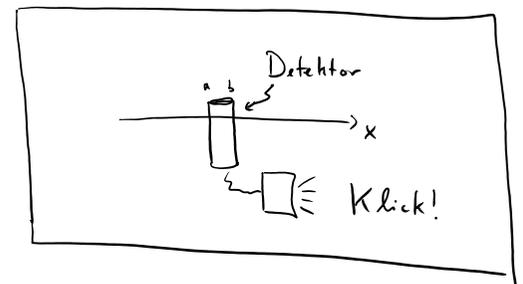
Wir springen ins kalte Wasser und geben die quantenmechanische Beschreibung an.

1. Der Zustand eines Punktteilchens wird durch eine komplexwertige Funktion $\psi(x, t)$ beschrieben.
2. Misst man den Ort des Teilchens, so gilt:

Wahrscheinlichkeit das Teilchen in Intervall $[a, b]$ zu finden

$$= \int_a^b |\psi(x, t)|^2 dx$$

$$\leadsto |\psi(x, t)|^2 \hat{=} \text{Wahrscheinlichkeitsdichte}$$



3. Misst man den Impuls des Teilchens, so gilt

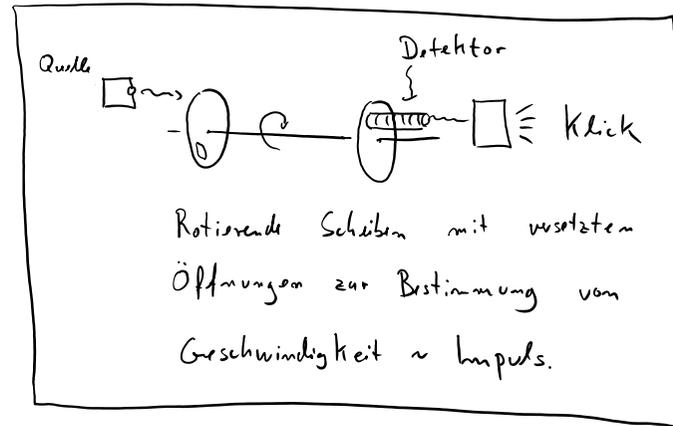
Wahrscheinlichkeit, einen Impuls in Intervall $[a, b]$ zu finden

$$= \int_{a/\hbar}^{b/\hbar} |\tilde{\Psi}(k,t)|^2 dk$$

mit

$$\tilde{\Psi}(k,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x,t) e^{-ikx} dx,$$

$$\hbar \approx 10^{-34} \text{ Js}.$$



4. In Abwesenheit von Messungen ist die Zeitentwicklung durch die Schrödingergleichung beschrieben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi + V \cdot \Psi$$

Anmerkungen

Wie um alles in der Welt kommt man dadrauf???

- Die genannten Postulate sind jeweils nicht schwierig zu verstehen. Aber zugegeben sehr überraschend!
- Es gibt verschiedene Ansätze, um diese Beschreibung zu motivieren. Eine elementare Herangehensweise ist z.B. von Doppelspaltexperiment auszugehen. Die beobachtete Interferenz legt eine Wellenbeschreibung nahe. Jetzt rät man Wellengleichungen, bis die richtige Ergebnisse herauskommen. Technische anspruchsvoller: man kann alle Symmetrien hinschreiben, die man von einer Quantentheorie erwartet. Oft gibt es im Wesentlichen eine eindeutige Theorie, die diese Symmetrien respektiert. In der relativistischen QM ist das ein gängiger Ansatz. Am Ende aber ist es nicht falsch zu sagen, dass der Formalismus vom Himmel fällt, sich als mit Experimenten kompatibel herausstellt, und man sich langsam dran gewöhnt.

Wichtig: Physikalische Eigenschaften unabhängig von Messungen?

- In der klassischen Mechanik gehen wir davon aus, dass jede Eigenschaft (z.B. Ort, Impuls) zu jedem Zeitpunkt einen eindeutigen Wert hat (unabhängig davon, ob wir ihn praktisch kennen oder nicht). Die QM sagt aber **nicht** mehr "wo das Teilchen ist". Sie sagt nur, wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist, es an einem Ort zu finden, wenn wir nachsehen. Insbesondere hat die Wellenfunktion $\Psi(x,t)$ keine direkte physikalische Bedeutung. Sie ist lediglich ein mathematisches Konstrukt, aus der wir die physikalisch bedeutsamen Wahrscheinlichkeiten ableiten können. Dies steht im Gegensatz z.B. zu Schallwellen, wo die schwingende Größe "Verrückung von Teilchen gegenüber Ruhelage" direkte Relevanz hat.

- Einige hielten dies zunächst für ein Zeichen dafür, dass die QM *unvollständig* sei. Die Annahme war, dass die QM nur eine *effektive* Theorie sei, die durch eine fundamentalere Beschreibung ersetzt werden müsse, in der es wieder wahre, deterministische Werte gäbe. Der berühmteste Vertreter dieser Meinung war natürlich Albert Einstein - der ihm zugeschriebene Ausdruck "der Alte würfelt nicht" kommt daher. Einstein suchte bis zu seinem Tod nach einer vollständigeren Theorie. Ohne Erfolg.
- Seit den 60er Jahren wissen wir, dass Einsteins Suche zum Scheitern verurteilt war. Es ist eine der tiefsten Erkenntnisse der modernen Physik (wenn Sie mich fragen, jedenfalls), dass physikalische Eigenschaften nicht unabhängig von Beobachtungen existieren. Und sie haben Glück: dies ist überraschend einfach zu beweisen! Und, ja, es gehen gewisse Annahmen in diese Herleitung ein - die man auch anzweifeln kann. Alles sehr interessant. Machen wir später.

Operatoren und Erwartungswerte

Die volle Wahrscheinlichkeitsverteilung ist häufig zu detailliert um nützlich zu sein. Oft fasst man sie daher durch wenige Kenngrößen zusammen.

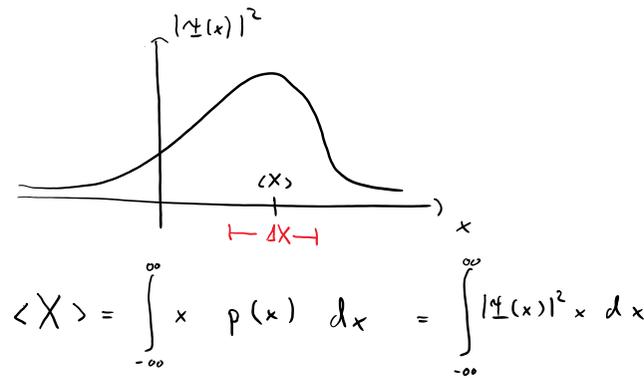
Insbesondere: der

Erwartungswert $\langle X \rangle$

und

die Varianz $(\Delta X)^2$ bzw. Standardabweichung ΔX .

Praktisch entspricht der Erwartungswert dem Mittelwert nach vielen Wiederholungen (vergl. "Gesetz der großen Zahlen").



$$\begin{aligned} (\Delta X)^2 &= \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle \\ &= \langle X^2 - 2\langle X \rangle X + \langle X \rangle^2 \rangle \\ &= \langle X^2 \rangle - 2\langle X \rangle^2 + \langle X \rangle^2 \\ &= \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \end{aligned}$$

Wir schauen uns nun die Standardkonstruktion an, mit der Erwartungswerte in der QM ausgerechnet werden.

Zunächst zwei Beispiele:

$$\langle X \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{\psi^*(x) x \psi(x)}_{\text{Ortsoperator}} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) (\hat{X}\psi)(x) dx$$

$$(\hat{X}\psi)(x) = x \psi(x)$$

$$\begin{aligned} \langle P \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dk \hbar k |\tilde{\psi}(k)|^2 \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dk \tilde{\psi}^*(k) \hbar k \tilde{\psi}(k) \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk \int dx \psi^*(x) e^{ikx} \frac{1}{\hbar} k \tilde{\psi}(k)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \int dk \tilde{\psi}(k) e^{ikx}$$

$$= \int dx \psi^*(x) \underbrace{\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)}_{=: \hat{p}} \psi(x)$$

$$= \int dx \psi^*(x) (\hat{p} \psi)(x)$$

Die Konstruktion verallgemeinern wir nun.

Dazu: Ein *linearer Operator* \hat{A} ist eine lineare Abbildung von Wellenfunktionen auf Wellenfunktionen.

$$\hat{A}(c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) = c_1 \hat{A} \psi_1 + c_2 \hat{A} \psi_2$$

Bsp.: • Multiplikationsop.: $(\hat{A} \psi)(x) = f(x) \psi(x)$ für $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$.

• Differentialop.: $(\hat{A} \psi)(x) = \kappa \frac{d^l}{(dx)^l} \psi(x)$ für $\kappa \in \mathbb{C}$, $l \in \mathbb{N}$.

5. Jeder physikalischen Größe A (Ort, Impuls, Energie, Drehimpuls...) ist ein Operator \hat{A} zugeordnet. Misst man die Größe an einem Teilchen im Zustand ψ , erhält man ein zufälliges Ergebnis mit Erwartungswert und Varianz

$$\langle A \rangle = \int \psi^*(x) \hat{A} \psi(x) dx,$$

$$(\Delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle.$$

Ausblick: "Lineare Operatoren auf Funktionen" verallgemeinert das Konzept von "Matrizen auf Vektoren". Diese Sichtweise werden wir uns später genauer ansehen.

Wie findet man den richtigen Operator für eine klassisch gegebene Größe? Ein allgemeines Rezept dafür gibt es nicht. (Quantenmechanik ist ja fundamentaler als klassische Mechanik - d.h. wir können nur erwarten, die klassischen Begriffe aus der QM ableiten zu können, nicht umgekehrt).

Es gibt aber ein paar "Heuristiken", also Methoden, die "meistens einigermaßen korrekt" sind.

Insbesondere das *Korrespondenzprinzip*:

6. Betrachte eine Funktion $f(x, p)$ die ein Polynom in den klassischen Variablen x, p ist. Die zugehörige QM-Observable ist $\hat{F} = f(\hat{X}, \hat{P})$.

Bsp.: • $f = x$ oder $f = p \rightarrow$ Wie zuvor.

• Kinetische Energie: $f = \frac{p^2}{2m} \rightarrow \hat{F} = \frac{\hat{P}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{(\partial x)^2}$

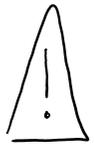
• Pot. Energie (hom. Oss.): $f = \frac{1}{2} m \omega x^2 \rightarrow (\hat{F} \psi)(x) = \frac{1}{2} m \omega x^2 \psi(x)$

• Hamiltonfkt.: $f = H = \frac{p^2}{2m} + V \rightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V$

\Rightarrow Schrödingergl. ist $i\hbar \partial_t \psi = \hat{H} \psi$.

• Drehimpuls (3-D): $f = L_3 = x_1 p_2 - x_2 p_1 \rightarrow \hat{L}_3 = \hat{X}_1 \hat{P}_2 - \hat{X}_2 \hat{P}_1, \dots$

\wedge Klassisch: $xp = px$, aber $\hat{X} \hat{P} \neq \hat{P} \hat{X}$.



Klassisch: $xp = px$, aber $\hat{X}\hat{P} \neq \hat{P}\hat{X}$.

Im solchen Fällen ist Korrespondenz nicht eindeutig.

Genaue: $\hat{X}\hat{P} - \hat{P}\hat{X} =: [\hat{X}, \hat{P}] = i\hbar \mathbb{1}$, mit $(\mathbb{1}\psi)(x) = \psi(x)$.

Bew.:

"Produktregel"

□

Anmerkung: In der klassischen Mechanik hat die Hamiltonfunktion zwei Aufgaben:

1. Sie beschreibt die Gesamtenergie
2. Sie legt durch die Hamiltonschen Gleichungen die Dynamik fest

Die Tatsache, dass wir gerade die rechte Seite der Schrödingergleichung (Dynamik!) mit dem Operator identifiziert haben, der Energiemessungen beschreibt, zeigt, dass die gleiche Doppelfunktion auch in der Quantenmechanik existiert.

Observablen

Wir erinnern uns an die letzte Lektion:

In der QM assoziiert man mit jeder physikalischen Größe A einen Operator \hat{A} , so dass der Erwartungswert im Zustand ψ durch folgende Ausdruck gegeben ist:

$$(*) \quad \langle A \rangle = \int \psi^*(x) \hat{A} \psi(x) dx.$$

Physikalische Größen (Ort, Impuls, Energie...) sind i.d.R. reell-wertig.

Frage hier: Welche Eigenschaft muss der Operator \hat{A} haben, damit der Erwartungswert (*) für beliebige Zustände reell ist?

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle^*$$

$$\Leftrightarrow \int \psi(x)^* (\hat{A} \psi)(x) dx = \int (\hat{A} \psi)(x)^* \psi(x) dx. \quad (H)$$

Operatoren, die man auf diese Art im Integral "von einem Faktor auf den anderen schieben kann" nennt man **hermitesch** oder auch **selbst-adjungiert** oder auch, in der Physik, **Observablen**.

Einige Eigenschaften:

$$\textcircled{1} \quad \hat{A} \text{ hermitesch, } \lambda \in \mathbb{R} \Rightarrow \lambda \hat{A} \text{ hermitesch,}$$

$$\textcircled{2} \quad \hat{A}, \hat{B} \text{ hermitesch} \Rightarrow \hat{A} + \hat{B} \text{ hermitesch.}$$

$$\textcircled{3} \quad \hat{A} \text{ hermitesch} \Rightarrow \langle A^2 \rangle \geq 0$$

und sogar

$$\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \geq 0$$

} i.a.W.: Die Menge der hermiteschen Op. ist ein reeller Vektorraum.

Bsp.: Ortsoperator. Impulsoperator ist Hausaufgabe.

Den letzten Ausdruck hatten wir zuvor schon mit der Varianz identifiziert. Varianzen - also die erwartete quadratische Abweichung vom Erwartungswert - müssen natürlich nicht-negativ sein. Die Eigenschaft (3) zeigt, dass für hermitesche Operatoren, die Identifikation Sinn macht.

Anmerkungen:

- (H) ist äquivalent zu der scheinbar stärkeren Aussage

$$\int \psi(x)^* (A\phi)(x) dx = \int (A\psi)(x)^* \phi(x) dx \quad \forall \psi, \phi$$

Also: Wenn die "Verschiebeeigenschaft" für jede Funktion ψ und ihr komplex konjugierte ψ^* gilt, dann auch für je zwei unterschiedliche Funktionen ψ, ϕ . (Das folgt aus der sogenannte *Polarisationsgleichung*.)

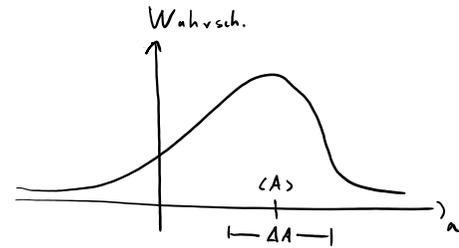
- Sie erinnert die Definition hermitescher Operatoren an die partielle Integration?
Kein Zufall! Siehe Hausaufgabe.

Eigenzustände

Die QM macht in der Regel nur probabilistische Aussagen.

Eine natürliche (und, wie wir sehen werden, enorm wichtige) Frage ist:

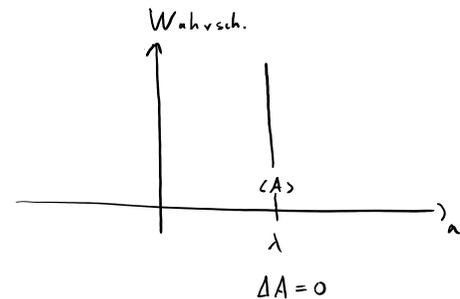
Gegeben eine Observable \hat{A} , gibt es Zustände ψ_λ , für die nur ein Wert λ auftritt, mit 100% Wahrscheinlichkeit? Welche Werte λ sind auf diese Art realisierbar?



Dazu:

$$0 \stackrel{!}{=} (\Delta A)^2 = \int \psi(x)^* (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 \psi(x) dx$$

$$\stackrel{\text{Hermitizität}}{=} \int |(\hat{A} - \langle A \rangle) \psi(x)|^2 dx$$



$$\stackrel{\substack{\Leftrightarrow \\ \uparrow \\ \text{Positivität}}}{=} |(\hat{A} - \langle A \rangle) \psi(x)|^2 = 0 \quad \forall x$$

$$\Leftrightarrow \hat{A} \psi(x) = \langle A \rangle \psi(x)$$

Die Observable \hat{A} hat im Zustand ψ also genau dann einen deterministischen Wert, wenn \hat{A} die Wellenfunktion nur um eine Konstante ändert.

Für gegebenes \hat{A} nennt man die Gleichung mit Unbekannten λ, ψ_λ die *Eigenwertgleichung* für \hat{A} .

$$\hat{A} \psi_\lambda(x) = \lambda \psi_\lambda(x) \quad (*)$$

Ist λ, ψ_λ eine Lösung, nennt man λ einen *Eigenwert* und ψ_λ die dazugehörige *Eigenfunktion* oder auch, in der Physik, den *Eigenzustand*.

Ausblick:

Man möchte meinen, der Arbeitsalltag eines Quantenphysikers bestünde darin, über das Messproblem oder den Mechanismus der Supraleitung nachzudenken. In der Praxis verbringt man den größeren Teil der Zeit leider damit, Eigenwertgleichungen der Form (*) zu lösen. Beziehungsweise daran zu scheitern und Näherungsmethoden zu entwickeln. Ich hoffe, das desillusioniert Sie jetzt nicht.

Impuls- und Ortseigenzustände

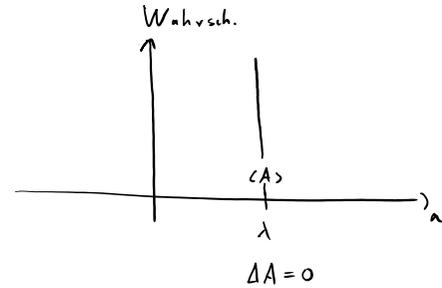
Welche Wellenfunktionen haben einen eindeutigen Impuls?

Dazu lösen wir die Eigenwertgleichung:

$$\hat{p} \psi = p \psi$$

$$\Leftrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi = p \psi$$

$$\Leftrightarrow \psi(x) = c e^{i \frac{p}{\hbar} x}$$



Die Eigenzustände mit deterministischen Impuls p sind also genau die ebenen Wellen mit Wellenzahl $k = p/\hbar$. Insbesondere gibt es zu jedem reellen Wert von p einen Eigenzustand.

Ein Problem ergibt sich, wenn man die noch unbestimmte Konstante c durch Normalisierung festlegen möchte:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} |c e^{i \frac{p}{\hbar} x}|^2 dx = |c|^2 \cdot \infty \quad ;)$$

Zustände mit festem Impuls sind also nicht normalisierbar. Sie sind daher streng genommen nicht physikalisch und spielen in der QM nur als mathematische Idealisierung eine Rolle.

Für den Ortsoperator findet man:

$$\hat{X} \psi = x_0 \psi$$

$$\Leftrightarrow x \psi(x) = x_0 \psi(x)$$

$$\Leftrightarrow \psi(x) = c \delta(x - x_0).$$

Natürlich sind Diracsche Delta-Funktionen ebenfalls nur eine mathematische Idealisierung: keine echte komplexwertige Funktionen die nur an einem Punkt von 0 verschieden ist, hat ein endliches

Integral.

Zusammenfassung: Teilchen, die bei Orts- bzw. Impulsmessungen einen deterministischen Wert liefern existieren in der QM nur als idealisierter Grenzfall. Die idealisierten Wellenfunktionen - ebene Wellen und Delta-Funktionen - sind als mathematischen Hilfsmittel aber sehr wichtig.

Physikalisch am wichtigsten sind die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Hamiltonoperators. Sie sind so wichtig, dass die Eigenwertgleichung für diesen Operator einen eigenen Namen hat: Die *stationäre Schrödingergleichung*. Das kommt nun.

Zusatzmaterial: Interpretation von Wahrscheinlichkeiten

Wahrscheinlichkeitstheorie studiert die Eigenschaften von Wahrscheinlichkeitsmaßen unabhängig von Anwendungen oder Interpretationen.

Es gibt eine [lange und kontroverse Debatte](#) darüber, wie mathematische Wahrscheinlichkeiten "richtig" zu interpretieren sind. Wir gehen das Thema pragmatisch an: Der mathematische Formalismus passt auf verschiedene Anwendungen, die jeweils ihre Berechtigung haben. "Richtig" vs "falsch" ist dabei kein hilfreicher Rahmen - stattdessen sollte man für jedes gegebene Problem fragen, wie *nützlich* die verschiedenen Interpretationen jeweils sind.

Zuvor ein paar Beispiele von Aussagen, denen man vielleicht Wahrscheinlichkeiten zuordnen möchte:

1. ...dass ein bestimmter Würfel sechs Augen zeigt,
2. ...dass man morgen die Liebe seines Lebens trifft,
3. ...dass es außerirdisches Leben gibt,
4. ...dass innerhalb der nächsten 10 Jahre das World Trade Center durch einen terroristischen Anschlag zerstört wird [bei Abschluss eines Versicherungsvertrags im August 2001],
5. ...dass eine zufällige natürliche Zahl eine Primzahl ist.

Zwei wichtige Interpretationen:

1. Bayessche Wahrscheinlichkeiten

In der Bayesschen Interpretation beschreiben Wahrscheinlichkeiten einen *subjektiven Grad von Sicherheit* über die Wahrheit einer Aussage.

Vorteil: Die Interpretation ist sehr allgemein anwendbar - insbesondere können Sie, wenn Sie wollen, jedem der fünf Beispiele oben eine Bayessche Wahrscheinlichkeit zuordnen.

Nachteil: In den Naturwissenschaften streben wir objektive Aussagen an. Insbesondere müssen Aussagen experimentell falsifizierbar sein und physikalische Eigenschaften sollen sich auf Elemente der Wirklichkeit und nicht auf Beobachter beziehen.

2. Die operationelle Interpretation

Wahrscheinlichkeiten assoziiert man hier mit *Anleitungen für wiederholbare Zufallsexperimente*. Zum Beispiel "werfe den Würfel hoch in die Luft und lese die Augenzahl ab". Die Wahrscheinlichkeit eines Ereignisses ist dann gleich dem Bruchteil der Male die das Ereignis auftritt, im Limes unendlich vieler Wiederholungen.

Vorteil: Operationelle Wahrscheinlichkeitsaussagen sind falsifizierbar (oder?) und Eigenschaften von Prozessen, nicht von Beobachtern.

Nachteile:

- Der Anwendungsbereich ist viel enger als im Bayesschen Formalismus. Betrachten Sie z.B. Aussage 3, über die Existenz von Außerirdischen. Das Experiment "Erschaffe ein Universum, lasse es sich für 20 Mrd. Jahren entwickeln, und schaue ob auf mehr als zwei Planeten

Lebensformen entstanden sind" ist, ähem, nicht beliebig oft durchführbar.

- Es ist unklar, wie präzise eine Anleitung sein muss. *Wie hoch muss der Würfel geworfen werden? Zählt "Kippe"? Wurf per Robotorarm? In welchem Schwerfeld?*

Diese Einwände sollte man zwar im Hinterkopf behalten - beunruhigend sind sie aber nicht. Der Zusammenhang zwischen mathematischen Modellen und physikalischer Wirklichkeit [ist nie exakt](#).

Beispiel: Die [traditionelle Definition des Amperes](#) ist geradezu lachhaft idealisiert - die Entwicklung der Elektrotechnik hat das aber nicht merklich gebremst.

- Der Limes "unendlich vieler Wiederholungen" ist problematisch.
Im Sinne der Diskussion zuvor ist das in der Praxis kein Problem: Die empirisch beobachtete Frequenz von "sechs Augen", z.B., stabilisiert sich nach vielen Würfeln und weitere Wiederholungen bringen nur noch wenig zusätzliche Information (quantitativ beschreibt das die [Statistik](#)). Konzeptionell gibt es hier schon eher eine Schwierigkeit: Große Abweichungen nach vielen Wiederholungen sind möglich, aber sehr *unwahrscheinlich*. Haben wir nun eine *selbstbezügliche* Definition gegeben, die den Begriff der Wahrscheinlichkeit als Teil seiner eigenen Definition bereits voraussetzt?

Für die QM passt die operationelle Interpretation - trotz der genannten Nachteile - am Besten. Wir werden sie von nun an verwenden.

Weitere Anmerkungen:

- Der Begriff *operationelle Interpretation* ist in der Literatur zur Grundlagen der Quantenmechanik üblich. (*Operationell* heißt hier "durch konkrete Handlungsanweisungen beschrieben". Also "Nimm die Münze! Werfe sie! 1000 Mal! Berechne die relativen Häufigkeiten!"). In der Kategorisierung [dieses philosophischen Artikels](#) wird sie als *Propensitätsinterpretation* beschrieben.
- Der Begriff der Propensitätsinterpretation geht auf Karl Popper zurück (vergl. Sein Kapitel im Sammelband *Quantum Theory and Reality*, ab Seite 31). Poppers Arbeiten waren motiviert durch Schwierigkeiten, die bei der Interpretation von Wahrscheinlichkeiten in der Quantenmechanik auftraten. Interessanterweise scheint es seine Absicht gewesen zu sein, eine *realistische* Interpretation der QM zu erreichen - ein Ziel, das aufgrund der Resultate von Bell heute gemeinhin als unerreichbar gilt (besprechen wir später). (Aus diesem Grund habe ich auf seinen Artikel "ab Seite 31" verwiesen. Dort finden Sie seine sehr klaren Ausführung zum Thema Wahrscheinlichkeit. Davor stehen seine unhaltbaren Spekulationen zur Quantenmechanik. Sir Karl kochte also nur mit Wasser).

Die Schrödingergleichung

Wir erinnern uns an die Schrödingergleichung, die die Zeitentwicklung von Quantensystemen beschreibt:

$$i\hbar \partial_t \psi = \hat{H} \psi, \quad \hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \hat{V}. \quad (S)$$

Zur Lösung nehmen wir den Ansatz der *Trennung der Variablen*:

$$\psi(x, t) = f(t) \phi(x).$$

$$\leadsto (S') \Leftrightarrow i\hbar f'(t) \phi(x) = f(t) \hat{H} \phi(x)$$

$$\Leftrightarrow \frac{i\hbar f'(t)}{f(t)} = \frac{\hat{H} \phi(x)}{\phi(x)} =: E$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} f(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \\ \hat{H} \phi(x) = E \phi(x) \end{cases}$$

Die zweite Gleichung ist einfach die Eigenwertgleichung für den Hamiltonoperator! Man nennt sie, wie gesagt, die *stationäre Schrödingergleichung*. Wir werden uns noch ausgiebig mit ihr beschäftigen.

Nutzt man die Linearität der Schrödingergleichung, sieht man sofort dass Überlagerungen von Lösungen die aus dem Separationsansatz kommen, wieder Lösungen sind. Tatsächlich erhält man alle Lösungen auf diese Art - ein Resultat das in der Theorie der partiellen Differentialgleichungen oder in der Funktionalanalysis bewiesen wird. Wir nehmen das hier mal einfach hin.

$$\hat{H} \phi_m = E_m \phi_m$$

$$\Rightarrow \psi(x, t) = \sum_m e^{-i\frac{E_m}{\hbar}t} c_m \phi_m(x)$$

löst (S') mit Anfangsbedingungen

$$\psi(x, 0) = \sum_m c_m \phi_m(x).$$

Die Zahlen c_n ("Entwicklungskoeffizienten") werden also über die Anfangsbedingung festgelegt.

Wir haben am Beispiel des Impulsoperators und des Ortsoperators gesehen, dass es manchmal ein Kontinuum an Eigenzuständen geben kann. In diesem Fall gelten die obigen Gleichungen auch, wenn man statt der Summe ein Integral verwendet. Sie werden das in der Hausaufgabe kennenlernen.

Das freie Teilchen

Ein Teilchen ist "frei", wenn es keinen Kräften ausgesetzt ist. In diesem Fall kann das Potential trivial gewählt werden $V(x) = 0$.

Der Hamiltonoperator und die stationäre Schrödingergleichung lauten dann:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2},$$

$$\hat{H} \phi = E \phi$$

$$\Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(x) = E \phi(x)$$

$$\Leftrightarrow \phi(x) = c e^{\pm i \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} x}$$

Die Eigenfunktionen sind also ebene Wellen mit Wellenzahl $k = \pm \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$. Nur für nicht-negatives E erhält man Lösungen, die in dem Sinne physikalisch sind, dass sie bei $\pm\infty$ beschränkt bleiben.

Das freie Teilchen kann also beliebigen nicht-negativen Energien annehmen. Nach dem allgemeinen Rezept der letzten Lektion, erhält man daher Lösungen der Schrödingergleichung:

$$\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dk \underbrace{e^{-i \frac{\hbar k^2}{2m} t}}_{\substack{\text{Integral} \\ \text{über} \\ \text{Eigenwerte} \\ E = \pm \frac{\hbar^2 k^2}{2m}}} \underbrace{\tilde{\Psi}(k)}_{\substack{\text{Entwicklungs-} \\ \text{Koeffizienten}}} \underbrace{e^{i k x}}_{\text{Eigenfunktion}}$$

mit

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \tilde{\Psi}(k) e^{i k x}$$

Wir haben die Eigenwerte also mit Hilfe der Wellenzahl k parameterisiert. Wie wir sehen, sind die

Entwicklungskoeffizienten für das freie Teilchen also durch die Fouriertransformation der Anfangsbedingungen gegeben - in enger Analogie zu der klassischen Wellengleichung zu Beginn der VL. Aber Achtung: für allgemeinere Hamiltonoperatoren ist es leider nicht so einfach.

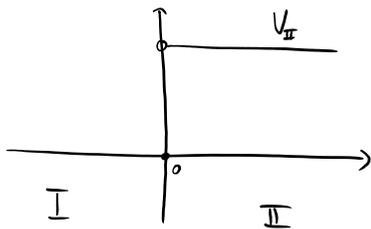
In der Hausaufgabe werden Sie direkt nachprüfen, dass die obige Wellenfunktion die Schrödingergleichung löst, und explizit die Form von $\psi(x, t)$ und die Wahrscheinlichkeitsdichte für Ortsmessungen für beliebige Zeiten ausrechnen.

Simulation von Dynamik

[Python-Notebook](#)

Die Potentialstufe

Für allgemeine Potentiale ist die stationäre Schrödingergleichung sehr schwierig zu lösen. Mathematisch vergleichsweise einfach sind stückweise konstante Potentiale. Mit ihrer Hilfe werden wir Energiequantisierung im Kastenpotential nachweisen und den Tunneffekt erklären können. Hier schauen wir uns die wichtigsten Techniken dazu an.

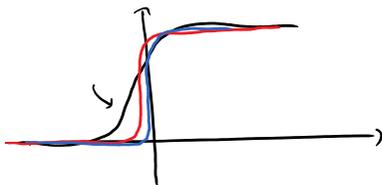


Wir betrachten das stückweise konstante Potential

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x \leq 0 \\ V_{II} & x > 0 \end{cases}$$

Die Fkt. V ist nicht differenzierbar, und daher nicht die Stammfkt. einer Kraft, also kein physikalisches Potential.

V ist als Grenzwert immer steilerer Übergänge zu verstehen:



Man kann zeigen, dass man unter folgenden Regularitätsbed. physikalische Lsg zu stückweise konstanten Potentialen erhält:

① ψ ist diff-bar (\Rightarrow stetig)

② ψ' ist stetig

③ $\lim_{|x| \rightarrow \infty} |\psi(x)| < \infty$.

Mit ①, ② können wir Schröd.-Gl. für gegebene Energie E bei I und II getrennt lösen, und dann "anpassen": $H|\phi\rangle = E|\phi\rangle$

Bei I: Wie für das freie Teilchen:

$$\phi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}, \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

Bei II: $\left(-\frac{p^2}{2m} + V_{II}\right) \phi(x) = E \phi(x) \Leftrightarrow \frac{p^2}{2m} \phi(x) = (E - V_{II}) \phi(x)$

Betrachte den Fall $E < V_{II}$.

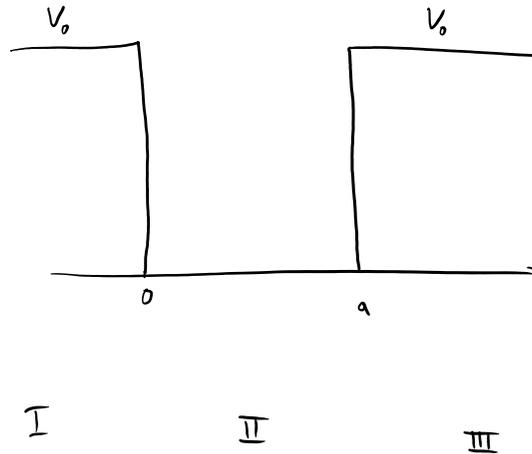
$$\Rightarrow \sqrt{\frac{2m(E - V_{II})}{\hbar^2}} = i \underbrace{\sqrt{\frac{2m(V_{II} - E)}{\hbar^2}}}_{\lambda} \quad \Rightarrow \phi(x) = C e^{\lambda x} + D e^{-\lambda x}$$

Regularitätsbed.:

$$\textcircled{3} \Rightarrow C = 0$$

$$\left. \begin{array}{l} \textcircled{1} \Rightarrow A + B = D \\ \textcircled{2} \Rightarrow ikA - ikB = \lambda D \end{array} \right\} \Leftrightarrow \begin{cases} A = \frac{1}{2} \left(1 - i \frac{\lambda}{k}\right) D \\ B = \frac{1}{2} \left(1 + i \frac{\lambda}{k}\right) D \end{cases}$$

Das Kastenpotential



Wir betrachten Gebiet II der Länge a mit Potential $V=0$.
Ausserhalb des Gebiets ist $V=V_0$.

Dann dringt die Wellenfunktion etwa $\frac{1}{\lambda} = \sqrt{\frac{k^2}{2m(V_0-E)}}$ weit
nach I / III hin.

Schickt man für beschränktes E

das Potential $V_0 \rightarrow \infty$, erhält man also Lösungen mit

$$\psi(x) = 0, \quad x \in \text{I, III}$$

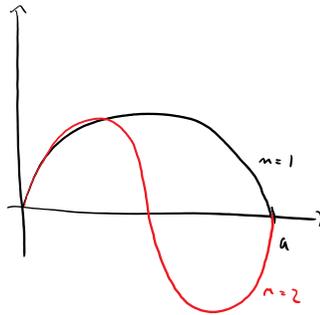
\leadsto Teilchen ist "im Kasten gebunden".

$$\text{Dort: } \phi_{\text{II}}(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx} \\ = A' \sin(kx) + B' \cos(kx)$$

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

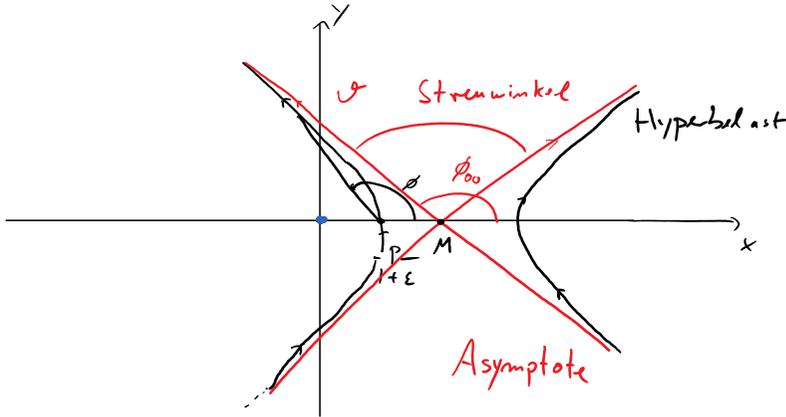
$$\text{Stetigkeit: } \phi_{\text{II}}(0) = \phi_{\text{II}}(a) = 0$$

$$\Rightarrow B' = 0, \quad k = m \frac{\pi}{a} \quad m \in \mathbb{N}.$$



$$\Rightarrow E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2} m^2 \quad m \in \mathbb{N}.$$

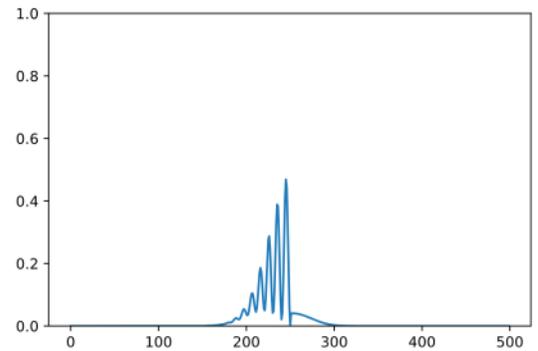
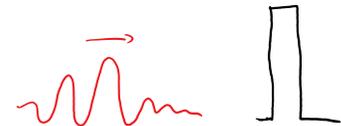
Streutheorie



Erinnern Sie sich an die Streutheorie in der klassischen Mechanik? Statt die genaue Trajektorie eines Körpers um ein Kraftzentrum auszurechnen, haben wir uns das Leben leicht gemacht, und nur den asymptotischen Streuwinkel berechnet.

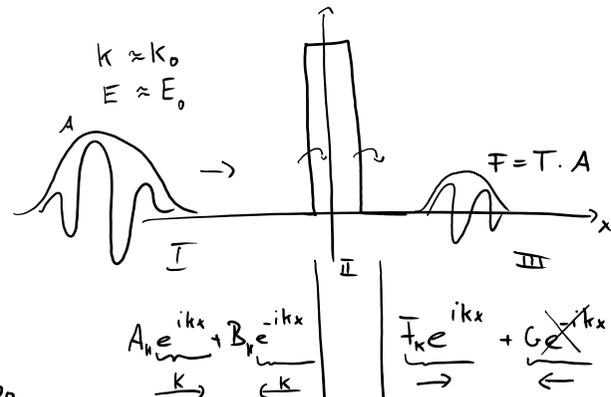
Das geht auch in der Quantenmechanik - und ist dort vielleicht noch wichtiger.

Bsp.: Die Dynamik eines Wellenpakets, das durch eine Potentialbarriere tunnelt ist nicht analytisch beschreibbar. Das asymptotische Verhalten bei $t \rightarrow \pm\infty$ ist hingegen ein Übungszettel.



Das geht so:

1. Im Bereichen mit $V = 0$ entspricht die Schrödingergleichung der des freien Teilchens.
2. Es gibt also "einlaufende", "auslaufende" und "reflektierte" Lösungen. Streutheorie fragt, wie diese Lösungen zusammenhängen.
3. Für stückweise konstantes Potential setzen die Regularitätsbedingungen aus 5.5.2 die Koeffizienten zu einander in Relation.
4. Wenn nun **für alle** Eigenvektoren mit Energie $E \approx E_0$ und $G \rightarrow 0$ gilt, dass $F_{k,1} = T$, dann **muss** eine einlaufende Welle mit Amplitude A für $t \rightarrow +\infty$

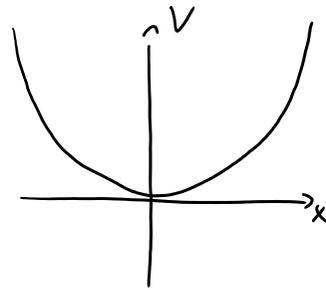


4. Wenn nun **für alle** Eigenvektoren mit Energie $E \propto E_0$ und $G=0$ gilt, dass $F_k/A_k = T$, dann **muss** eine einlaufende Welle mit Amplitude A für $t \rightarrow +\infty$ eine auslaufende Komponente mit Amplitude $F = T A$ haben.

$$A_k e^{ikx} + B_k e^{-ikx} \quad \left| \quad \begin{array}{l} \overline{F}_k e^{ikx} + \cancel{G_k e^{-ikx}} \\ \rightarrow \quad \leftarrow \end{array} \right.$$

Wir können so also aus Lösungen der **stationären** Schrödingergleichung (asymptotische) **dynamische** Information ableiten!

Erinnerung: Teilchen im quadratischem Potential
 $V(x) \propto x^2$ heißt harmonischer Osz.

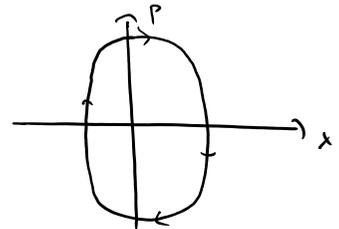


Hamiltonfunktion hat Form

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

Lösung:

$$\begin{pmatrix} x(t) \\ p(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{2}{m\omega^2 E}} \cos(\omega t + \varphi) \\ \sqrt{2mE} \sin(\omega t + \varphi) \end{pmatrix}$$



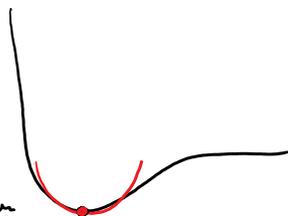
Wichtigstes Modellsystem der Physik!

Gründe:

- (Physik): Näher Bewegungen um Ruhelage:

Bsp.:

Lennard-Jones-Potential
zwischen neutralen
Atomen



- Atome in Molekülen
- Ionen in Kristallen
-

- (Physik): Beschreibt Moden nicht wechselwirkender Felder.
- (Mathe/pragmatisch): Gekoppelte Osz. ist reichste Klasse von klass./quantenm. Systemen, die explizit lösbar sind.

Algebraische Lösung

Bisherige 1D Potentialprobleme haben wir behandelt, indem wir direkt die Differentialgleichungen gelöst, und so die Wellenfunktionen in Ortsdarstellung erhalten haben.

Das geht für den harmonischen Oszillator im Prinzip auch. Die Differentialgleichung ist explizit

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \psi'' + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \psi = E \psi$$

Statt Exponentialfunktionen (wie bei den stückweise konstanten Potentialen) werden die Lösungen hier durch Hermite-Polynome und Gaußfunktionen ausgedrückt.

Das hört sich wenig verheißungsvoll an? Sie haben Glück! Man kann viele physikalische Eigenschaften des harmonischen Oszillators finden, in dem man nur die "algebraischen Eigenschaften" des Orts- und Impulsoperators nutzt - im Wesentlichen die kanonische Vertauschungsrelation.

Diese Herangehensweise - explizite Differentialgleichungen und Wellenfunktionen zu vermeiden, und stattdessen mit Vertauschungsrelationen von Operatoren zu arbeiten - ist überaus erfolgreich. Sie ist die Grundlage der Quantenvielteilchentheorie und der Quantenfeldtheorie. Wir werden sie daher grob hier einführen.

Ein Nachteil der Methode ist, dass sie abstrakter ist. Halten Sie durch! Sie werden sich daran gewöhnen.

Überblick der Lösung:

1. [Naheliegend, leicht verständlich]
Zunächst werden wir "**angepasste Einheiten** wählen", also den Orts- und Impulsoperator so umskalieren, dass alle Konstanten aus dem Hamiltonoperator verschwinden.
2. [Überraschender, zentraler, wichtiger Trick!]
Zunächst völlig unmotiviert führen wir **zwei neue Operatoren** ein, die wir "**Erzeuger**" und "**Vernichter**" nennen. Bald werden wir sehen, dass sie "Anregungen des harmonischen Oszillators erzeugen bzw. vernichten" (und diesen Satz mit Sinn füllen). Ihnen kommt das völlig bizarr und unintuitiv vor? Das geht jedem so. Halten Sie durch! Im Folgenden werden großen Erfolg damit haben, Fragestellungen durch diese "Leiteroperatoren" auszudrücken.
3. [Mathematisch abstrakt]
Durch eine Reihe leichter, aber etwas abstrakter Argumente werden wir durch Ausnutzung von Eigenschaften der Leiteroperatoren die **Eigenwerte des harmonischen Oszillators** bestimmen. Wie im Kastenpotential werden wir sehen, dass die Energiewerte quantisiert sind und dass die Grundzustandsenergie von 0 verschieden ist.
4. [Ab jetzt wird es wieder konkreter]
OK, eine Differentialgleichung werden wir doch lösen müssen - nämlich zur **Bestimmung der**

Grundzustandswellenfunktion. Diese ist aber sehr einfach und führt, ein letztes Mal, auf eine Gaußfunktion. Daraus werden wir alle Eigenfunktionen durch "**Leitern**" bestimmen können.

5. [Wer sät wird ernten]

Zuletzt werden wir uns ansehen, wie man die Ergebnisse verwenden kann, um Erwartungswerte ohne Integration auszurechnen. Dabei werden wir z.B. sehen, dass der Grundzustand des harmonischen Oszillators die Unschärferelation minimiert.

1. Angepasste Einheiten

Ziel: Löse stat. Schrödinger-Gl. für

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{X}^2$$

Wähle angepasste Einheiten

Setze:

$$\tilde{X} := \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \hat{X}, \quad \tilde{P} := \frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}} \hat{P}$$

Damit:

$$\textcircled{1} \quad \hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{P}^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{X}^2 = \frac{1}{2} \hbar \omega (\tilde{P}^2 + \tilde{X}^2)$$

$$\textcircled{2} \quad [\tilde{X}, \tilde{P}] = \frac{1}{\hbar} [\hat{X}, \hat{P}] = i \underline{1}$$

2. Erzeuger und Vernichter

Wichtiger Trick - Leiteroperatoren.

Def.:

$$\begin{aligned} \hat{a} &:= \frac{1}{\sqrt{2}} (\tilde{X} + i \tilde{P}) & \text{Vernichter} \\ \Rightarrow \hat{a}^\dagger &:= \frac{1}{\sqrt{2}} (\tilde{X} - i \tilde{P}) & \text{Erzeuger} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} \hat{a} \\ \hat{a}^\dagger \end{aligned}} \right\} \begin{array}{l} \text{"Leiteroperatoren"} \\ \text{(Grund} \rightsquigarrow \text{später)} \end{array}$$

Damit:

$$\textcircled{1} \quad [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = -\frac{i}{2} [\tilde{X}, \tilde{P}] + \frac{i}{2} [\tilde{P}, \tilde{X}] = \underline{\underline{1}}$$

$$\textcircled{2} \quad \hat{a}^\dagger \hat{a} = \frac{1}{2} (\tilde{X}^2 + \tilde{P}^2 + \underbrace{i\tilde{X}\tilde{P} - i\tilde{P}\tilde{X}}_{i[\tilde{X}, \tilde{P}] = -1})$$

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

Setze

$$\hat{N} := \hat{a}^\dagger \hat{a}$$

"Besetzungszahlenoperator" (Grund \rightsquigarrow später)

Es genügt, EW-Gl. für \hat{N} zu lösen:

$$\hat{N} \phi_n = n \phi \quad \Rightarrow \quad \hat{H} \phi_n = \hbar\omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) \phi_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \phi_n$$

$$\hat{N} \phi_m = m \phi_m \quad \Rightarrow \quad \hat{H} \phi_m = \hbar \omega \left(\hat{N} + \frac{1}{2} \right) \phi_m = \hbar \omega \left(m + \frac{1}{2} \right) \phi_m$$

3. Eigenwerte des Besetzungszahloperators durch Leitern

3.1 a) Alle E.W. von N sind ≥ 0 .

$$b) \hat{N} \phi = 0 \Leftrightarrow \hat{a} \phi = 0.$$

Bew.:

$$\langle \hat{N} \rangle_{\phi} = \int \phi(x)^* \hat{a}^{\dagger} \hat{a} \phi(x) dx = \int (\hat{a} \phi)(x) (\hat{a} \phi)(x) dx \geq 0$$

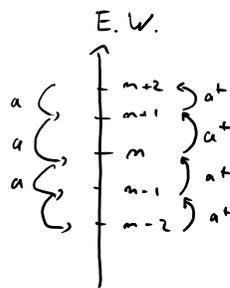
mit Gleichheit $\Leftrightarrow (\hat{a} \phi)(x) = 0$ □

An dieser Stelle erhalten wir bereits ein wichtiges Ergebnis: Die Grundzustandsenergie des quantenmechanischen harmonischen Oszillators ist $\geq \frac{\hbar\omega}{2} > 0$ (benutze den Ausdruck für die Energieeigenwerte als Funktion der Eigenwerte des Besetzungszahlenoperators). Das steht im Gegensatz zum klassischen harmonischen Oszillator. Verharrt das Teilchen in der Gleichgewichtslage, ist die Energie = 0.

Überraschend ist dieses Ergebnis nicht: Die Unschärferelation impliziert, dass das Teilchen nicht gleichzeitig Impuls = 0 haben kann (damit die kinetische Energie verschwindet) und exakt am Gleichgewichtspunkt lokalisiert sein kann (damit die potentielle Energie verschwindet). Die endliche Grundzustandsenergie des quantenmechanischen Oszillators sorgt aber auch für technische Probleme, z.B. in der Quantenfeldtheorie. Ein freies Quantenfeld kann durch eine Ansammlung unendlich vieler harmonischer Oszillatoren beschrieben werden. Wenn jeder einzelne von ihnen eine endliche Energie beiträgt, ist die Grundzustandsenergie des Feldes daher unendlich groß. Zum Glück werden wir uns nicht damit befassen müssen...

3.2 [Supr-wichtiger Trick!!! "Leitern"]

Sei ϕ E.F. zu E.W. m , mit Normquadrat $\int |\phi(x)|^2 dx = 1$.



Defin:

a) $\hat{a}^+ \phi$ ist E.F. mit E.W. $(n+1)$
und Normquadrat $(n+1)$,

b) Wenn $n \neq 0 \Rightarrow \hat{a} \phi$ ist E.F. mit E.W. $(n-1)$
und Normquadrat n .

Bew: (b) $[\hat{N}, \hat{a}] = \hat{a}^+ \hat{a} \hat{a} - \underbrace{\hat{a} \hat{a}^+}_{\hat{a}^+ \hat{a}} \hat{a} = -\hat{a}$.

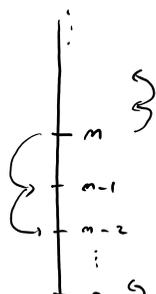
$$\cdot \hat{N}(\hat{a} \phi) = (\hat{a} \hat{N} - \hat{a}) \phi = (n-1)(\hat{a} \phi)$$

$$\cdot \int |\hat{a} \phi(x)|^2 dx = \int \phi(x)^+ \hat{a}^+ \hat{a} \phi(x) dx = n.$$

(a) analog.

□

3.3 Die Eigenwerte von N sind $\mathbb{N}_0 = \{0, 1, 2, 3, \dots\}$



$$\begin{array}{c} \downarrow \\ \vdots \\ 0 \end{array}$$

Bew.: Sei n ein E.W. von \hat{N} . Durch "Absteigen" erhält man

Seq. von E.W. $n, n-1, n-2, \dots$ die abbricht \Leftrightarrow wenn man 0 erreicht. Da alle E.W. ≥ 0 sind, muss 0 vorkommen.

Umgekehrt, sei ϕ_0 eine E.F. zum E.W. 0. $\Rightarrow (\hat{a}^+)^n \phi_0$ ist E.V. zum E.W. $n \rightsquigarrow$ alle natürlichen Zahlen kommen vor. \square

Wir kennen nun die Eigenwerte des harmonischen Oszillators: $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$. Insbesondere sind die Eigenwerte quantisiert und äquidistant.

Durch Anwenden der Leiteroperatoren können wir auch alle Eigenfunktionen bestimmen, sobald wir eine einzige kennen. Dies ist Ziel der nächsten Lektion.

4. Wellenfunktionen

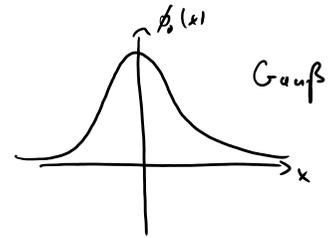
Für den eindimensionalen harmonische Oszillator gilt:

(4.1) Die Bedingung $a\phi_0 = 0$ legt ϕ_0 bis auf Vielfaches fest.

(Also der Eigenraum zu $n=0$ ist nicht entartet).

Die Lsg. ist: $\phi_0(x) = A \exp(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2)$

(normalisiert für $A = (\frac{m\omega}{\pi\hbar})^{1/4}$).



Bew.: (Einzigiger Schritt, der konkrete Darstellung braucht!)

$$\begin{aligned} a\phi_0(x) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\tilde{X} + i\tilde{P}) \phi_0(x) \\ &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x \phi_0(x) + \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \phi_0'(x) \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

Eine DGL 1. Ordnung, durch Exp.-Ansatz gelöst. \square

Wir wissen nun, dass es einen eindeutigen Grundzustand gibt - also im Falle des eindimensionalen harmonischen Oszillators gibt es bis auf eine komplexe Phase gibt es nur **eine** Wellenfunktion mit niedrigster Energie.

Von hier kann man leicht sehen, dass die gleiche Aussage für alle Energien gilt. Man kann das formal durch einen Widerspruchsbeweis zeigen: Angenommen es gäbe zwei Wellenfunktionen für die Energie $\hbar\omega(n + \frac{1}{2})$, dann gibt es auch zwei für die Energie $\hbar\omega(n - 1 + \frac{1}{2})$. Wiederholt man das Argument oft genug, erhält man zwei Grundzustandswellenfunktionen - ein Widerspruch! Wir verzichten darauf, den Beweis genauer auszuschreiben.

Man kann nun alle Wellenfunktionen explizit ausrechnen. Für $n=0,1,2$ ist das Hausaufgabe.

$$\Rightarrow \begin{array}{c} \vdots \\ \frac{\hat{a}}{\sqrt{3}} \left(\begin{array}{c} \phi_3 \\ \phi_2 \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \hat{a}^+/\sqrt{3} \\ \hat{a}^+/\sqrt{2} \end{array} \right) \\ \frac{\hat{a}}{\sqrt{2}} \left(\begin{array}{c} \phi_2 \\ \phi_1 \end{array} \right) \end{array}$$

$$\Rightarrow \begin{array}{l} \sqrt{13} \downarrow \phi_2 \uparrow \\ \hat{a}/\sqrt{2} \left(\begin{array}{l} \phi_2 \\ \phi_1 \end{array} \right) \left(\begin{array}{l} \hat{a}^+/\sqrt{2} \\ \hat{a}^+/\sqrt{1} \end{array} \right) \\ \hat{a}/\sqrt{1} \left(\begin{array}{l} \phi_1 \\ \phi_0 \end{array} \right) \end{array}$$

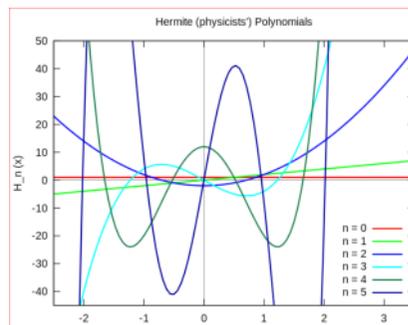
$$\Rightarrow \phi_m(x) = \frac{1}{\sqrt{m!}} (\hat{a}^+)^m \phi_0(x)$$

$$\stackrel{\uparrow}{=} \frac{1}{\sqrt{m! 2^m}} \frac{1}{\pi^{1/4}} \left[x - \frac{d}{dx} \right]^m e^{-\frac{1}{2}x^2}$$

$$m = \omega = \hbar = 1$$

$$= \frac{1}{\sqrt{m! 2^m}} \frac{1}{\pi^{1/4}} \underbrace{H_m(x)}_{m\text{-te Hermite-Polynom (Physik-Konvention)}} e^{-\frac{1}{2}x^2}$$

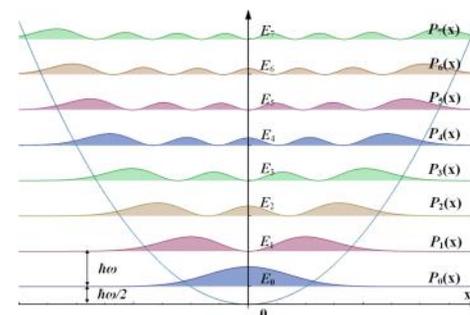
m -te Hermite-Polynom (Physik-Konvention)



Quelle: Wikipedia

Anmerkung:

- Ist ein harmonischer Oszillator im n -ten Eigenzustand, sagt man, dass er " n Anregungen enthält". Die Ausdrucksweise behandelt die Anregungen also wie Teilchen. Das ist kein Zufall: "Teilchen" in der Quantenphysik (z.B. Photonen, Phononen, ...) sind nichts als Anregungen von bestimmten harmonischen Oszillatoren.
- In dieser Sprache erzeugen / vernichten die Leiteroperatoren also Anregungen. Der Besetzungszahlenoperator gibt die Anzahl der Anregungen an. Die Namen machen im Nachhinein also Sinn.
- Im Grundzustand ist keine Anregung da. Man nennt ϕ_0 daher auch den *Vakuuzustand*, oder den *quantenmechanischen Vakuu* oder auch nur den



Vakuuzustand, oder den *quantenmechanischen Vakuu*m oder auch nur den *Vakuu*m.



Einschub: Orthogonalität von Wellenfunktionen

Um weitere Fortschritte zu machen, nehmen wir eine geometrische Sichtweise ein. In dieser Lektion werden wir sehen, dass auf dem Raum der Wellenfunktionen ein Skalarprodukt einführen, und Begriffe wie "Orthogonalität" definieren kann.

Diese Herangehensweise kann nicht nur auf den harmonischen Oszillator angewandt werden. Im nächsten Kapitel werden wir die Beschreibung der QM als Theorie von "Wellenfunktionen" ganz hinter uns lassen, und eine modernere geometrische, aber auch abstraktere Betrachtungsweise einführen. Die Begriffsbildung in diese Einschub bereitet darauf vor.

① Wiederholung: Euklidische Geometrie

- Skalarprodukt von $\psi, \phi \in \mathbb{R}^d$:

$$\langle \psi | \phi \rangle = \sum_{i=1}^d \psi_i \phi_i$$

- \Rightarrow Länge (auch Norm):

$$\|\psi\| = \langle \psi | \psi \rangle^{1/2} \geq 0$$

mit Gleichheit $\Leftrightarrow \psi = 0$.

- \Rightarrow Winkel:


$$\alpha = \arccos \frac{\langle \phi | \psi \rangle}{\|\phi\| \|\psi\|}$$

- \Rightarrow Orthogonalität:

$$\psi \perp \phi \Leftrightarrow \langle \psi | \phi \rangle = 0$$

② Nun verallgemeinern wir die Definition des Skalarprodukts auf *komplexe*, aber noch endlichdimensionale, Vektorräume.

$$\psi, \phi \in \mathbb{C}^d \quad \rightsquigarrow \quad \langle \psi | \phi \rangle := \sum_i \psi_i^* \phi_i$$

Der erste Eingang ist nun komplex konjugiert. Das sorgt dafür, dass das innere Produkt eines Vektors mit sich selbst weiterhin positiv ist und so eine Norm definiert:

$$\|\psi\|^2 = \langle \psi | \psi \rangle = \sum_i |\psi_i|^2 \geq 0$$

Hingegen: Für $\psi = \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$ wäre $\sum_{i=1}^2 \psi_i \psi_i = 1 - 1 = 0$. \therefore

Anmerkungen:

- Das so definierte Skalarprodukt ist linear im zweiten Eingang. Zieht man hingegen eine komplexe Zahl aus dem ersten Eingang vor das SP, wird sie komplex konjugiert: $\langle \lambda \psi | \phi \rangle = \lambda^* \langle \psi | \phi \rangle$. Man sagt: das SP ist *anti-linear* im ersten Eingang. Insgesamt nennt man ein solches SP *sesquilinear*, was wohl $1\frac{1}{2}$ -linear bedeutet.
- Achtung: Sesquilineare Skalarprodukte in der mathematischen Literatur sind i.d.R. im *zweiten* Eingang anti-linear!

③

Nun erweitern wir die Begriffe von komplexen Vektoren auf komplexwertige Funktionen. Die Daumenregel, die unsere Begriffsbildung leitet ist dabei:

- Aus diskreten Indizes $i \in \{1, \dots, d\}$ für die Komponenten werden kontinuierliche Parameter $x \in \mathbb{R}$.
- Aus Summen über diskrete Indizes werden Integrale über die kontinuierlichen Parameter.

$$\psi, \phi : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C} \quad \rightsquigarrow \quad \langle \psi | \phi \rangle := \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)^* \phi(x) dx$$

Hah! Das haben wir schon einmal gesehen! Das allgegenwärtige Integral kann also als Skalarprodukt zwischen Funktionen angesehen werden.

Die für die Wahrscheinlichkeitsinterpretation wichtige Normalisierungsbedingung sagt also einfach, dass physikalische Wellenfunktionen Norm 1 haben:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = \langle \psi | \psi \rangle = \|\psi\|^2$$

Und Erwartungswerte sind auch innere Produkte:

$$\langle A \rangle_{\psi} = \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle =: \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$$

Im der QM übliche Notation mit extra-l.

In Analogie zur endlichen Euklidischen Geometrie, sagen wir, dass zwei Wellenfunktionen orthogonal aufeinander stehen, wenn das innere Produkt zwischen ihnen verschwindet. Kommen orthogonale Wellenfunktionen in der QM vor? Ohh jaa. Und zwar so:

Sei \hat{A} ein hermitescher Operator.

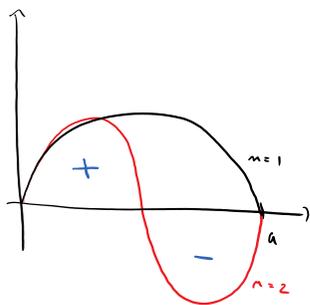
Gegeben zwei E.F. zu unterschiedlichen E.W.:

$$\hat{A} \psi = \lambda \psi$$

$$\hat{A} \phi = \mu \phi \quad \lambda \neq \mu.$$

Dann sind ψ, ϕ orthogonal: $\langle \psi | \phi \rangle = 0$.

Bsp:



Die ersten beiden E.F. für das

Kastenpotential: ϕ_1 ist gerade um $a/2$,

ϕ_2 ist ungerade um $a/2$.

\Rightarrow Integral von $0 \dots a/2$ hebt sich gegen

" " $a/2 \dots a$ auf.

Allgemeiner Beweis:

- \hat{A} hermitesch $\Rightarrow \lambda, \mu \in \mathbb{R}$.

Damit:

$$\mu \langle \psi | \phi \rangle = \int \psi(x)^* (\hat{A} \phi)(x) dx = \int (\hat{A} \psi)(x)^* \phi(x) dx = \lambda^* \langle \psi | \phi \rangle = \lambda \langle \psi | \phi \rangle$$

$\Rightarrow \langle \psi | \phi \rangle = 0$ sonst könnte man durch das Skalarprodukt teilen und würde $\mu = \lambda$ erhalten, ein Widerspruch. \square

5. Erwartungswerte ohne Integrale

Wir kombinieren nun die algebraischen Eigenschaften der Leiteroperatoren mit den geometrischen Eigenschaften von Eigenfunktionen. Zusammengenommen erhalten wir damit eine Methode, um Erwartungswerte auszurechnen, ohne direkt Integrale ausführen zu müssen.

Diese deutlich einfachere Art, physikalisch interpretierbare Größen aus dem mathematischen Rahmen der QM zu gewinnen, ist z.B. in der Quantenvielteilchentheorie extrem wichtig.

Bsp.: Erwartungswerte und Varianzen:

$$\langle \phi_m | \tilde{X} | \phi_m \rangle = \langle \phi_m | \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) | \phi_m \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{m} \langle \phi_m | \phi_{m-1} \rangle + \sqrt{m+1} \langle \phi_m | \phi_{m+1} \rangle \right) = 0,$$

$$\langle \phi_m | \tilde{P} | \phi_m \rangle = \langle \phi_m | \frac{i}{\sqrt{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger) | \phi_m \rangle = \dots = 0.$$

\Rightarrow Orts- und Impulsverteilung von Eigenzuständen ist symmetrisch.

$$\langle m | \tilde{X}^2 | m \rangle = \text{Hausaufgabe} = m + \frac{1}{2}.$$

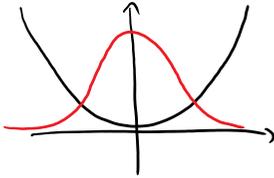
$$\Rightarrow (\Delta \tilde{X})^2 = \langle \tilde{X}^2 \rangle - \langle \tilde{X} \rangle^2 = m + \frac{1}{2} \quad \left(= (\Delta \tilde{P})^2, \text{ analog} \right).$$

$$\begin{aligned} \text{Mit Einheiten:} \quad \langle \hat{X}^2 \rangle &= \frac{\hbar}{m\omega} \langle \tilde{X}^2 \rangle = \frac{\hbar}{m\omega} \left(m + \frac{1}{2} \right) \\ \langle \hat{P}^2 \rangle &= \dots = m\omega\hbar \left(m + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

$$\text{Für } m=0 \rightsquigarrow (\Delta X)^2 (\Delta P)^2 = \frac{\hbar^2}{4}$$

Für $m=0 \rightsquigarrow (\Delta X)^2 (\Delta P)^2 = \frac{\hbar^2}{4}$

\Rightarrow Grundzustand ϕ_0 des harmonischen Oszillators minimiert Heisenbergsche Unschärferelation!



\hookrightarrow Das ist intuitiv: Um $\langle V(X) \rangle$ zu minimieren, muss $|\phi_0(x)|^2$ bei kleinen x konzentriert sein. Aber in $H = \frac{1}{2} \hbar \omega (\tilde{X}^2 + \tilde{P}^2)$ gehen Ort- und Impuls symmetrisch ein.
 $\Rightarrow |\tilde{\phi}_0(p)|$ muss ebenfalls um $p=0$ konz. sein. Grundzustand findet best-möglichen Kompromiss.

Allgemeiner und abstrakter

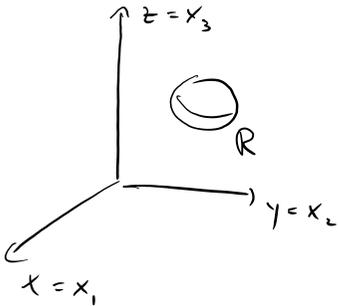
Bisher haben wir uns auf die QM eindimensionaler Punktteilchen beschränkt. Diese haben wir konkret durch Wellenfunktionen beschrieben.

In diesem Kapitel haben wir zwei Ziele:

- Wir wollen allgemeinere Quantensystem verstehen, z.B. Teilchen, die sich in mehreren Dimensionen bewegen können, sowie Spin-Freiheitsgrade.
- Gleichzeitig werden wir von konkreten Wellenfunktionen zu einer abstrakteren Formulierung durch sogenannten Hilberträume übergehen. Am Ende der Diskussion zum harmonischen Oszillator hatten wir die wesentlichen Elemente schon angedeutet.

Modellsystem 1: Teilchen in drei Dimensionen

Teilchen in drei Dimensionen werden ganz ähnlich behandelt wie der eindimensionale Fall bisher.



$$\psi : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{C}$$

Wahrscheinlichkeit, Teilchen bei Messung des

Ortes in Region R zu finden:

$$\int_R |\psi(\vec{x})|^2 d^3 \vec{x}$$

$\leadsto |\psi(\vec{x})|^2 \quad \hat{=}$ Wahrscheinlichkeitsdichte bei \vec{x} .

Für jede Komponente kann man einen Orts- und einen Impulsoperator einführen, mit deren Hilfe man Erwartungswerte berechnen kann.

$$\text{Bsp.: } \langle X_i \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} x_i |\psi(\vec{x})|^2 d^3 x = \int \psi(\vec{x})^* \underbrace{(x_i \psi(\vec{x}))}_{=: \hat{X}_i \psi(\vec{x})} d^3 \vec{x}$$

$\leadsto \hat{X}_i : \psi(\vec{x}) \mapsto x_i \psi(\vec{x}),$ Ortsoperator für i -te Komponente.

$\hat{P}_i : \psi(\vec{x}) \mapsto -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i} \psi(\vec{x})$ Impulsop. für i -te Komponente.

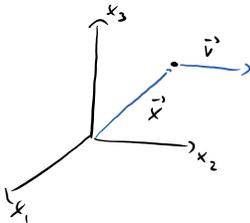
Leicht zu sehen:

$$[\hat{X}_i, \hat{P}_j] = \dots = i\hbar \delta_{ij}.$$

Noch ist nicht viel Neues passiert.

Wichtig, interessant und ziemlich nicht-trivial ist die quantenmechanische Behandlung des Drehimpulses.

Erinnerung (klassisch):



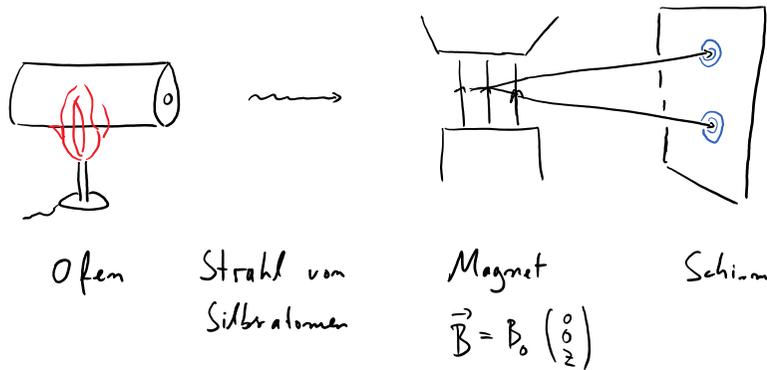
$$\vec{L} = \vec{x} \times \vec{p}$$

$$\Leftrightarrow L_i = \sum_{j,k} \epsilon_{ijk} x_j p_k$$

Klassisch ist der Drehimpuls wichtig, da unter der Wirkung von Zentralkräften (Gravitationskraft, Coulombkraft...) alle drei Komponenten erhalten bleiben. Damit kann man die Zahl der zu beschreibenden Freiheitsgrade um drei reduzieren, was eine signifikante Vereinfachung darstellt. (In der Himmelsmechanik impliziert die Erhaltung der Richtung des Drehimpulsvektors z.B., dass die Bahnen von Planeten in einer Ebene verlaufen).

Der Drehimpuls ist auch in der quantenmechanischen Behandlung von Zentralkräften erhalten. Das prominenteste Beispiel bei dem das wichtig ist, ist das Wasserstoffatom.

Modellsystem 1: Spin-1/2



- Stern-Gerlach-Versuch misst magnetisches Moment von Silberatomen
- Es werden stets zwei diskrete Werte beobachtet

Das Verhalten des Silberatoms unter Orts- und Impulsmessungen wird durch seine Wellenfunktion in drei Dimensionen beschrieben. Ob es im Magnetfeld aber nach oben oder nach unten abgelenkt wird, geht nicht daraus hervor. Es stellt sich heraus, dass solche Atome einen zusätzlichen Freiheitsgrad tragen, der das Verhalten im Magnetfeld bestimmt, und für den es kein klassisches Analogon gibt.

Dieser Freiheitsgrad heißt "Spin" und ist, im Fall des Silberatoms, mit einer zusätzlichen Wellenfunktion verbunden:

$$\Psi_s : \{\uparrow, \downarrow\} \rightarrow \mathbb{C}$$

Statt auf einem Raum mit kontinuierlich vielen Werten ($\mathbb{R}, \mathbb{R}^3, \dots$), ist sie auf einem Raum mit nur zwei Elementen definiert! Man kann die komplette Wellenfunktion also bequem als zweidimensionalen Vektor angeben:

$$\begin{pmatrix} \Psi_s(\uparrow) \\ \Psi_s(\downarrow) \end{pmatrix} \in \mathbb{C}^2$$

Die Werte sind so zu interpretieren: Fliegt das Teilchen durch ein Magnetfeld mit Gradienten in z-Richtung, so wird das Teilchen nach oben / bzw. nach unten abgelenkt, und zwar mit Wahrscheinlichkeit

$$P_r[\uparrow] = |\Psi_s(\uparrow)|^2 = \left| \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Psi_s(\uparrow) \\ \Psi_s(\downarrow) \end{pmatrix} \right|^2$$

$$\text{bzw. } \Pr[\downarrow] = |\psi_s(\downarrow)|^2 = \left| \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \psi_s(\uparrow) \\ \psi_s(\downarrow) \end{pmatrix} \right|^2.$$

Mögliche komplexe Phasen spielen auch eine physikalische Rolle. Dreht man z.B. das Magnetfeld so, dass der Gradient entlang der x-Achse verläuft, wird das Teilchen entlang der positiven / negativen x-Richtung abgelenkt, mit Wahrscheinlichkeit

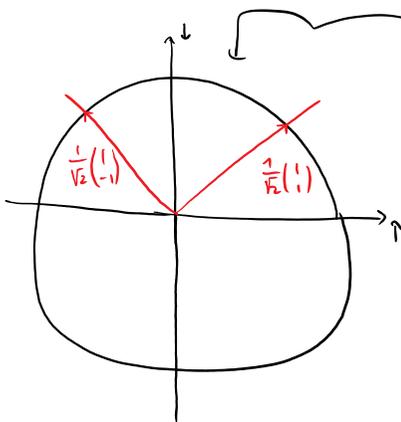
$$\Pr[+] = \frac{1}{2} |\psi_s(\uparrow) + \psi_s(\downarrow)|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \psi_s(\uparrow) \\ \psi_s(\downarrow) \end{pmatrix} \right|^2$$

$$\text{bzw.: } \Pr[-] = \frac{1}{2} |\psi_s(\uparrow) - \psi_s(\downarrow)|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \psi_s(\uparrow) \\ \psi_s(\downarrow) \end{pmatrix} \right|^2$$

Genauer werden wir uns das später ansehen.

Eine einfache, aber informative, Frage stellen wir uns aber noch: Die Wahrscheinlichkeiten der beiden Ergebnisse müssen sich jeweils zu 1 addieren. Was bedeutet das für die Wellenfunktion?

Um das leichter zu visualisieren, schränken wir uns kurz auf reelle-wertige Wellenfunktionen ein.



$$\Pr[\uparrow] + \Pr[\downarrow] = |\psi_s(\uparrow)|^2 + |\psi_s(\downarrow)|^2 \stackrel{!}{=} 1$$

$\Leftrightarrow \vec{\psi}_s$ liegt auf Einheitskreis.

Aber demnach ist auch $\Pr[+] + \Pr[-] = 1$,

da die Vektoren $\vec{\phi}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm 1 \end{pmatrix}$ ortho-normal sind:

$$(\phi_+, \phi_+) = (\phi_-, \phi_-) = 1$$

$$(\phi_+, \phi_-) = 0.$$

Wie auch beim harmonischen Oszillator, spielen innere Produkte und Orthogonalitätsrelationen eine wichtige Rolle.

Sie stehen dann auch im Zentrum der abstrakteren Formulierung der QM.

Hilberträume

Wir betrachten zunächst die Menge \mathbb{C}^d der d-dimensionalen Spaltenvektoren mit komplexen Einträgen. Auf dieser Menge definieren wir das innere Produkt

$$\psi, \phi \in \mathbb{C}^d \quad \leadsto \quad \langle \psi | \phi \rangle = \sum_{i=1}^d \bar{\psi}_i \phi_i.$$

Es gelten folgende Eigenschaften:

1. \mathbb{C}^d ist ein komplexer Vektorraum.

Insbesondere ist die Summe von zwei Vektoren und das Produkt zwischen Vektoren und komplexen Zahlen definiert.

$$\psi, \phi \in \mathbb{C}^d \quad \Rightarrow \quad \psi + \phi \in \mathbb{C}^d$$

$$\psi \in \mathbb{C}^d, \lambda \in \mathbb{C} \quad \Rightarrow \quad \lambda \psi \in \mathbb{C}^d$$

2. Das Skalarprodukt ist...

a. Vollständig:

$$\|\psi\|^2 := \langle \psi | \psi \rangle = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \psi = 0$$

b. Konjugiert-Symmetrisch:

$$\langle \psi | \phi \rangle = \overline{\langle \phi | \psi \rangle}$$

c. Linear im zweiten, konjugiert-linear im ersten Eingang:

$$\langle \psi | \lambda \phi \rangle = \lambda \langle \psi | \phi \rangle$$

$$\langle \lambda \psi | \phi \rangle = \lambda^* \langle \psi | \phi \rangle$$

Allgemein nennt man jeden komplexen Vektorraum mit einem solchen Skalarprodukt einen *Hilbertraum*.

Ein Postulat der Quantenmechanik:

- Jedem quantenmechanischen System ist ein Hilbertraum zugeordnet.

Anmerkung:

- Hilberträume haben in der QM eine ähnliche Funktion wie der Phasenraum in der Hamilton-Mechanik. Sie beschreiben die Menge der möglichen Zustände eines Systems (manchmal die *Kinematik* genannt).
- Das Postulate liefert Ihnen keine Anleitung *welchen* Hilbertraum man für ein konkretes System wählen muss. Erfahrung hilft. Oft helfen Symmetrieüberlegungen. Am Ende aber rät man und muss die Vorhersagen mit dem Experiment vergleichen.

Neben den Spaltenvektoren sind Funktionenräume die wichtige Hilberträume der QM.

Die Menge der komplexwertigen Fkt. auf dem \mathbb{R}^n mit S.P.

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int_{\mathbb{R}^n} \psi(\vec{x})^* \phi(\vec{x}) d^n \vec{x}$$

sind ein H.R. (oft: $L^2(\mathbb{R}^n)$ genannt).

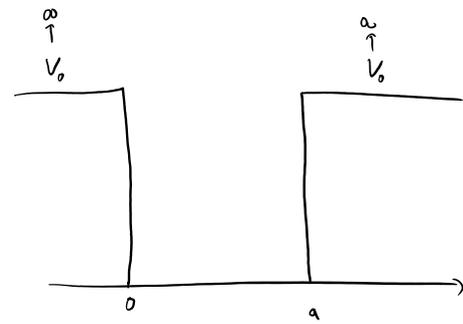
(Genau genommen gibt es noch ein paar technische Zusatzannahmen, die wir aber in der VL ignorieren werden. Vergl.

den nächsten Einschub, wenn Sie so etwas interessiert).

Manchmal, wie im unendlichen Kastenpotential, kommen noch *Randbedingungen* hinzu.

$$L^2([0, a]) := \{ f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C} \mid f(x) = f'(x) = 0 \quad \forall x \leq 0, x \geq a \}$$

ist H.R.



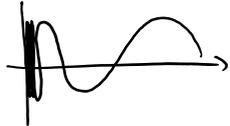
(Technische Anmerkungen zu
Funktionsräumen)

Bei der präzisen Behandlung von Fkt.-VR treten einige technische Schwierigkeiten auf (wie werden diese in der VL meistens ignoriert):

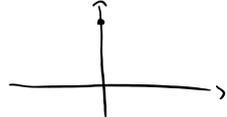
a) Innere Produkte können ∞ sein.

Bsp.:
 $n=1$ $f(x) = 1 \rightarrow \langle f | f \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} 1 dx = \infty.$ \downarrow

b) Funktionen können nicht integrierbar sein.

Bsp.: $f(x) = \begin{cases} \sin 1/x & x \neq 0 \\ 0 & x = 0 \end{cases}$  \downarrow

c) Nicht-triviale Fkt. können Norm 0 haben:

Bsp.: $f(x) = \begin{cases} 1 & x = 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$  \downarrow

Lösung: Wir schränken uns auf "gutartige" Fkt. ein:

$$L^2(\mathbb{R}^n) := \left\{ f \mid \int_{\mathbb{R}^n} |f(\vec{x})|^2 d^n \vec{x} \text{ existiert und ist } < \infty \right\} \quad \downarrow$$

$$\left\{ f \text{ wie oben} \mid \int_{\mathbb{R}^n} |f(\vec{x})|^2 d^n \vec{x} = 0 \right\}.$$

Technisch ist $L^2(\mathbb{R}^n)$ ein *Quotientenvektorraum*: Die quadratintegralen Funktionen "modulo" die Funktionen, deren Quadratintegral verschwindet. Letzteres sind genau die Funktionen, die nur auf einer Nullmenge von Null verschieden sind. Die Elemente des Quotientenvektorraums $L^2(\mathbb{R}^n)$ sind also Äquivalenzklassen quadratintegraler Funktionen, wobei je zwei Funktionen äquivalent sind, wenn sie sich nur auf einer Nullmenge unterscheiden.

Verwirrt?

Macht nichts. Ich erwähne das nur der Vollständigkeit halber. Praktisch werden wir uns mit diesen technischen Details (fast) nie beschäftigen müssen.

• Mamm nennt $L^2(\mathbb{R}^n)$ die quadratintegralen Fkt.

• Es gilt $\forall f \in L^2(\mathbb{R}^n)$: ① $\|f\| < \infty$ ② $\|f\| = 0 \Leftrightarrow f = 0$.

Lineare Operatoren

Die Menge der $d \times d$ Matrizen bildet d -dimensionale Vektoren auf d -dimensionale Vektoren ab.

$$A = (A_{ij}) \quad A_{ij} \in \mathbb{C}, \quad 1 \leq i, j \leq d.$$

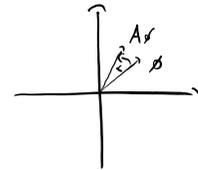
$$\leadsto (A\phi)_i = \sum_j A_{ij} \phi_j$$

Bsp.: ($d=2$)

• Nullmatrix $A = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \leadsto A\phi = 0.$

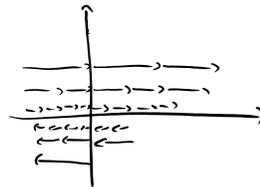
• Identität $\mathbb{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \leadsto A\phi = \phi.$

• Drehungen $A = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}$



• Punktspiegelung am Ursprung $A = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = -\mathbb{1}$

• Scherung $A = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$



⋮

Die Matrixmultiplikation erfüllt folgende Eigenschaften:

$$\textcircled{1} \quad A(\psi + \phi) = A\psi + A\phi$$

$$\textcircled{2} \quad A(\lambda\psi) = \lambda A\psi$$

Umgekehrt ist es eine leicht Übung in der linearen Algebra zu zeigen, dass jede Abbildung auf dem Raum der Spaltenvektoren, die 1 und 2 erfüllt, durch eine geeignete Matrix dargestellt werden kann.

Natürlich haben wir die beiden Eigenschaften schon kennengelernt, als wir über Operatoren gesprochen haben.

Tatsächlich definiert man für allgemeine Vektorräume:

Funktionen auf einem Vektorraum mit den Eigenschaften 1, 2 nennt man *lineare Abbildung* (in der QM und der Funktionalanalysis auch *lineare Operatoren* oder einfach nur *Operatoren*).

Basen

Betrachte die d Vektoren

$$e_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad e_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \dots, \quad e_d = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Dann gilt offenbar:

1. Die *Orthonormalitätsrelation*

$$\langle e_i | e_j \rangle = \delta_{ij}$$

2. *Vollständigkeit*: Jeder Vektor kann als *Linearkombination* der e_i geschrieben werden:

$$\phi = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \vdots \\ \phi_d \end{pmatrix} \in \mathbb{C}^d \quad \rightsquigarrow \quad \phi = \sum_{i=1}^d \underbrace{\phi_i}_{\text{Zahl}} \underbrace{e_i}_{\text{Vektor}}$$

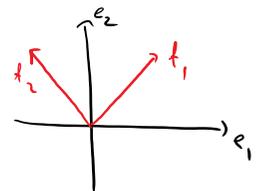
Wir verallgemeinern wieder:

Für beliebige Hilberträume heißt eine Menge von Vektoren, die 1 und 2 erfüllt eine *Orthonormalbasis* (ONB).

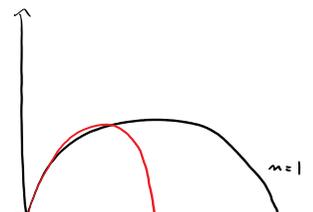
(Der Begriff ist verwandt mit dem des *Bezugsystems* in der klassischen Mechanik, sobald der Ursprung fest gewählt ist).

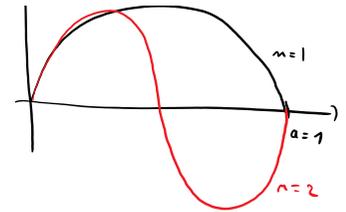
Bsp.:

• Im \mathbb{C}^2 : $f_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad f_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$



• Im $L^2([0,1])$: $f_m = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin(x \pi m), \quad m \in \mathbb{N}.$





Anmerkung:

- Man kann zeigen, dass d orthonormale Vektoren im \mathbb{C}^d automatisch vollständig sind.
- Funktionenräume sind i.d.R. unendlich-dimensional. Zu zeigen, dass eine unendliche Menge orthonormaler Funktionen vollständig ist, ist oft nicht trivial.

Für den Raum der komplexen Funktionen auf \mathbb{R} sind die ebenen Wellen vollständig in dem Sinn, dass die Fouriertransformation jede Funktion als "verallgemeinerte Linearkombination" ebener Wellen ausdrückt:

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

Auch kann man folgende, verallgemeinerte Orthogonalitätsrelation zeigen:

$$\left\langle \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} \mid \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik'x} \right\rangle = \delta(k-k')$$

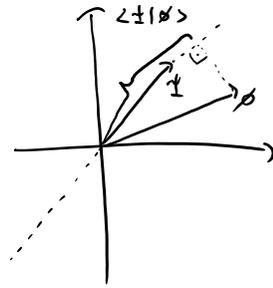
In der QM nennt man kontinuierliche Menge, die diese Eigenschaften erfüllen, ebenfalls Orthonormalbasen.

Dirac-Notation

Physiker/innen verziern Vektoren $x \in \mathbb{R}^n$ manchmal mit Pfeilen: \vec{x} . In der QM verziert man Vektoren $\psi \in \mathcal{H}$ häufig als "Kets": $|\psi\rangle$

Jeder Vektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ definiert ein lineares Funktional:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &\rightarrow \mathbb{C} \\ |\phi\rangle &\mapsto \langle \psi | \phi \rangle\end{aligned}$$



In der QM schreibt man $\langle \psi |$ für diese Fkt. - ein "Bra".

Das ist sehr suggestiv:

$$\begin{aligned} (*) \quad \langle \psi | (|\phi\rangle) &= \langle \psi | \phi \rangle \\ \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow & \\ \text{"bra von Ket"} \quad & \text{braket.} \end{aligned}$$

Mathematisch ist ein Bra ein *Dualvektor* oder ein *lineares Funktional* (nicht zu verwechseln mit den "Funktionen von Funktionen", die wir in der Mechanik als "Funktionale" bezeichnet haben!).

Vielleicht haben Sie mal von dem *Darstellungssatz von Riesz* gehört, der sagt, dass *alle* linearen Funktionale auf einem Hilbertraum durch innere Produkte mit Vektoren (also durch Bras) dargestellt werden können.

Die Formel (*) ist das innere Produkt von $|\psi\rangle, |\phi\rangle$.

Ebenso wichtig ist das äußere Produkt, das aus $|\psi\rangle, |\phi\rangle \in \mathcal{H}$ eine lineare Abb. $|\phi\rangle\langle\psi|: \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ macht.

Das geht so: $|\phi\rangle\langle\psi|$ ist definiert als die Abb.:

$$(\Delta) \quad \mathcal{H} \ni |\beta\rangle \mapsto |\phi\rangle\langle\psi|(|\beta\rangle) := |\phi\rangle(\langle\psi|\beta\rangle)$$

Den Ausdruck $|\phi\rangle\langle\psi|\beta\rangle$ kann man auf zwei Arten lesen:

$$\begin{array}{ccc} & |\phi\rangle\langle\psi|\beta\rangle & \\ \swarrow & & \searrow \\ |\phi\rangle\langle\psi|(|\beta\rangle) & & |\phi\rangle(\langle\psi|\beta\rangle) \\ \text{"Operator von Vektor"} & & \text{"Vektor mal innerem Produkt"} \end{array}$$

Per Def. (\Delta) sind beide Lesarten gleich. Das Verknüpfen von Bras und Kets ist also assoziativ!

Dirac-Notation: Fragen und Antworten

1. Haben wir neue Objekte eingeführt? Gibt es einen Unterschied zwischen $|\psi\rangle$ und ψ ?

Nein und nein. Die Dirac-Notation ist nur eine alternative Schreibweise. Für $\psi \in \mathcal{X}$ ist $\psi = |\psi\rangle$.

2. Warum brauchen wir das dann?

Man braucht das gar nicht. Es gibt Lehrbücher ganz ohne Ket s. Aber eine gute Notation macht das Leben leichter. (Wer römische Zahlen kennt braucht keine arabischen - kann mit arabischen aber leichter rechnen).

3. Was nutzen die Bücher ohne Dirac-Notation stattdessen?

Es gibt sehr viele Alternativen:

	Geometrie	angewandte Mathematik	Relativitätstheorie (über \mathbb{R})	elementare LA	QM	...
Vektor	ϕ	ϕ	ϕ^i	Spaltenvekt. $\begin{pmatrix} \phi_1 \\ \vdots \\ \phi_d \end{pmatrix}$	$ \phi\rangle$	
duale Vekt.	ϕ^b	ϕ^*	ϕ_i	Zeilenvekt. $(\bar{\phi}_1, \dots, \bar{\phi}_d)$	$\langle \phi $	
inneres Produkt	(ϕ, ψ)	$\phi^* \psi$	$\phi^i \psi_i$	$(\bar{\phi}_1, \dots, \bar{\phi}_d) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_d \end{pmatrix}$	$\langle \phi \psi \rangle$	

4. Gelten für bra-kets die gleichen Rechenregeln wie für das innere Produkt auf dem Hilbertraum?

Ja. Ein bra-ket ist das innere Produkt. Siehe 1.

5. Dualvektoren machen mir Kopfschmerzen. Bin ich für die QM verloren?

Nein. Die Rechenregel $(\langle \psi | \phi \rangle = \text{inneres Produkt})$ ist trivial
anwendbar, ohne dass man $\langle \psi |$ als " $\in \mathcal{H}^*$ " identifizieren muss.

Eine Menge $\{ |e_i\rangle \}_i \subset \mathcal{H}$ mit
 $\langle e_i | e_j \rangle = \delta_{ij}$

heißt orthonormal.

Wenn jeder Vektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ als Linearkombination

$$|\psi\rangle = \sum_i \psi_i |e_i\rangle \quad (*)$$

der $|e_i\rangle$ geschrieben werden kann, hat man eine
Orthonormal-Basis (ONB).

Beh: Für eine ONB $\{ |e_i\rangle \}_i \subset \mathcal{H}$ gilt die
(wichtige!) — Vollständigkeitsrelation

$$\sum_i |e_i\rangle \langle e_i| = \mathbb{1}$$

↑ Identität auf \mathcal{H} .

Bew: Sei $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$.

$$\begin{aligned} \text{z.Z.: } |\psi\rangle & \stackrel{!}{=} \left(\sum_i |e_i\rangle \langle e_i| \right) |\psi\rangle \\ & = \left(\sum_i |e_i\rangle \langle e_i| \right) \left(\sum_j \psi_j |e_j\rangle \right) \\ & = \sum_j \psi_j |e_i\rangle \langle e_i | e_j \rangle = |\psi\rangle. \quad \square \end{aligned}$$

$$= \sum_{ij} \psi_j |e_i\rangle \underbrace{\langle e_i | e_j \rangle}_{\delta_{ij}} = |\psi\rangle. \quad \square$$

Der Nutzen der Vollständigkeitsrelation ergibt sich daraus, dass die linke Seite von der Basis abhängt, die rechte Seite aber basisunabhängig ist. Daher kann man "durch Einschieben der Identität & Einsetzen der Vollständigkeitsrelation" oft zwischen einer koordinatenunabhängigen Darstellung, und dem Ausdruck in Koordinaten wechseln. Was das bedeutet, wird am besten anhand von Beispielen klar.

- ① Die Entwicklungskoeffizienten sind durch innere Prod. mit der Basis gegeben:

$$|\psi\rangle = \mathbb{1} |\psi\rangle = \sum_i |e_i\rangle \underbrace{\langle e_i | \psi \rangle}_{\psi_i} = \sum_i \psi_i |e_i\rangle.$$

- ② Analoge Formel für Bras:

$$\langle \psi | = \dots = \sum_i \bar{\psi}_i \langle e_i |.$$

- ③ Formel für innere Produkte im beliebiger ONB:

$$\langle \psi | \phi \rangle = \dots = \sum_i \bar{\psi}_i \phi_i.$$

- ④ (Spezialfall von ③, manchmal "Parseval-Relation"):

$$\|\psi\|^2 = \langle \psi | \psi \rangle = \sum_i |\psi_i|^2.$$

- ⑤ Beschreibung von Operatoren durch Matrix-Elemente:

$$A = \mathbb{1} A \mathbb{1} = \sum_{ij} |e_i\rangle \underbrace{\langle e_i | A | e_j \rangle}_{A_{ij}} \langle e_j | = \sum_{ij} A_{ij} |e_i\rangle \langle e_j| \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} A_{ij} = \langle e_i | A | e_j \rangle = \langle e_i | A e_j \rangle \\ \uparrow \\ \text{"Matrix-Elemente von"} \end{array}$$

$$i, j \quad \overbrace{A_{ij}} \quad i, j$$

↑
 "Matrix-Elemente von
 A bzgl. $\{|e_i\rangle\}_{i=1}^d$ -Basis"

Damit:

Jede ONB $\{|e_i\rangle\}_{i=1}^d$ stellt 1-1-Verbindung zwischen H.R. \mathcal{H} und dem Raum \mathbb{C}^d der Spaltenvektoren her.

Konkret:

Kets \leftrightarrow Spaltenvektoren $|\psi\rangle \leftrightarrow \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \vdots \\ \psi_d \end{pmatrix}, \quad \psi_i = \langle e_i | \psi \rangle.$

Bras \leftrightarrow Zeilenvektoren $\langle \psi | \leftrightarrow (\bar{\psi}_1, \dots, \bar{\psi}_d)$

Operatoren \leftrightarrow Matrizen $A \leftrightarrow \begin{pmatrix} A_{1,1} & \dots & A_{1,d} \\ \vdots & & \vdots \\ A_{d,1} & \dots & A_{d,d} \end{pmatrix} \quad A_{ij} = \langle e_i | A | e_j \rangle$

Mit Hilfe der Vollst.-Relation sieht man (vergl. ①-⑤), dass die Verknüpfungen von Bra's, Ket's und Operatoren den üblichen Rechenregeln für Vektoren und Matrizen entspricht...

Konvention:

Wenn "klar ist" auf welche Basis man sich bezieht
(und manchmal auch sonst),

schreibt man oft nur den Index in die Klammern:

$$|e_i\rangle \rightsquigarrow |i\rangle$$

$$\langle e_j| \rightsquigarrow \langle j|.$$

Da müssen Sie sich dran gewöhnen...

Adjungierte Operatoren

Erinnerung: Im \mathbb{R}^d mit Euklidischem S.P. $(u, v) = \sum_i u_i v_i$ gilt:

$$(u, Av) = (A^t u, v) \quad \text{mit } (A^t)_{ij} = A_{ji}.$$

Analoge Konstruktion für Hilberträume:

- Sei $\{|i\rangle\}_i$ eine ONB
- $A = \sum_{ij} A_{ij} |i\rangle\langle j|$ ein Operator.

Der adjungierte Operator ist

$$(1) \quad A^\dagger := \sum_{ij} \overline{A_{ji}} |i\rangle\langle j| \quad \text{"Transposition + komplex. konj."}$$

Es gilt $\forall \phi, \psi \in \mathcal{H}$:

$$(2) \quad \langle \phi | A \psi \rangle = \langle A^\dagger \phi | \psi \rangle$$

und (1) ist die eindeutige Lsg. zu (2).

Ein Operator A ist selbst-adj. oder hermitesch wenn $A = A^\dagger$.

Bsp.: ① Pauli-Matrizen

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}.$$

② Impulsoperator

Beh.: $P = -i \frac{d}{dx}$ ist hermitesch.

Bew.:

$$\begin{aligned} \langle \phi | P \psi \rangle &= \int_{\mathbb{R}} \overline{\phi(x)} \left(-i \frac{d}{dx} \psi(x)\right) dx \\ &= - \int_{-\infty}^{\infty} \left(-i \frac{d}{dx} \overline{\phi(x)}\right) \psi(x) dx \\ &= \int_{\mathbb{R}} \overline{\left(-i \frac{d}{dx} \phi(x)\right)} \psi(x) dx = \langle P \phi | \psi \rangle \quad \square \end{aligned}$$

Beh.: $\forall z \in \mathbb{C}, \alpha, \beta \in \mathcal{H}$ gilt:

$$\left(z |\alpha\rangle \langle \beta| \right)^{\dagger} = \bar{z} |\beta\rangle \langle \alpha|.$$

Bew.: ...

Erinnerung:

Ihr alter Freund, die Eigenwertgleichung:

Gegeben $A: \mathcal{X} \rightarrow \mathcal{X}$, finde alle $\lambda_i, |\psi_i\rangle$ s.d.

$$A|\psi_i\rangle = \lambda_i |\psi_i\rangle$$

\swarrow Eigenvektoren
 \uparrow Eigenwerte

Sei $A: \mathcal{X} \rightarrow \mathcal{X}$ ein Operator.Eine Spektraldarstellung von A ist eine Darstellung der Form

$$(S) \quad A = \sum_i \lambda_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

mit $\lambda_i \in \mathbb{C}$, $\{|\psi_i\rangle\}_i$ eine ONB.

Gegeben (S), rechne

$$A|\psi_j\rangle = \sum_i \lambda_i |\psi_i\rangle \underbrace{\langle \psi_i | \psi_j \rangle}_{\delta_{ij}} = \lambda_j |\psi_j\rangle.$$

Damit gezeigt:

A hat ein S.D. \Leftrightarrow man kann eine ONB aus E.V. finden.
 (eine (orth.) Eigenbasis).

Hermitesche Op. sind eine wichtige Klasse von Op. die eine Spektral d. haben:

Beh: Äquivalent sind (fürs erste im endlich-dimensionalen):

① A ist hermitesch: $A = A^+$

② A hat orthog. Eigenbasis und reelle E.W.

Beweis:

② \Rightarrow ① Vergleiche letzte Lektion.

① \Rightarrow ② Übung.

Anmerkungen:

- Viele Fragen über Operatoren lassen sich beantworten, wenn man die Spektralzerlegung kennt. In der Praxis heißt "Quantenmechanik machen" daher häufig "Spektralzerlegungen finden". (Ich hoffe, das enttäuscht Sie nicht...).
- Wenn man einen Operator in seiner Eigenbasis darstellt, ist der diagonal, mit den Eigenwerten auf der Hauptdiagonalen. Man sagt daher man "diagonalisiert" den Operator, wenn man die Spektralzerlegung sucht.

Drehimpulsoperatoren

Wir erinnern uns an die Definition des Drehimpuls

$$\vec{L} = \vec{X} \times \vec{P}$$

$$L_i = \sum_{j,k} \epsilon_{ijk} x_j p_k$$

Durch Anwenden des Korrespondenzprinzips erhalten wir daraus Drehimpulsoperatoren

$$L_i = \sum_{j,k} \epsilon_{ijk} x_j p_k$$

oder auch, vektoriell geschrieben:

$$\vec{L} = \vec{X} \times \vec{P}$$

$$\vec{R} := \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \quad (\vec{R} \cdot \nabla)_{(x,y,z)} = \begin{pmatrix} x \frac{\partial}{\partial x} \\ y \frac{\partial}{\partial y} \\ z \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}$$

$$\vec{P} := -i\hbar \begin{pmatrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{pmatrix}$$

$$\vec{L} := \begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} = \vec{R} \times \vec{P} = -i\hbar \begin{pmatrix} y\partial_z - z\partial_y \\ z\partial_x - x\partial_z \\ x\partial_y - y\partial_x \end{pmatrix}$$

Da Orts- und Impulsoperator für verschiedene Koordinaten kommutieren, kommt es auf die Reihenfolge der Faktoren in der Definition nicht an: $\hat{x}_i \hat{p}_j = \hat{p}_j \hat{x}_i$.

...aber verschiedene Komponenten des Drehimpulses kommutieren nicht! Die Rechnung ist nicht schwierig, aber ziemlich länglich...:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = [\hat{Y} \hat{P}_z - \hat{Z} \hat{P}_y, \hat{Z} \hat{P}_x - \hat{X} \hat{P}_z]$$

$$= \underbrace{[\hat{Y} \hat{P}_z, \hat{Z} \hat{P}_x]} - \underbrace{[\hat{Z} \hat{P}_y, \hat{X} \hat{P}_z]}$$

$$\hat{Y} \hat{P}_z \hat{Z} \hat{P}_x - \hat{Z} \hat{P}_x \hat{Y} \hat{P}_z$$

(i)

$$= \hat{Y} [\hat{P}_z, \hat{Z} \hat{P}_x] + [\hat{Y}, \hat{Z} \hat{P}_x] \hat{P}_z$$

= ... analog ...

$$= \underbrace{[\hat{P}_z, \hat{Z}] \hat{P}_x}_{-i\hbar} + \underbrace{\hat{Z} [\hat{P}_z, \hat{P}_x]}_{=0}$$

$$= -i\hbar \hat{Y} \hat{P}_x$$

$$= -i\hbar \hat{P}_y \hat{X}$$

$$= i\hbar \hat{L}_z$$

Allgemein gilt:

$$\leadsto [L_x, L_y] = i\hbar L_z \quad \text{und} \quad \text{zyklisch} \quad \Leftrightarrow \quad [L_i, L_j] = \sum_k \epsilon_{ijk} L_k$$

Erinnern Sie sich an die algebraische Lösung des harmonischen Oszillators? Wir haben viele wesentliche Eigenschaften des Oszillators alleine aus den Vertauschungsrelationen von X und P abgeleitet. Ebenso kann man es dem Drehimpulsoperatoren verfahren.

Da dieses Programm ebenfalls sehr erfolgreich ist, bietet sich eine Verallgemeinerung an. Wir erheben die Kommutatorrelation zur Definition und nennen jedes Tripel von Operatoren, das sie erfüllt, einen **quantenmechanischen Drehimpuls**.

Def.: Ein quantenmech. Drehimpuls ist Satz von hermiteschen Operatoren L_x, L_y, L_z mit

$$(*) \quad [L_x, L_y] = i\hbar L_z \quad + \quad \text{zyklische Vertauschungen.}$$

Es ergeben sich einige Fragen:

- Gibt es andere Tripel von Operatoren, außer dem hier behandelten Bahndrehimpuls in drei Dimensionen, die die Vertauschungsrelationen erfüllen?

Antwort: Oh ja! Insbesondere lernen wir gleich die "Spin-1/2-Lösung" kennen. Tatsächlich kann man **alle** Lösungen klassifizieren und **jede** kann in der Natur realisiert werden. In der QM ist die Phänomenologie des Drehimpulses also viel reicher als klassisch. Das werden wir hier aber nicht durchführen.

- Welche Eigenschaften des Drehimpuls folgen nur aus den Vertauschungsrelationen?

Antwort: Wie die algebraischen Eigenschaften die Eigenwerte und insbesondere die Energiequantisierung des harmonischen Oszillators festgelegt haben, folgt aus (*), dass die Drehimpulskomponenten quantisiert sind. Die Art der Argumentation geht so ähnlich wie beim Oszillator. Da es aber etwas komplizierter ist, und da wir ein ähnliches Argument schon mal gesehen haben, werde ich die Details überspringen.

- Warum sind diese Vertauschungsrelationen immer so wichtig??

Antwort: Das ist gut verstanden, aber nicht so leicht in dieser VL zu erklären. Tief unter der Haube sehen wir hier die Symmetriegruppe des Problems am Werk. Die Relationen (*) beschreiben die Verknüpfungseigenschaften der Drehgruppe und tauchen bei **allen** Problemen auf, die etwas mit Rotation zu tun haben. Mathematisch definiert (*) eine *Lie-Algebra*. Aha. Wenn Sie das interessiert, kann ich das mal außerhalb des Lehrplans skizzieren.

Spin-1/2

Ausgangspunkt:

$$(*) \quad [L_x, L_y] = i\hbar L_z$$

Über $\mathcal{X} = \mathbb{C}^2$, definieren Pauli-Matrizen:

$$\sigma_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}.$$

Spin-1/2

Darstellung.

\leadsto Dann erfüllen $L_i = \frac{\hbar}{2} \sigma_i$ (*).

Bsp.: $\sigma_1 \sigma_2 = \begin{bmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix} = i \sigma_3$

$$\sigma_2 \sigma_1 = \dots = -i \sigma_3$$

$$\Rightarrow [\sigma_1, \sigma_2] = 2i \sigma_3$$

$$\Rightarrow \left[\frac{\hbar}{2} \sigma_1, \frac{\hbar}{2} \sigma_2 \right] = 2i \frac{\hbar^2}{4} \sigma_3 = i\hbar \left(\frac{\hbar}{2} \sigma_3 \right). \quad \checkmark$$

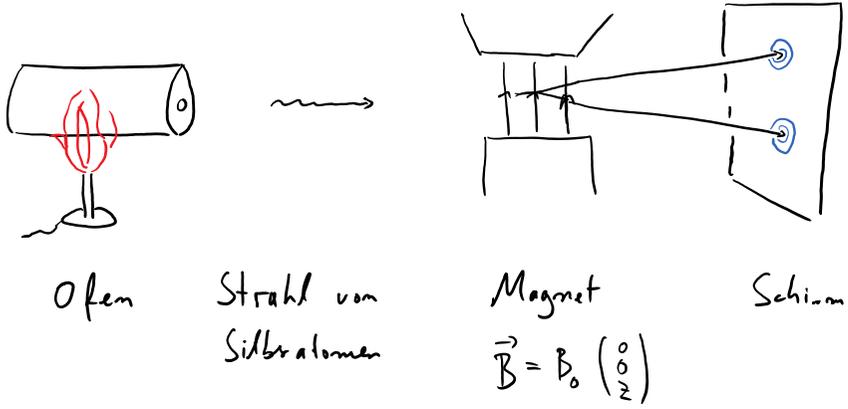
Man kann also einem Teilchen mit zweidimensionalem Hilbertraum einen Drehimpuls zuordnen!

Wie interpretiert man das?

Ein klassisches geladenes Teilchen das sich im Kreis bewegt, trägt ein magnetisches Moment proportional zum Drehimpuls. Ein Teilchen mit magnetischem Moment wird in einem inhomogenen Magnetfeld entlang des Feldgradienten beschleunigt. Die Beschleunigung ist proportional zur Drehimpulskomponente entlang des Gradienten. In einem homogenen Magnetfeld führt es eine Präzessionsbewegung aus.

Betrachten wir den ersten Effekt. Er erlaubt es uns, die Drehimpulskomponente entlang des Gradienten des Magnetfelds zu messen. Stellen wir uns vor, dass der Gradient entlang der z-Achse ausgerichtet ist. Der Operator $L_z = \frac{\hbar}{2} \sigma_z$ hat offenbar zwei Eigenvektoren, mit Eigenwerten $\pm \frac{\hbar}{2}$. Nach der allgemeinen Theorie erwarten wir also, dass es zwei Messausgänge geben kann, die einer Ablenkung proportional zu diesen Drehimpulswerten entsprechen.

Genau das wird beobachtet:



Zufall bei Spin-Messungen.

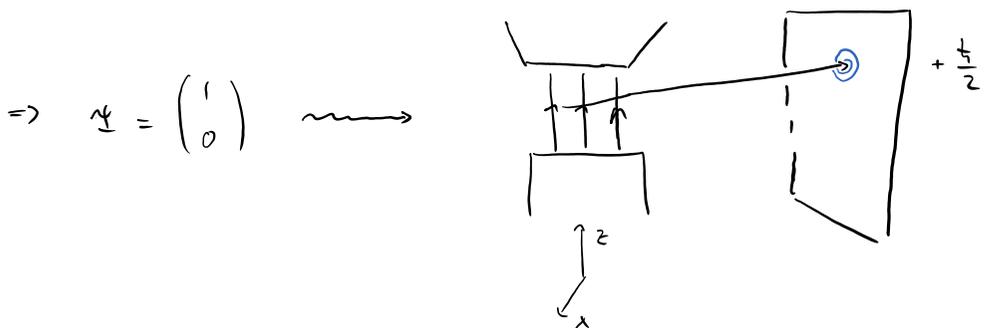
Die Spin-1/2 Drehimpulsoperatoren sind

$$\hat{L}_1 = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{L}_2 = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{L}_3 = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}.$$

Auf dem letzten Übungszettel haben wir die Dynamik eines Spins in einem homogenen Magnetfeld berechnet.

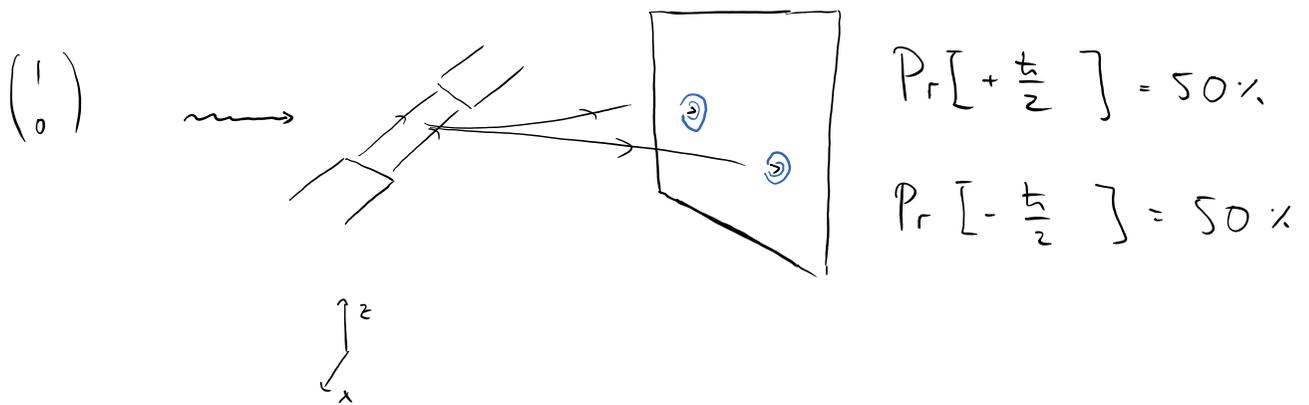
Hier schauen wir uns eine viel einfachere Frage an: Was passiert mit einem \hat{L}_z -Eigenzustand, wenn man die Drehimpulskomponente entlang der x-Achse misst?

$$\hat{L}_z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$



Antwort:

$$\langle \hat{L}_x \rangle_{\psi} = \left\langle \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \left| \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right\rangle$$
$$= \frac{\hbar}{2} \left\langle \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \left| \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right\rangle = 0.$$



Also:

Wenn die Teilchen in einem Zustand sind, bei dem die z-Komponente des Drehimpulses deterministische Ergebnisse liefert, dann ist die x-Komponenten komplett unbestimmt. (Dies ist eine Variante der Unschärferelation).

Nun stellt sich eine wichtige Frage: Ist das Verhalten der Teilchen wirklich fundamental zufällig? Oder gibt es vielleicht weitere Variablen, die das Verhalten im x-Magnetfeld vorhersagen? Wenn dem so wäre, dann wäre die Quantentheorie "unvollständig", da sie diese physikalische relevanten Variablen nicht enthält. Wenn dem nicht so wäre, dann müssten wir akzeptieren, dass "Gott würfelt", dass es also Prozesse gibt, die fundamental nicht vorhersehbar sind.

Es scheint, als wäre diese Frage nicht abschließend klärbar. Selbst wenn wir niemals eine verfeinerte Theorie der Wirklichkeit finden, wie können wir ausschließen, dass es sie gibt?

Überraschenderweise konnte die Frage nach der Existenz "versteckter Variablen" entschieden werden. Diese tiefe Einsicht schauen wir uns als nächstes an.

Bell-Ungleichungen: Übersicht

Bis auf weiteres vergessen wir die Quantenmechanik! Die folgenden Argumente beziehen sich lediglich auf die Analyse experimenteller Daten und gelten unabhängig von einer spezifischen Theorie.

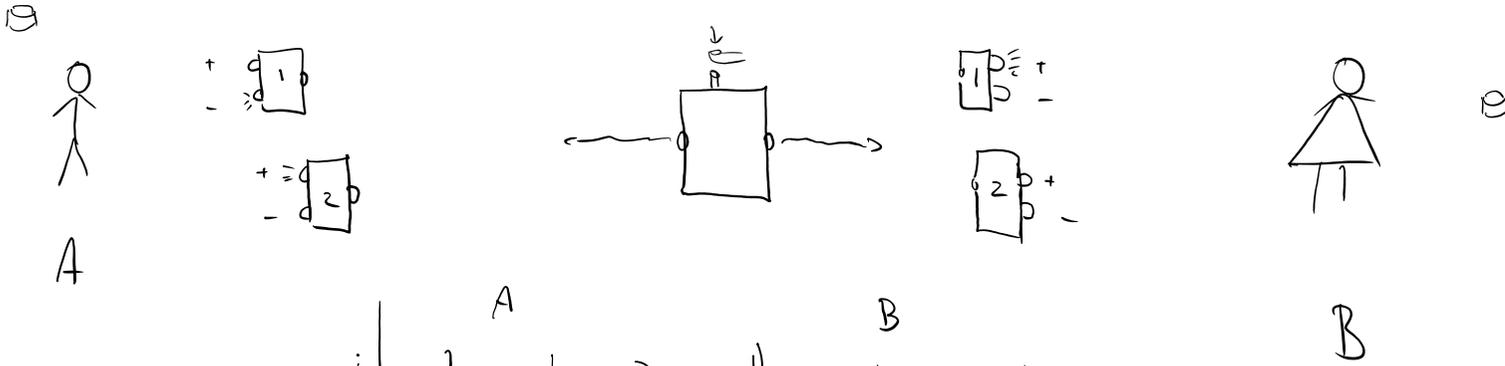
Ziel ist es, zu beweisen, dass in diesem Universum:

1. Physikalische Größen existieren nicht unabhängig von Beobachtungen.
2. Es gibt Zufallsprozesse, bei denen Wahrscheinlichkeiten nicht nur mangelndes Wissen über die Wirklichkeit beschreiben.
3. Informationen kann im Allgemeinen nicht kopiert werden.
4. Es gibt Paare physikalische Größen, die nicht gleichzeitig gemessen werden können.

All dies sind empirische Tatsache, die jede Theorie erfüllen muss!

Das Ganze ist ziemlich einfach.

Das CHSH-Szenario



	A		B	
i	1	2	1	2
1	+			+
2		+	+	
3	-		+	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
N				

Die CHSH-Ungleichung

Annahme: Die Größen existieren unabhängig von Alices und Bobs Wahl, welche gemessen werden.

Die Daten können also so beschrieben werden:

1. Es existiert irgendeine Zuweisung von Werten ± 1 zu jeder denkbaren Messung.
2. Durch Münzwurf entscheiden wir uns in jedem Durchgang, welchen der bereits existenten Werte wir beobachten.

i	A		B		C
	A_1	A_2	B_1	B_2	
1	+	-	+	+	2
2	-	+	+	+	2
3	-	-	+	+	...
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
N					

Behauptung: Aus dieser Annahme folgen beobachtbare Konsequenzen, selbst wenn man keinerlei Annahmen darüber macht, welche Werte die nicht-beobachteten Größen annehmen.

Dazu:

$$C = A_1 B_1 + A_1 B_2 + A_2 B_1 - A_2 B_2$$

Beh.: $C \leq 2$.

Bew.: $C = A_1 (B_1 + B_2) + A_2 (B_1 - B_2) \leq 2$.

Dann auch $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C^{(i)} \leq 2$.

Aber: $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C^{(i)} = E[C]$

$$= E[A_1 B_1] + E[A_1 B_2] + E[A_2 B_1] - E[A_2 B_2]$$

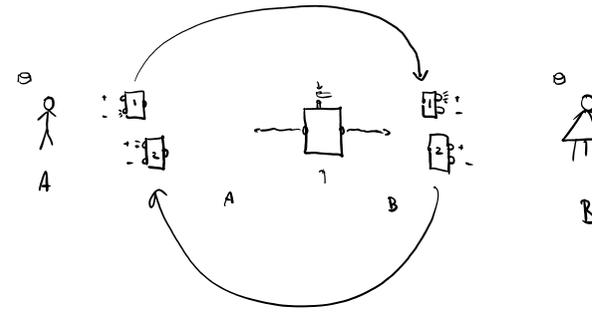
$$\leq 2$$

Misse: $E[A_1 B_1] + E[A_1 B_2] + E[A_2 B_1] - E[A_2 B_2] = 2,7 > 2.$ ✓

Schlupflöcher

Sie mögen die Schlussfolgerungen aus der letzten Lektion nicht?

In die Analyse sind einige implizite Annahmen eingefloßen, die man auch ablehnen kann. In der Literatur ist hier von *loopholes*, als Schlupflöchern, die Rede.

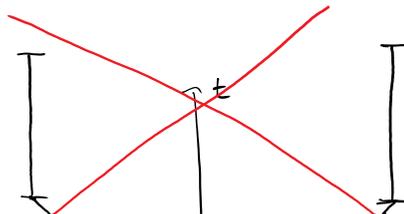


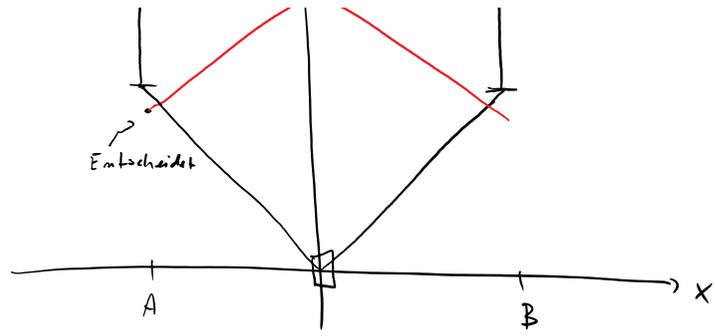
① Measurement loophole



② Free will loophole

③ Locality Loophole





Verletzungen von CHSH in der QM

Wir hatten betont, dass wir für die Analyse der Bellschen Ungleichungen (z.B. in CHSH-Form) die Gültigkeit der Quantenmechanik *nicht* voraussetzen müssen. Die Schlussfolgerungen gelten also für jede Theorie, die mit den empirischen Informationen, die wir über die Natur gesammelt haben, verträglich ist.

Trotzdem ist es relevant zu fragen, ob die QM Bellverletzungen vorhersagt. Sie tut das tatsächlich. Alle beobachteten Bellverletzungen sind mit den Vorhersagen der QM kompatibel.

Und wie sieht es bei verschränkten Zuständen aus? Nun, da der Gesamthilbertraum eine Basis hat, die aus Produktzuständen besteht, können wir die Definition sofort von Produktzustände auf allgemeine Zustände verallgemeinern.

Bsp.:

$$\hat{\sigma}_z^{(1)} |\Phi^+\rangle = \dots = (|\Phi^+\rangle).$$

Mehrteilchensysteme und Verschränkung

Betrachte zunächst ein Spin-1/2 System in Bra-Ket-Schreibweise:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = |\uparrow\rangle, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = |\downarrow\rangle.$$

$$\leadsto \hat{\sigma}_z |\uparrow\rangle = |\uparrow\rangle, \quad \hat{\sigma}_z |\downarrow\rangle = -|\downarrow\rangle$$

$$\hat{\sigma}_x |\uparrow\rangle = |\downarrow\rangle, \quad \hat{\sigma}_x |\downarrow\rangle = |\uparrow\rangle.$$

Das Alice-Bob-Gedankenexperiment enthält aber **zwei** Teilchen. Wir müssen uns also Gedanken machen, wie man Zustände von Mehrteilchensystemen beschreibt. Damit könnte man viele Wochen verbringen... ..wir schränken uns auf den leichtesten Spezialfall ein: Zwei Spin-1/2-Teilchen.

① Der Gesamthilbertraum hat Basis

$$|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle, |\uparrow\rangle|\downarrow\rangle, |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle|\downarrow\rangle$$

Ein allgemeines Element ist also

$$|\psi\rangle = \gamma_{\uparrow\uparrow} |\uparrow\rangle|\uparrow\rangle + \gamma_{\uparrow\downarrow} |\uparrow\rangle|\downarrow\rangle + \gamma_{\downarrow\uparrow} |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle + \gamma_{\downarrow\downarrow} |\downarrow\rangle|\downarrow\rangle$$

$$\gamma_{ij} \in \mathbb{C}, \quad \sum_{i,j \in \{\uparrow,\downarrow\}} |\gamma_{ij}|^2 = 1.$$

② Wenn das erste System im Zstd.

$$|\alpha\rangle = \alpha_{\uparrow}|\uparrow\rangle + \alpha_{\downarrow}|\downarrow\rangle$$

ist; und das zweite im

$$|\beta\rangle = \beta_{\uparrow}|\uparrow\rangle + \beta_{\downarrow}|\downarrow\rangle$$

ist das Gesamtsystem im Zustand

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle|\beta\rangle &= (\alpha_{\uparrow}|\uparrow\rangle + \alpha_{\downarrow}|\downarrow\rangle)(\beta_{\uparrow}|\uparrow\rangle + \beta_{\downarrow}|\downarrow\rangle) \\ &= \alpha_{\uparrow}\beta_{\uparrow}|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle + \alpha_{\uparrow}\beta_{\downarrow}|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle + \alpha_{\downarrow}\beta_{\uparrow}|\downarrow\rangle|\uparrow\rangle + \alpha_{\downarrow}\beta_{\downarrow}|\downarrow\rangle|\downarrow\rangle. \end{aligned}$$

Also

$$\gamma_{ij} = \alpha_i \cdot \beta_j.$$

Zustände dieser Art nennt man **Produktzustände**, da die Entwicklungskoeffizienten des Gesamtsystems $\gamma_{i,j}$ ein Produkt der Terme der Koeffizienten α_i, β_j der Einzelsysteme sind.

Eine wichtige Feststellung ist, dass es Zustände des Gesamtsystems gibt, die **nicht** von Produktform sind! In solchen Zuständen kann man den Einzelsystemen für sich genommen also nicht auf offensichtliche Art einen eigenen Zustand zuschreiben. Solche Zustände nennt man **verschränkt**.

Bsp.: $|\Phi^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|\uparrow\rangle|\uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|\downarrow\rangle|\downarrow\rangle$ also $\gamma_{ij} = \delta_{ij} \frac{1}{\sqrt{2}}$

Bew.: Angenommen es gäbe α_i, β_j , s.d.

$$\alpha_i \beta_j = \delta_{ij} \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

$$\text{Da } \alpha_{\uparrow}\beta_{\uparrow} \neq 0 \Rightarrow \alpha_{\uparrow}, \beta_{\uparrow} \neq 0$$

$$\begin{aligned}
\text{Da } \alpha_{\uparrow} \beta_{\uparrow} \neq 0 &\Rightarrow \alpha_{\uparrow}, \beta_{\uparrow} \neq 0 \\
\alpha_{\downarrow} \beta_{\downarrow} \neq 0 &\rightarrow \alpha_{\downarrow}, \beta_{\downarrow} \neq 0 \\
\Rightarrow \alpha_{\uparrow} \beta_{\downarrow} \neq 0, &\text{ ein Widerspruch!} \quad \square
\end{aligned}$$

③ Nun wollen wir einen Operator \hat{A} auf das erste Teilsystem wirken lassen. Zum Beispiel, um eine Spin-Messung in z-Richtung auf dem ersten Teilsystem zu beschreiben. Wie funktioniert das mathematisch?

Im Fall von Produktzuständen ist das ganz intuitiv: Eine Observable auf dem ersten Teilsystem wirkt per Definition nur auf den ersten Faktor.

Also so:

$$\hat{A}^{(1)} (|\alpha\rangle |\beta\rangle) := (\hat{A} |\alpha\rangle) |\beta\rangle,$$

$$\hat{A}^{(2)} (|\alpha\rangle |\beta\rangle) := |\alpha\rangle (\hat{A} |\beta\rangle).$$

$$\text{Bsp.: } \cdot \hat{\sigma}_z^{(1)} (|\downarrow\rangle |\uparrow\rangle) = (-|\downarrow\rangle) |\uparrow\rangle = -|\downarrow\rangle |\uparrow\rangle$$

$$\cdot \hat{\sigma}_z^{(1)} (|s_1\rangle |s_2\rangle) = \begin{cases} |s_1\rangle |s_2\rangle & s_1 = \uparrow \\ -|s_1\rangle |s_2\rangle & s_1 = \downarrow \end{cases}$$

$$\cdot \hat{\sigma}_x^{(2)} (|\uparrow\rangle |\downarrow\rangle) = |\uparrow\rangle |\uparrow\rangle$$

⋮

Und wie sieht es bei verschränkten Zuständen aus? Nun, da der Gesamthilbertraum eine Basis hat, die aus Produktzuständen besteht, können wir die Definition sofort von Produktzustände auf allgemeine Zustände verallgemeinern.

Bsp.:

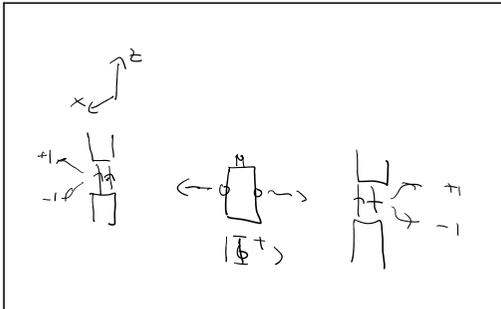
$$\begin{aligned}
 \hat{\sigma}_2^{(1)} |\Phi^+\rangle &= \hat{\sigma}_2^{(1)} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\downarrow\downarrow\rangle \right) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{\sigma}_2^{(1)} |\uparrow\uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{\sigma}_2^{(1)} |\downarrow\downarrow\rangle \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\uparrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |\downarrow\downarrow\rangle = |\Phi^-\rangle
 \end{aligned}$$

Korrelationen

Messungen an Teilsystemen in einem verschränkten Zustand geben *korrelierte* Ergebnisse. Also, z.B., misst man den Spin entlang der z-Achse im Zustand $|\Phi^+\rangle$, dann erhält man entweder +1 auf beiden Seiten oder -1 auf beiden Seiten.

Das sieht man so:

$$\langle \sigma_z^{(1)} \sigma_z^{(2)} \rangle_{\Phi^+} = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \Phi^+ | \sigma_z^{(1)} \sigma_z^{(2)} | \Phi^+ \rangle = \langle \Phi^+ | \Phi^+ \rangle = 1.$$



$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{\sigma}_z^{(1)} \hat{\sigma}_z^{(2)} (|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_z |\uparrow\rangle) (\sigma_z |\uparrow\rangle) + \underbrace{(\sigma_z |\downarrow\rangle) (\sigma_z |\downarrow\rangle)}_{(-|\downarrow\rangle)(-|\downarrow\rangle)} \\ &= |\Phi^+\rangle \end{aligned}$$

Ebenso zeigt man:

$$\langle \Phi^+ | \hat{\sigma}_x^{(1)} \hat{\sigma}_x^{(2)} | \Phi^+ \rangle = 1$$

$$\langle \Phi^+ | \hat{\sigma}_x^{(1)} \hat{\sigma}_z^{(2)} | \Phi^+ \rangle = 0$$

$$\langle \Phi^+ | \hat{\sigma}_z^{(1)} \hat{\sigma}_x^{(2)} | \Phi^+ \rangle = 0$$

Diese Relationen kann man so zusammenfassen:

Beh.: Sei $\vec{v} = \begin{pmatrix} v_x \\ v_z \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^2$ ein Einheitsvektor (also $v_x^2 + v_z^2 = 1$)

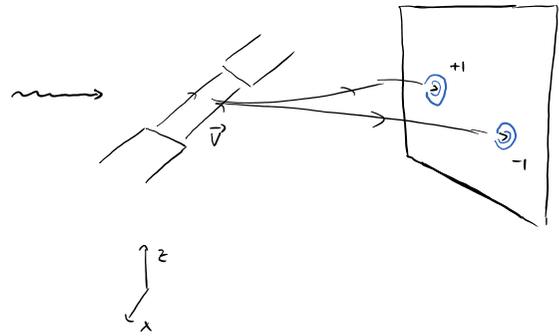
Sei $\hat{L}_{\vec{v}} = v_x \hat{\sigma}_x + v_z \hat{\sigma}_z$ die Drehimpulskomponente in $\begin{pmatrix} v_x \\ 0 \\ v_z \end{pmatrix}$ -Richtung

Dann gilt für $\vec{v}, \vec{w} \in \mathbb{R}^2$:

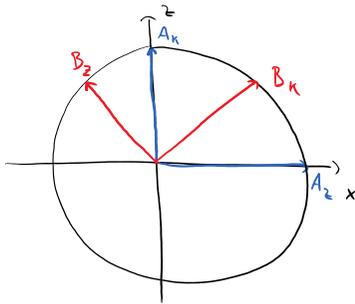
$$\langle \hat{L}_{\vec{v}}^{(1)} \hat{L}_{\vec{w}}^{(2)} \rangle_{\Phi^+} = (\vec{v}, \vec{w}).$$

Bew.: H.A.

Bew.: H.A.



Nun können wir ein Quantenexperiment angeben, dass die Bellsche Ungleichung verletzt!



$$\begin{aligned} \mathbb{E}[A_n B_k] &= \langle \hat{A}_n^{(1)} | \hat{B}_k^{(2)} \rangle_{\mathbb{C}^2} \\ &= (\vec{A}_n, \vec{B}_k) = \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

$$\mathbb{E}[A_n B_2] = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\mathbb{E}[A_2 B_k] = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\mathbb{E}[A_2 B_2] = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

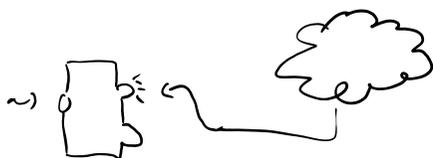
$$\Rightarrow \mathbb{E}[A_n B_k] + \dots - \mathbb{E}[A_2 B_2] = 4 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = 2\sqrt{2} \approx 2,8 > 2.$$

Unmögliche Maschinen

Erinnern Sie sich an unseren Plan:

1. Physikalische Größen existieren nicht unabhängig von Beobachtungen.
2. Es gibt Zufallsprozesse, bei denen Wahrscheinlichkeiten nicht nur mangelndes Wissen über die Wirklichkeit beschreiben.
3. Informationen kann im Allgemeinen nicht kopiert werden
4. Es gibt Paare physikalische Größen, die nicht gleichzeitig gemessen werden können.

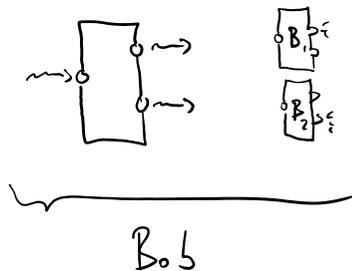
① Nehme an, es gäbe
 Prozess, den Messausgang
 vorhersagen könnte



→ ...

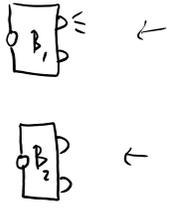
i	A		B	
	A_1	A_2	B_1	B_2
1	+	-	+	+
2	+	-	-	-
3	-	-	+	+
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
N				

③

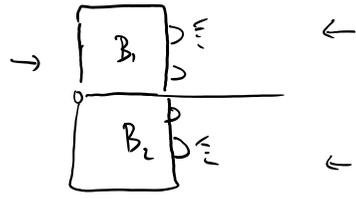


(4)

↔



|



Einführung

Makroskopische Systeme haben eine enorm große Anzahl von Freiheitsgrade. Auch wenn die Bewegungsgleichungen bekannt sind, besteht i.d.R. keinerlei Hoffnung, sie lösen zu können (oder auch nur die Anfangsbedingungen zu bestimmen).

Ist das das Ende der Physik als praktische Theorie makroskopischer Systeme?

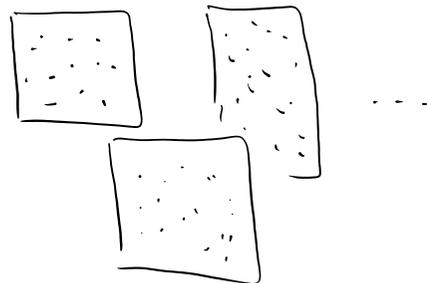
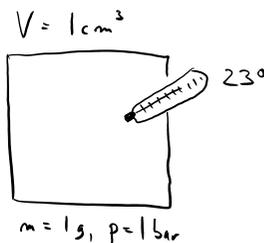
Zum Glück nicht!

Betrachten wir als Bsp. Gas, das in einem Behälter eingeschlossen ist. Die mikroskopischen Details ("wie ist die x-Koordinate des Teilchen #6548522358 zur Zeit $t=0.00123s$?) kann man zwar tatsächlich nicht praktisch vorhersagen - sie *interessieren* uns aber i.d.R. auch gar nicht. Die Menge der *praktisch messbaren* physikalischen Größen ist ungleich geringer!

Für ein Gas in einem Behälter wären das:

- Temperatur an groben Orten / Zeiten
- Druck an groben Orten / Zeiten
- Gesamtgewicht (oder, äquivalent, Teilchenzahl)
- Volumen des Behälters

Die Werte der makroskopisch messbaren Größen bestimmen den *Makrozustand* des Systems. Zu jedem Makrozustand gehören eine enorme Anzahl von *Mikrozuständen*.



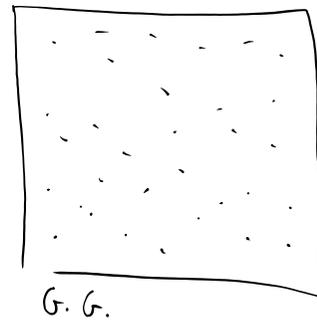
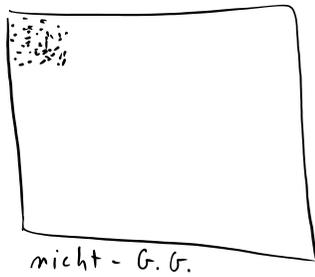
Genau welche Größen makroskopisch messbar sind, hängt von experimentellen Fähigkeiten ab. Verschiedene Isotope chemischer Elemente können z.B. mit Hausmitteln nicht unterschieden werden - mit leistungsfähigen Zentrifugen aber schon.

Welche Angaben genau einen Makrozustand definieren, ist also nicht kanonisch festgelegt. Wir *wählen* stattdessen die Größen aus, die wir messen können und über die wir Aussagen machen wollen.

Das Ziel der Thermodynamik ist nun, das Verhalten von Makrozuständen zu beschreiben, ohne dass die mikroskopischen Details bestimmt werden müssen.

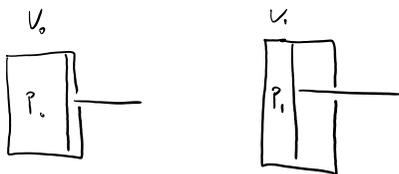
Es ist nicht offensichtlich, dass das überhaupt möglich ist. Es wäre denkbar, dass es zwei Gasbehälter gibt, die zum Zeitpunkt $t=0$ bezüglich aller makroskopischen Eigenschaften übereinstimmen, sich zum Zeitpunkt $t=1$ aber komplett anders verhalten (weil mikroskopische Unterschiede nach einiger Zeit zu makroskopischen Effekten geführt haben). Häufig ist das auch so. Der berühmte Butterfly-Effekt, z.B., sagt, dass in nicht-Gleichgewichtssystemen (wie dem globalen Wetter) winzige Unterschiede in den Anfangsbedingungen (wie z.B. der Flügelschlag eines Schmetterlings) dramatische Effekte haben können (z.B. einen verheerenden Sturm).

Überraschend häufig ist die extrem grobe Sicht der Thermodynamik aber erfolgreich! Das gilt insbesondere für die Beschreibung von *Gleichgewichtszuständen*. Das sind Makrozustände, die sich zeitlich nicht ändern.

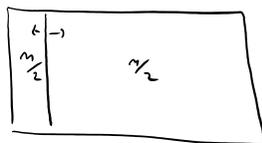


Was sind Fragen, die in diesem Rahmen beantwortet werden können?

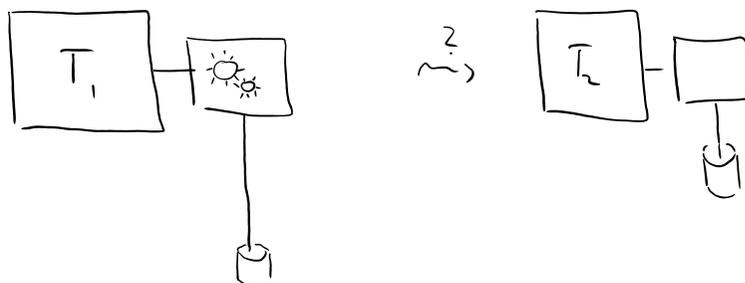
- Gibt es Relationen zwischen den makroskopischen Parametern?



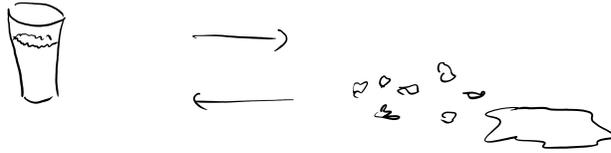
- Welche Gleichgewichtszustände stellen sich ein?



- Welche Prozesse sind realisierbar?



- Insbesondere: Warum scheint eine Zeitrichtung ausgezeichnet?



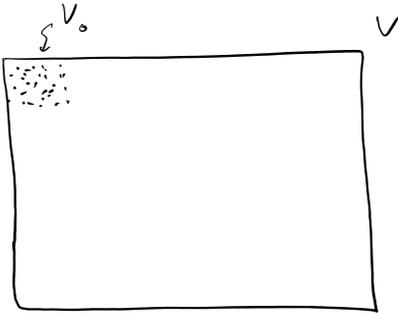
Historisch wurde die Thermodynamik entwickelt, um frühe Kraftmaschinen und industrielle Prozesse zu beschreiben. Der Formalismus wurde bereits erfolgreich angewendet, lange bevor man eine präzise Verbindung zur mikroskopischen Physik herstellen konnte. Die Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften durch mikroskopische Gesetze nennt man *statistische Physik*.

Bis heute ist es manchmal üblich, zunächst diese "phänomenologische Thermodynamik" ohne Bezug zur mikroskopischen Theorie einzuführen (z.B. *Callen, Thermodynamics*). In dieser VL werden wir aber mit der mikroskopischen Betrachtungsweise beginnen.

Anmerkungen:

- Es verbleibt ein offenes Problem, den Gültigkeitsbereich der Thermodynamik strikt aus der mikroskopischen Physik abzuleiten.
- Wir hatten einen Gleichgewichtszustand als einen Makrozustand definiert, der sich zeitlich nicht ändert. Für die hier betrachteten Beispiele (Gase, Paramagnete) reicht diese Definition aus. Im Allgemeinen muss man noch die Annahme hinzunehmen, dass der Makrozustand nur von "intrinsischen" Eigenschaften des Stoffes abhängt, und nicht von seiner Vergangenheit. Z.B. können die mechanischen Eigenschaften zweier chemisch identische Stähle unterschiedlich sein, je nachdem, wie sie bearbeitet wurden (Härten, Sintern, ...). Solche Zustände - auch wenn sie über sehr lange Zeiten hin stabil sind - stellen keine Gleichgewichtszustände im Sinne der Thermodynamik dar.

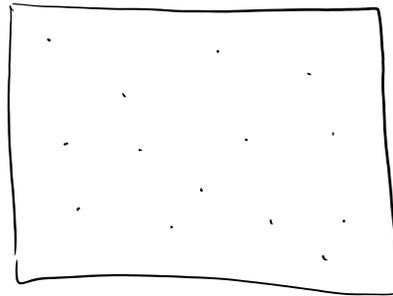
Beispiel 1: Das ideale Gas, Zeitpfeil



Wir betrachten ein ideales Gas aus n Teilchen, die sich zum Zeitpunkt t_0 in einem Bereich mit Volumen V_0 befinden.

"Ideal" heißt hier, dass wir Ausdehnung der Teilchen und Wechselwirkungen unter ihnen in guter Näherung vernachlässigen können.

Aus Erfahrung wissen wir, dass nach einiger Zeit, die Situation etwa so aussehen wird. ->



Den umgekehrten Prozess beobachtet man nie.

Aber warum?

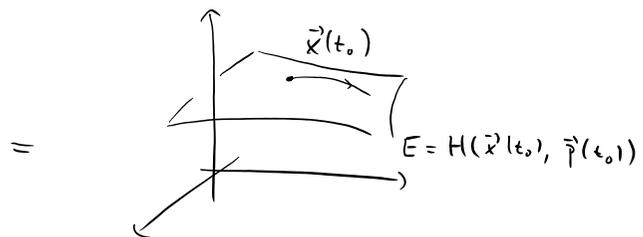
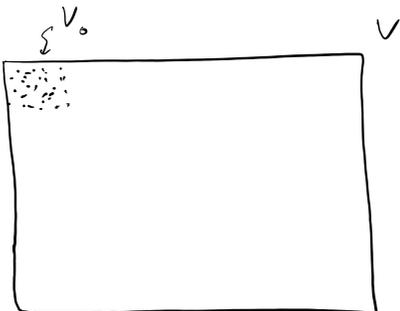
Mikroskopisch sind die BWGen doch zeitumkehrinvariant. Bsp. Newton:

$$(1) \quad \frac{d^2}{dt^2} \vec{x}(t) = \vec{F}(\vec{x}(t)) / m$$

$$(2) \quad \vec{y}(t) := \vec{x}(-t)$$

$$\leadsto \frac{d^2}{dt^2} \vec{y}(t) \stackrel{(2)}{=} \frac{d^2}{d(-t)^2} \vec{x}(-t) \stackrel{(1)}{=} \vec{F}(\vec{x}(-t)) \stackrel{(2)}{=} \vec{F}(\vec{y}(t)) \quad \checkmark$$

Betrachte Bahn im Phasenraum:



Annahme: In realistischen, makroskopischen Systemen, wird jeder mit den EHG kompatibler Zustand etwa gleichhäufig angenommen. Man kann daher das System zu einem späteren Zeitpunkt durch einen zufälligen, mit den EHG verträglichen, Punkt im Phasenraum modellieren.

→ Wahrscheinlichkeit i -te Teilchen in V_0 zu finden:

$$\Pr[i \in V_0] = \frac{V_0}{V}$$

→ Für alle n Teilchen:

$$\Pr[\underline{\text{alle}} \dots] = \left(\frac{V_0}{V}\right)^N$$

Bsp: $N = 10^{23}$
 $V_0 = \frac{1}{10} V$

→ $P_r = 10^{-10^{23}}$. Oups.

Führe ein: Die Entropie eines Makrozustands ist eine Proportionalitätskonstante mal dem Logarithmus ein geeignetes Maß für die Anzahl der Mikrozustände, die mit dem Makrozustand kompatibel sind.

$$S' = k \cdot \log(\# \text{ Mikrozustände})$$

Noch können wir nicht genau sagen, was die Entropie der beiden Zustände genau ist, da wir "geeignetes Maß" noch nicht präzise gemacht haben. (Gerade für klassische Gast ist das tatsächlich etwas subtil).

Aber wir können bereits jetzt die *Änderung* der Entropie angeben:

$$\Delta S = S_1 - S_0$$

$$= k \log \frac{\# \text{ Mikro}(V_1)}{\# \text{ Mikro}(V_0)}$$

$$= k N \log \frac{V_1}{V_0} \quad (\sim k \cdot 10^{23})$$

$$> 0.$$

Beispiel 2: Paramagnet

Betrachte N Spin-1/2 Teilchen, interpretiert als "Elementarmagnete", deren magnetisches Moment entlang der z-Achse durch folgenden Ausdruck gegeben ist (μ_0 ist eine Konstante, deren Wert hier nicht interessiert):

$$m_i = \mu_0 s_i, \quad s_i = \pm 1.$$

Die Energie des magnetischen Dipols in einem externen magnetischen Feld parallel zur z-Achse ist $-B m_i$.

↑ ↑ ↓ ↓ ↓ ↓ ↑ ↑
 $s_1 \quad s_2 \quad s_3 \quad \dots$

Ein Mikrozustand ist durch einen n-Bit-String spezifiziert. Makroskopisch können wir den Zustand einzelner Spins nicht praktisch bestimmen. Das Gesamtmoment ist aber messbar:

$$M = \mu_0 \sum_{i=1}^N m_i.$$

Was können wir mit den Ideen der letzten Lektion über M aussagen?

Wir betrachten zunächst den allereinfachsten Fall: Kein äußeres Magnetfeld, keine Wechselwirkung zwischen den Spins. Die Energie ist damit gleich 0, unabhängig von der Spin-Konfiguration.

Wir erwarten also, dass alle 2^n Konfigurationen mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Das heißt aber nicht, dass auch alle Werte für $M/(\mu_0 N)$ gleichwahrscheinlich sind! (Wie beim Spiel mit zwei Würfeln: jeder Konfiguration ist gleichwahrscheinlich. Die Gesamtaugenanzahl 12 tritt aber seltener auf als die Gesamtzahl 6, da der erste Fall nur für eine Konfiguration auftritt, der zweite Fall aber auf 5 verschiedene Arten realisiert werden kann).

Wir sehen uns die Verteilung genauer an:

```
[44]: import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
import scipy.special

def showBinom(N):
    xs = [(2*np - N)/N for np in range(0,N+1)]
    ys = [2**(-N)*scipy.special.binom(N, np) for np in range(0,N+1)]
    plt.plot(xs, ys, '.k')

[45]: showBinom(4)
```



Ⓘ

Bsp.: $N = 4$.

Konfig.	M/μ_0
++++	4
+++-	2
++-+	2
+--+	0
+-+-	2
-+--	2
----	-4

Ⓙ

Analytisch ergibt sich eine *Binomialverteilung*. Das sieht man so:

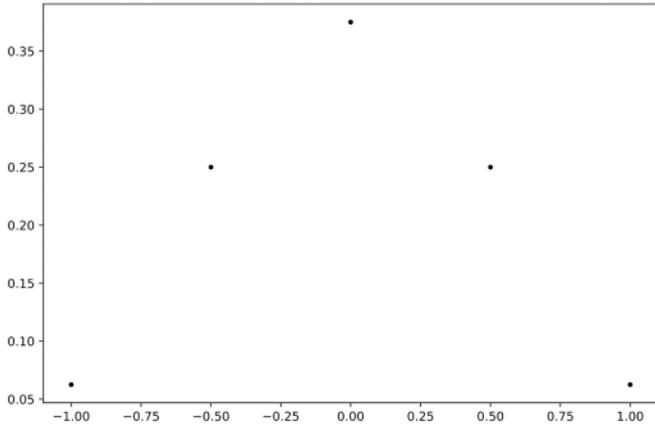
$$\begin{aligned} M/\mu_0 &= \sum_{i=1}^N s_i \\ &= N_+ - N_- \end{aligned}$$

$\leftarrow N - N_+$

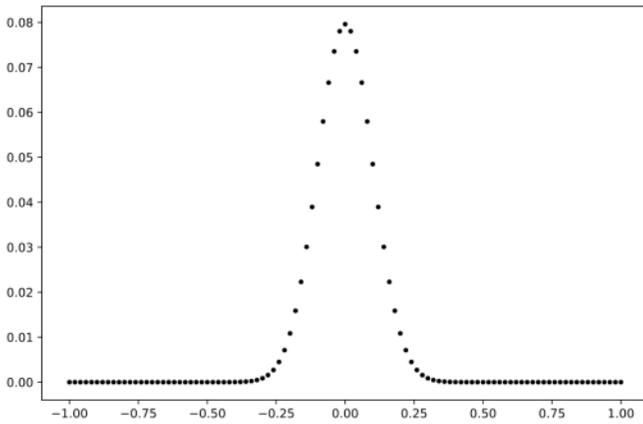
```
[44]: import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
import scipy.special

def showBinom(N):
    xs = [(2*np - N)/N for np in range(0,N+1)]
    ys = [2**(-N)*scipy.special.binom(N, np) for np in range(0,N+1)]
    plt.plot(xs, ys, '.k')

[45]: showBinom(4)
```



```
[59]: showBinom(100)
```

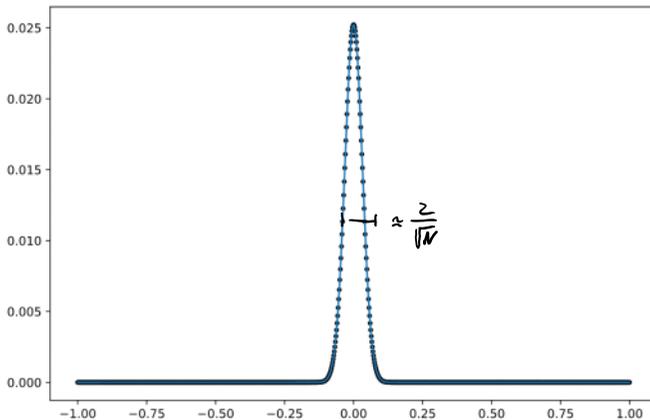


```
[55]: N = 1000
showBinom(N)

def normalDist(mu, sigma, x):
    return 1/(sigma*np.sqrt(2*np.pi))*np.exp(-.5*((x-mu)/sigma)**2)

xs = np.linspace(-1,1,npoints,1000)
ys = [1/500*normalDist(0, 1/np.sqrt(N), x) for x in xs]
plt.plot(xs, ys)

[55]: [matplotlib.lines.Line2D at 0x7fa3977e0128>]
```



$$\dots - 4$$

II

Analytisch ergibt sich eine Binomialverteilung. Das sieht man so:

$$\begin{aligned}
 M/\mu_0 &= \sum_{i=1}^N S_i \\
 &= N_+ - N_- \quad \leftarrow N - N_+ \\
 &\quad \uparrow \\
 &\quad \# \text{ der Spins mit } +1 \\
 &= 2N_+ - N.
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow P_r [M/\mu_0 = 2k - N]$$

$$\begin{aligned}
 &= P_r [N_+ = k] = 2^{-N} \binom{N}{k} \\
 &\quad \underbrace{\hspace{2cm}}_{\text{Wahrsch. dass } k \text{ Spins den Wert } +1 \text{ haben}} \quad \uparrow \quad \text{Wahrsch. jeder Kombig.} \quad \uparrow \\
 &\hspace{10cm} \# \text{ der M\u00f6glichk. } k \text{ aus } N \text{ auszuw\u00e4hlen.}
 \end{aligned}$$

III

Die Fakult\u00e4ten in dem Binomialterm machen das Rechnen mit der exakten Binomialverteilung etwas m\u00fchsam. Daher betrachtet man h\u00e4ufig N\u00e4herungen.

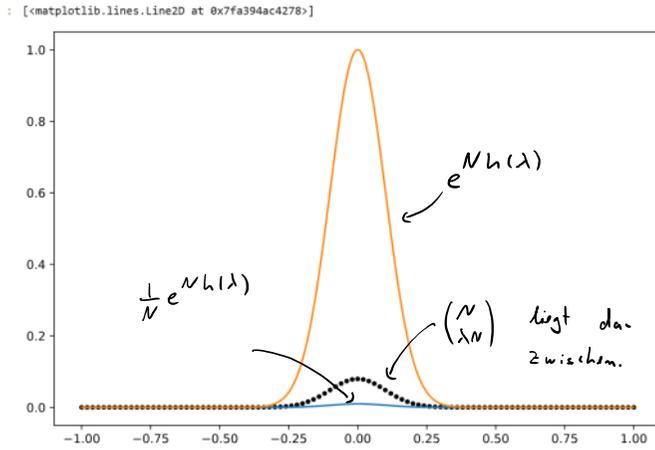
Um den Mittelwert $\frac{M}{\mu_0} \approx 0$ herum, ist eine N\u00e4herung durch eine Gaussverteilung mit Standardabweichung $\sigma = 1/\sqrt{N}$ sehr gut.

Das sieht man im Plott - es folgt aber auch aus dem "zentralen Grenzwertsatz", der besagt, dass Mittelwerte die aus vielen Stichproben bestimmt werden, ungef\u00e4hr einer Gaussverteilung folgen.

```

N = 100
showBinom(N)
def binaryEntropy(x):
    return 0 if (x==0 or x==1) else -x*np.log(x) - (1-x)*np.log(1-x)
xs = np.linspace(-1,1,1000)
lower = [2**(-N)*1/N*np.exp(N*binaryEntropy(.5*(x+1))) for x in xs]
upper = [2**(-N)*np.exp(N*binaryEntropy(.5*(x+1))) for x in xs]
plt.plot(xs, lower)
plt.plot(xs, upper)

```



IV

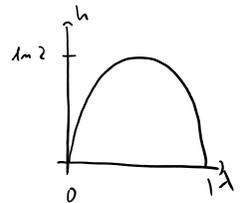
In der Hausaufgabe werden wir eine anderen Näherung herleiten. Diese beschreibt die Spitze der Binomialverteilung zwar weniger gut als die Gaußsche Näherung -- liefert aber eine leichte und hinreichend gute Formel für die Entropie.

$$\binom{N}{\lambda N} \lesssim e^{N h(\lambda)}$$

↑
kürzer,
aber in
etwa gleich

$$h(\lambda) = -\lambda \ln \lambda - (1-\lambda) \ln(1-\lambda)$$

"binäre Entropie"

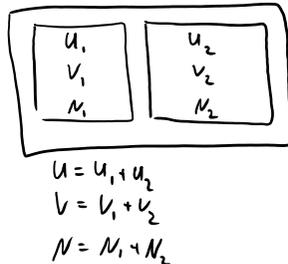


Extensive Größen, Entropie

Die Parameter, die Makrozustände beschreiben, heißen *Zustandsgrößen*.

Eine Zustandsgröße ist *extensiv*, wenn der Wert für zwei unabhängige Teilsysteme die Summe der einzelnen Werte ist. Beispiele:

- Für ein einfaches Gas: Energie U , Volumen V , Stoffmenge N .
- Für einen Paramagneten: Energie U , magnetisches Moment M , Stoffmenge N .



Bald werden wir auch *intensive* Zustandsgrößen kennenlernen die im Gleichgewicht nicht von der Systemgröße abhängen (z.B. Druck und Temperatur). Das drücken wir später genauer aus.

Eine Grundannahme der Thermodynamik ist: Der Makrozustand eines homogenen Systems kann durch einen Satz von extensiven Zustandsgrößen eindeutig bestimmt werden. Man nennt sie *thermodynamische Koordinaten* X_0, X_1, X_2, \dots . Dabei nehmen wir immer an, dass $X_0 = U$ die Energie ist.

Für ein einfaches Gas sind die Koordinaten also $X_0 = U, X_1 = V, X_2 = N$.
Für einen Paramagneten: $X_0 = U, X_1 = M, X_2 = N$.

Wir haben in der Einführung gesehen, dass man jedem Makrozustand eine *Entropie* S zuweisen kann. In der statistischen Physik wird die Entropie so definiert:

Quantenmechanik

Betrachte den Hamiltonoperator \hat{H} in Abhängigkeit der Zustandsgrößen X_1, X_2, \dots

$$S = k \log \left(\text{Anzahl der Eigenwerte } E_i \text{ von } \hat{H}(X_1, X_2, \dots), \text{ die } = U \text{ sind} \right)$$

Klassische Mechanik

Betrachte den Phasenraum Γ und die Hamiltonfunktion H in Abhängigkeit der Zustandsgrößen X_1, X_2, \dots

Bsp: $X_1 = V, X_2 = N. \leadsto \Gamma = \left\{ \begin{pmatrix} \vec{x} \\ \vec{p} \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{6N}, 0 \leq x_i \leq V^{1/3N} \right\}$

Sei $\Omega(U) = \left\{ \begin{pmatrix} \vec{x} \\ \vec{p} \end{pmatrix} \in \Gamma \mid H(\vec{x}, \vec{p}) = U \right\}$.

$\Rightarrow S = k \log \left(\frac{1}{h} \right)^{3N} \int_{\Omega(U)} d\vec{x} d\vec{p}$.

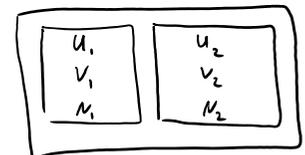
$[h] = [x \cdot p]$
 zunächst unbestimmt.

Anmerkung: Wie zuvor angedeutet, ist der Zusammenhang zwischen statistischer Physik und Thermodynamik nicht streng. Manchmal muss die Definition von Entropie etwas angepasst werden, um Probleme zu vermeiden. Zum Beispiel:

- Manchmal "glättet" man die Entropie, indem man ein kleines Intervall ΔE wählt, und alle Zustände berücksichtigt, deren Energie bis auf ΔE mit U übereinstimmen.
- Bei Gasen, die aus ununterscheidbaren Teilchen bestehen, werden Konfigurationen, die sich nur durch eine Vertauschung der Teilchen unterscheiden, manchmal nur einfach gezählt. (Mehr dazu auf dem Übungszettel).

Auch die Entropie ist eine extensive Größe!

Das sieht man so: Betrachten Sie zwei getrennte Untersysteme, deren Makrozustände durch Zustandsgrößen $X_0^{(1)}, X_1^{(1)}, \dots$ bzw. $X_0^{(2)}, X_1^{(2)}, \dots$ beschrieben werden.



Zum ersten Makrozustand gehören $e^{S^{(1)}/k}$ Mikrozustände, zum zweiten $e^{S^{(2)}/k}$.

Da man für jedes der beiden Systeme einen Mikrozustand unabhängig wählen kann, gibt es insgesamt also $e^{S^{(1)}/k} e^{S^{(2)}/k} = e^{(S^{(1)}+S^{(2)})/k}$. Die Gesamtentropie ist also die Summe der beiden einzelnen.

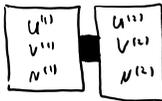
Das Prinzip der maximalen Entropie

Welche Vorhersagen kann man mit Hilfe der Entropiefunktion machen?

Fundamentale Frage der Thermodynamik: Es werden zwei makroskopische Systeme in Kontakt gebracht. Welcher Gleichgewichtszustand stellt sich für das Gesamtsystem ein?

Bsp:

①



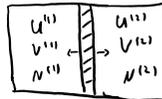
← Energie →

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{const.}$$

$$V^{(1)} = \text{const.}$$

$$N^{(1)} = \text{const.}$$

②



← Volumen →

$$U^{(1)} = \text{const.}$$

$$V^{(1)} + V^{(2)} = \text{const.}$$

$$N^{(1)} = \text{const.}$$

③



← Energie →

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{const.}$$

$$V^{(1)} = \text{const.}$$

$$N^{(1)} = \text{const.}$$

$$M = \text{const.}$$

Die Diskussion der Einführung legt folgendes **Prinzip der maximalen Entropie** nah:

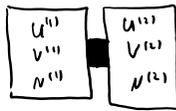
Derjenige Zustand wird angenommen, der die Gesamtentropie maximiert.

(Wie zuvor ist das ein rein statistischer Effekt: Läßt man die beiden Systeme z.B. Energie austauschen, so wird jeder Mikrozustand mit $U^{(1)} + U^{(2)} = U$ in etwa *gleichhäufig* angenommen. Beobachtet wird aber nur der Makrozustand mit größter Entropie, einfach weil, wie zuvor illustriert, zu ihm unsagbar viel mehr Mikrozustände gehören, als zu den anderen).

Die Temperatur

Betrachte zwei Systeme, die Energie austauschen können.

①



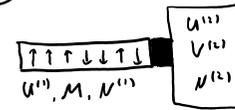
← Energie →

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{const.}$$

$$V^{(i)} = \text{const.}$$

$$N^{(i)} = \text{const.}$$

③



← Energie →

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{const.}$$

$$V^{(1)} = \text{const.}$$

$$N^{(i)} = \text{const.}$$

$$M = \text{const.}$$

Aus Erfahrung wissen wir, dass dann Energie vom heißen zum kälteren System fließt und sich ein Gleichgewicht einstellt, wenn beide Temperaturen identisch sind.

Den Begriff "Temperatur" haben wir mathematisch noch nicht eingeführt. Er ergibt sich aber, wenn man die Gleichgewichtsbedingung mit Hilfe dem Prinzip der maximalen Entropie formuliert:

Betrachte Variation um G.G.-Punkt herum.

• Energieerhaltung: $U^{(1)} + U^{(2)} = \text{const.} \Rightarrow \underbrace{dU^{(2)}}_{\text{kleine Änderung}} = -dU^{(1)}$

• Max Ent : $0 = dS \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Extremalitäts-} \\ \text{bedingung}}}{=} dS^{(1)} + dS^{(2)} = \underbrace{\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} - \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)}_{=0} dU^{(1)}$
Entropie ist extensiv ← beliebig

Aha! Im Gleichgewicht sind also die beiden partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}}$$

identisch. D.h. es könnte sein, dass die Temperatur eine Funktion der partiellen Ableitungen ist.

Nehmen wir an, dass das erste System zunächst wärmer war. Wir wiederholen die letzte Rechnung, diesmal über den Gesamtprozess (anstatt nur um den Gleichgewichtspunkt herum):

Erfahrung:
"Energie von
warm \rightarrow kalt"

$$\Delta U^{(1)} < 0$$

Änderung über
Gesamtprozess

Max Ent:

$$0 \leq \Delta S' = \Delta S^{(1)} + \Delta S^{(2)}$$

$$\approx \underbrace{\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial u^{(1)}} - \frac{\partial S^{(2)}}{\partial u^{(1)}} \right)}_{< 0} \underbrace{\Delta u^{(1)}}_{< 0}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial S^{(1)}}{\partial u^{(1)}} < \frac{\partial S^{(2)}}{\partial u^{(1)}}$$

Der wärmere Körper hat also eine *kleinere* partielle Ableitung. Ein Kandidat für eine Größe, die sich wie die phänomenologische Temperatur verhält, ist also der reziproke Ausdruck:

$$T := \frac{1}{\partial S / \partial u} = \frac{\partial u}{\partial S}$$

Thermodynamische Temperatur

$$\beta = \frac{1}{kT} = \frac{1}{k} \frac{\partial S}{\partial u}$$

Inverse Temperatur (auch: *Kältefunktion*)

Die so definierte thermodynamische Temperatur verhält sich wie die bekannte phänomenologische Temperatur - also liefert Werte die proportional zur Auslenkung eines Quecksilberthermometers sind.

Die Boltzmannkonstante $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K passt die mikroskopischen Einheiten (gegeben durch Energie) den historisch zuerst definierten phänomenologischen Einheiten der Wärme (Kelvin, Celsius...) an. Es handelt sich also *nicht* um eine fundamentale Naturkonstante.

Anmerkungen:

- Diese Relation ist eine herausragende Leistung der statistischen Physik! Die Temperatur - eine der wichtigsten physikalischen Größen des Alltags - hat zunächst keine offensichtliche mikroskopische

Entsprechung. Wir konnten sie präzise definieren, in dem wir die mikroskopische Größe Energie mit der statistischen Größe Entropie kombiniert haben. Ziemlich cool!

- Die *Kältefunktion* oder *inverse Temperatur* β verhält sich mathematisch häufig besser als die Temperatur. Auch wenn sie weniger vertraut ist, ist sie in Rechnungen oft vorzuziehen.

Fundamentalrelation für Paramagneten

Wir haben gesehen, dass die sich die Temperatur aus der partiellen Ableitung der Entropie nach der Energie ergibt. Die partiellen Ableitungen der Entropie nach den anderen extensiven Größen haben ebenfalls wichtige Interpretationen. Dazu später mehr.

Um die Temperatur konkret zu berechnen, muss man also explizit die Entropie als Funktion der extensiven Parameter berechnen. Wegen ihrer zentralen Bedeutung in der Thermodynamik, nennt man die Funktion

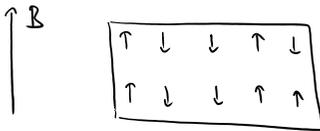
$$S(U, X_1, X_2, \dots)$$

die (entropische) *Fundamentalrelation*.

Die vielleicht wichtigste Fundamentalrelation ist die für ein ideales Gas. Das ist Hausaufgabe. Hier sehen wir uns die (leichtere) Fundamentalrelation für einen Paramagneten an.

Bevor die Rechnung losgeht, ein wenig zur Physik von Paramagneten.

Stellen Sie sich ein Material vor, das "permanente Elementarmagneten" enthält (magnetische Dipole, die von Spin-1/2-Teilchen hervorgerufen werden). Sie können sich entlang eines äußeren Magnetfelds orientieren. Die Energie eines Dipols im äußeren Feld beträgt



$$E = -\mathcal{B} m = -\mathcal{B} \mu_0 s \quad s = \pm 1.$$

Die Proportionalitätskonstante μ_0 , die Drehimpuls mit magnetischem Dipolmoment verbindet, hängt von Masse, Ladung und weiteren Details des Spin-1/2-Teilchens ab.

Bsp.: "Kernmagneton" für Protonen $\mu_0 = \frac{e \hbar}{2m_p} = 5 \times 10^{-27} \text{ J/T}$

Bei Paramagneten gibt es keine Wechselwirkung zwischen den Spins.

Unter Einfluß eines externen Feldes orientieren sich die Spins und erzeugen so ebenfalls ein Feld, die bereits betrachtete Magnetisierung M . Man beobachtet, dass die Magnetisierung mit äußerem Feld zunimmt, aber mit steigender Temperatur abnimmt. Für kleine Felder gilt das *Curiesche Gesetz*

$$M = \mu_0 \sum_{i=1}^N s_i \quad \rightsquigarrow \quad \frac{M}{\mu_0} \approx -c \frac{\mathcal{B}}{T}$$

Materialkonstante.

Nun berechnen wir die entropische Fundamentalrelation für den Paramagneten. Die Formel wird es uns ermöglichen, das Curiesche Gesetz abzuleiten, sowie die Temperatur von Paramagneten zu verstehen.

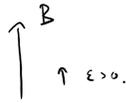
Setze: $\epsilon = 2 \mathcal{B} \mu_0.$

ϵ ist die Energiedifferenz zwischen Spin-Up und Spin-Down.

Für die Rechnung wählen wir den Energienullpunkt so, dass

$$E(\text{spin down}) = 0$$

$$E(\text{spin up}) = \varepsilon$$



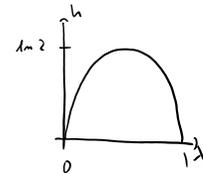
$$\Rightarrow U = \varepsilon \underbrace{N_+}_{\# \text{ Spin up}}$$

$$M = \mu_0 (N_+ - N_-) = \mu_0 (2N_+ - N) = \mu_0 \left(2 \frac{U}{\varepsilon} - N \right)$$

Die Magnetisierung ist also eine Funktion der Energie und der Teilchenzahl. Die Entropie hat also nur diesen beiden unabhängigen Parameter.

Jetzt haben wir Glück, die Entropie als Funktion von N_- haben wir bereits ausgerechnet. Wir erinnern uns:

$$S'(U, N) = k \log \binom{N}{N_+} \approx k N h \left(\frac{N_+}{N} \right) = k N h \left(\frac{U}{\varepsilon N} \right)$$



Um die inverse Temperatur zu finden, brauchen wir im Wesentlichen die Ableitung der binären Entropie. Nebenrechnung:

$$h'(\lambda) = \dots$$

$$= \ln \left(\frac{1}{\lambda} - 1 \right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{\partial S'}{\partial U} = \frac{k}{\varepsilon} \ln \left(\frac{N\varepsilon}{U} - 1 \right)$$

Umkehrung:

$$e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1 = \frac{N\varepsilon}{U} \quad \leadsto \quad U = \frac{N\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} + 1}$$

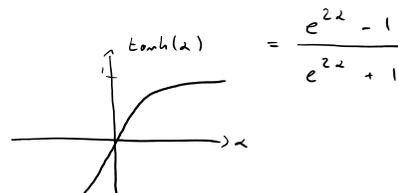
Um ein Gefühl für das Ergebnis zu bekommen, betrachten wir einige Anwendungen.

①

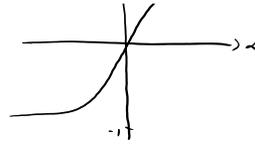
Zunächst leitet wir das **Curiesche Gesetz** her.

$$\alpha := \frac{\mu_0 B}{k T}$$

$$\leadsto \frac{M}{\mu_0 N} =$$



$\mu \approx$



$$= -\tanh(x)$$

$$\approx -\frac{\mu_0}{k} \frac{B}{T} \quad \leadsto \text{Curie-Gesetz. ;}$$

② Zustandsgleichungen

Oben haben wir die Temperatur als Funktion der extensiven Zustandsgrößen ausgedrückt, explizit so:

$$T = \frac{k}{\varepsilon} \ln \left(\frac{N\varepsilon}{u} - 1 \right)^{-1}$$

Formeln, die Abhängigkeiten zwischen Zustandsgrößen ausdrücken heißen **Zustandsgleichungen**.

Wir sehen hier, dass die Temperatur von der Stoffmenge unabhängig ist:

$$T(\lambda u, \lambda N) = \frac{k}{\varepsilon} \ln \left(\frac{\lambda N \varepsilon}{\lambda u} - 1 \right)^{-1} = T(u, N).$$

Zustandsgrößen dieser Art nennt man *intensiv*. Gleichgewichtsbedingungen werden i.d.R. durch intensive Größen ausgedrückt.

Mathematisch folgt die Intensivität der Temperatur als Spezialfall aus folgendem allgemeinem Argument (werden wir auch auf anderen Parameter anwenden):

Die Entropie ist "homogen 1. Ordnung":

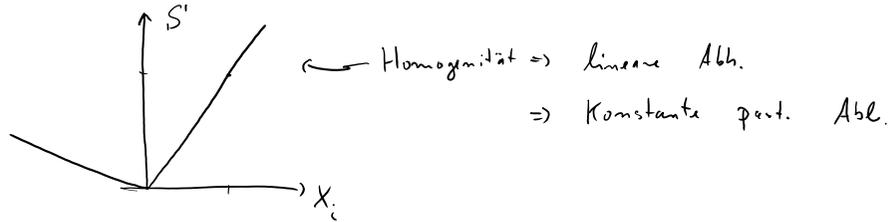
$$S(\lambda X_0, \lambda X_1, \dots) = \lambda S(X_0, X_1, \dots) \quad \forall \lambda > 0.$$

=> Die partiellen Ableitungen sind homogen 0. Ordnung:

$$D_{X_i} S \rightarrow D_{(\lambda X_i)} S = D_{X_i} S \quad \forall \lambda > 0$$

$$P_i := \frac{\partial S'}{\partial x_i} \Rightarrow P_i(\lambda x_0, \lambda x_1, \dots) = P_i(x_0, x_1, \dots) \quad \forall \lambda > 0.$$

Das sieht man grafisch:



③

Kühlen eines Paramagneten in den Grundzustand

Am Samstag Nachmittag wollen wir einen Quantencomputer bauen. Dabei sollen Spin-1/2-Systeme als Qubits eingesetzt werden.



Zu Beginn der Rechnung sollen alle Qubits im Zustand "Spin-Down" initialisiert werden. Das entspricht dem Grundzustand des Paramagneten. Dafür koppeln wir die Spins an ein *Wärmebad*. Ein Wärmebad ist ein System, das groß genug ist, dass es seine Temperatur nicht ändert, wenn es mit dem Paramagneten in Kontakt gebracht wird.

Frage: Welche Temperatur muss das Wärmebad haben, damit wir mit hoher Sicherheit den Grundzustand des Paramagneten erreichen?

[Das "Wärmebad" wird hier sehr kalt sein. Also ein "Kältebad"? Im Englischen gibt es den neutraleren Ausdruck *thermal reservoir*.]

Entropie des Paramagneten in der Nähe des Grundzustands:

$$S'(u=0, N) = 0,$$

$$S'(u=\varepsilon, N) = k \log N.$$

$$\leadsto \text{brauchen} \quad \frac{1}{T} \stackrel{!}{\gg} \quad \frac{\partial}{\partial u} S'(\varepsilon, N).$$

Hier haben wir ein konzeptionelles Problem. In der Nähe des Grundzustands ist wegen der Quantisierung der Energie die Entropie keine differenzierbare Funktion. Das heißt die "Temperatur" der Spins ist nicht sauber definiert. Wir ignorieren das Problem (Diskussion in VL) und nähern die Temperatur durch den Differenzquotienten:

$$\frac{1}{T} \stackrel{!}{\gg} \frac{\Delta S'}{\Delta u} = \frac{k \log N}{\varepsilon} = \frac{k \log N}{2 \mu_B}$$

Setzen wir Zahlen ein, z.B.:

$$N = 10^3$$

$$B = 1 \text{ T}$$

$$\mu_0 = 9 \times 10^{-24} \text{ J/T (Bohrsches Magneton für Elektronenspins)}$$

$$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

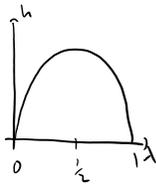
$$\Rightarrow T \stackrel{!}{\ll} \frac{2 \cdot 10^{-23}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 3} \quad \frac{\partial T k}{T \partial} \approx 10^{-1} \text{ K}$$

4

Negative absolute Temperatur

$$S(U, N) = k N \ln \left(\frac{u}{\varepsilon N} \right)$$

In Spin-Systemen tritt ein interessantes Verhalten auf, das damit zusammenhängt, dass die Entropie mit hoher Energie wieder abnimmt!

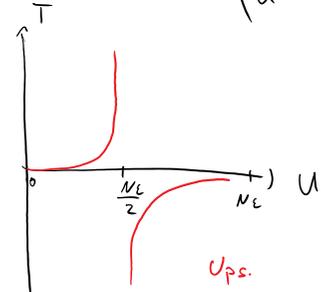


Betrachten wir die Zustandsgleichung

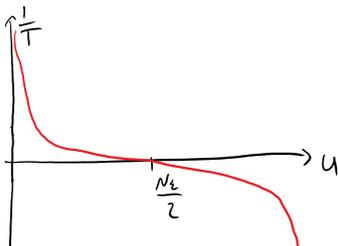
Also:

- Am Grundzustand ist die Temperatur = 0.
- Für Temperatur $T \rightarrow \infty$ stellt sich der ungeordnetste Zustand ein
- Aber man kann formal auch Zustände betrachten, bei denen energetisch ungünstige Konfigurationen angenommen werden. Im Extremfall der eindeutige "Anti-Grundzustand". Diese, zugegeben unnatürlichen und nicht leicht erreichbaren, Zustände habe formal eine negative Temperatur. Hm.

$$T = \frac{k}{\varepsilon} \frac{1}{\ln \left(\frac{N\varepsilon}{u} - 1 \right)}$$

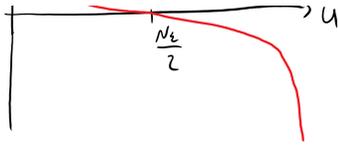


$$\frac{1}{T} = \frac{\varepsilon}{k} \ln \left(\frac{N\varepsilon}{u} - 1 \right)$$



Die Situation wird etwas klarer, wenn man die *inverse Temperatur* betrachtet.

Diese ist weiterhin negativ, hat aber wenigstens keine Sprungstelle mehr.



Betrachten wir die Energiebilanz aus der letzten Lektion:

Sie sagt, dass beim Erreichen des Gleichgewichts, Energie vom System mit kleinerer inverser Temperatur zum System mit größerer inverser Temperatur fließt. Das Vorzeichen der einzelnen partiellen Ableitungen geht dabei *nicht* ein.

D.h. dass Systeme mit negativer inverser Temperatur Energie gegenüber Systemen mit positiver inverser Temperatur verlieren und in diesem Sinne *heißer* sind.

Negative absolute Temperatur bedeutet also "heißer als nur unendlich heiß".

Verwirrend?

Die Analyse zeigt vor allem, dass die inverse Temperatur ("Kältefunktion") eine natürlicherer Größe ist als die Temperatur selbst.

$$0 \leq \Delta S' = \Delta S^{(1)} + \Delta S^{(2)}$$

$$\approx \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial u^{(1)}} - \frac{\partial S^{(2)}}{\partial u^{(1)}} \right) \Delta u^{(1)}$$

Fundamentalrelation für ein ideales Gas

Hausaufgabe:
$$S'(U, V, N) = k N \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi e m U}{3 N h^2} \right)^{3/2} \right)$$

Daraus folgt die Zustandsgleichung

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S'}{\partial U} = k N \frac{1}{(\dots) U^{3/2}} \frac{3}{2} (\dots) U^{3/2-1} = \frac{3}{2} \frac{k N}{U}$$

$$\Rightarrow T = \frac{2}{3} \frac{U}{k N}$$

Das ist nicht-negativ! Also keine komischen negativen absoluten Temperaturen. Wie zuvor argumentiert, ist die Temperatur auch hier eine *intensive* Größe.

$$\Rightarrow \frac{U}{N} = \frac{3}{2} k T$$

Mittlere kinetische Energie eines Gasteilchens

Der Druck



← Volumen, Energie →

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{const.}$$

$$V^{(1)} + V^{(2)} = \text{const.}$$

$$N^{(1)} = \text{const.}$$

Betrachten Sie zwei Gase, die Volumen und Energie austauschen können, aber keine Teilchen.

Aus Erfahrung wissen wir, dass im GG sowohl Temperatur wie auch der Druck in beiden Systemen gleich sein werden.

Wie zuvor, analysieren wir die GG-Bedingung mathematisch, um den thermodynamischen Druck zu identifizieren.

Die Analyse der Gleichgewichtsbedingung funktioniert wie im Fall der Energie.

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{const.} \quad \Rightarrow \quad dU^{(2)} = -dU^{(1)}$$

$$V^{(1)} + V^{(2)} = \text{const.} \quad \Rightarrow \quad dV^{(2)} = -dV^{(1)}$$

$$\Rightarrow 0 = dS' = dS^{(1)} + dS^{(2)}$$

$$= \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} - \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right) dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} - \frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right) dV^{(1)}$$

beliebig

$$\Rightarrow \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} = \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \quad \left(\text{also: } \frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \right)$$

$$\text{und} \quad \frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} = \frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}}$$

Der Druck scheint also eine Funktion der partiellen Ableitung der Entropie nach dem Volumen zu sein. Um die genaue Funktion zu finden, berechnen wir die partiellen Ableitung für die uns nun bekannte Fundamentalgleichung des idealen Gases:

$$S'(U, V, N) = kN \ln \left(\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi e m U}{3N h^2} \right)^{3/2} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial S}{\partial V} = k N \frac{1}{V}$$

Aus empirischen Beobachtungen kennt man das Gesetz

$$p V = N k T.$$

Der Druck ergibt sich aus der entropischen Fundamentalgleichung also als:

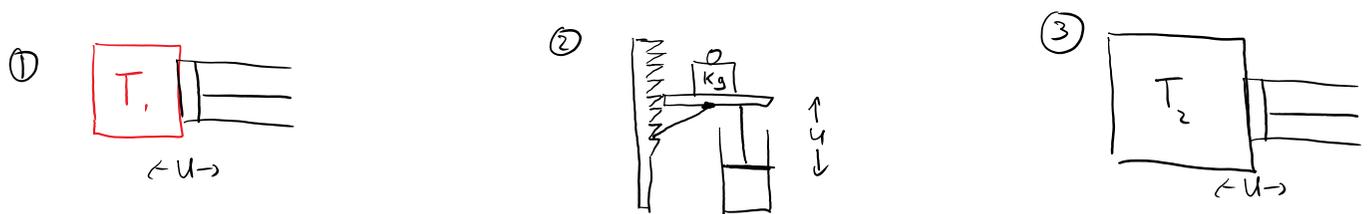
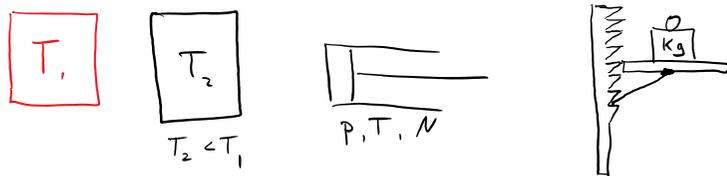
$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}$$

Mögliche und unmögliche Maschinen

Die phänomenologische Thermodynamik wurde entwickelt, um die Effizienz von Wärmekraftmaschinen zu verstehen.

In Zeiten von Energieknappheit und Umweltproblemen ist dies bis heute eine enorm wichtige Anwendung!

Wärmekraftmaschinen kann man als Abfolge von "Fundamentalproblemen der Thermodynamik" formulieren, z.B. so:



Hier wird ein *Arbeitsgas* wiederholt mit Wärmebädern in Verbindung gebracht und verrichtet zwischendurch mechanische Arbeit.

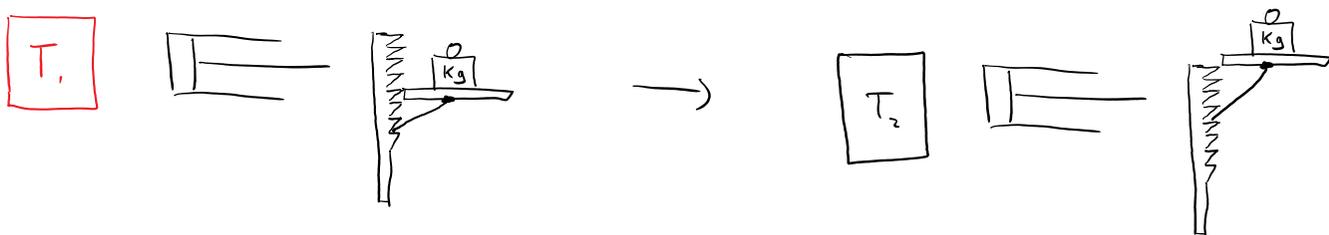
Eine offensichtlich wichtige Frage ist, wie effizient Wärmeenergie in mechanische Arbeit umgesetzt werden kann.

Bereits jetzt können wir aus dem Prinzip der maximalen Entropie folgende Aussage ableiten:

- In jedem Schritt des Protokolls werden zwei thermodynamische Systeme miteinander in Kontakt gebracht, und ein neuer Gleichgewichtszustand wird hergestellt.
- Da nach dem Prinzip der maximalen Entropie die Entropie in jedem Schritt größer wird, nimmt die Entropie insgesamt zu.

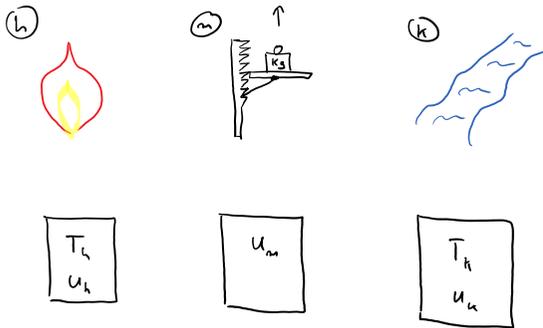
Dies ist der berühmte **Zweite Hauptsatz der Thermodynamik**.

Insbesondere ist folgender Prozess also leider, leider, leider *nicht* möglich:



Maximaler Wirkungsgrad

Um möglichst allgemeine Aussagen machen zu können, betrachten wir zunächst ein minimales Model einer Wärmekraftmaschine.



Das Modell besteht aus drei Untersystemen.

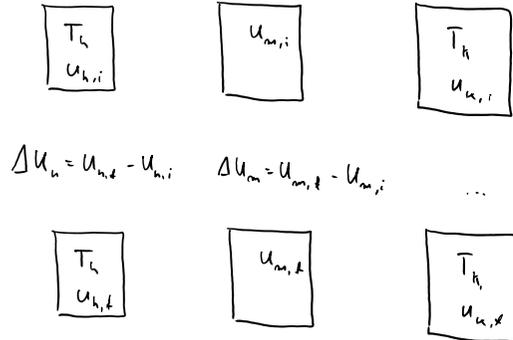
- Ein "heißes" Wärmebad.
Z.B. ein Ofen der mit Kohle oder Gas befeuert wird, der Kern eines Reaktors in dem eine Kettenreaktion abläuft, oder ein Zylinder in dem Kraftstoff verbrannt wurde.
Energie und Temperatur des Systems sind U_h, T_h .
- Ein mechanisches System, hier ein Gewicht, das angehoben werden soll.
- Ein "kaltes" Wärmebad
Die Umgebung, z.B. der Fahrtwind oder ein Fluß.

Unser Ziel ist es, dem Wärmebad Energie zu entziehen und es dem mechanischen System zuzuführen.

Die Änderung der Energie ist dabei jeweils die Differenz aus der finalen und der initialen Energie. Der *Wirkungsgrad* ist die gewonnene mechanische Energie geteilt durch die dem Wärmebad entnommene:

$$\eta := \frac{\Delta U_m}{-\Delta U_h}$$

Das kalte Wärmebad interessiert uns nicht direkt. Wir werden gleich sehen, dass wir es als notwendiges Übel benötigen.



Überraschenderweise ist dieses extrem vereinfachte Modell bereits stark genug, um den Wirkungsgrad zu beschränken!

Dazu benötigen wir lediglich zwei Zutaten:

- Energieerhaltung.

$$\Delta U = \Delta U_h + \Delta U_m + \Delta U_k = 0$$

- Den zweiten Hauptsatz.

$$\Delta S = \Delta S_h + \Delta S_m + \Delta S_k \geq 0$$

Die einzige Änderung des mechanischen Systems besteht darin, dass seine Position im Schwerfeld verändert wird. Das ändert nichts an der Anzahl der Mikrozustände, daher ist die Entropie dieses Systems konstant $\Delta S_m = 0$.

(Man kann diese Eigenschaft als Definition eines *mechanischen Systems* - im Gegensatz zu einem thermodynamischen - verwenden).

Für die Bäder nehmen wir zunächst an, dass ihre Temperatur im Verlauf des Prozesses konstant ist und dass sie nur Energie (und nicht etwa Teilchen oder Volumen) mit der Umgebung austauschen können.

Aus der thermodynamischen Definition der Temperatur folgt dann:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \Rightarrow dS = \frac{1}{T} dU \Rightarrow \Delta S = \frac{1}{T} \Delta U.$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \Rightarrow dS = \frac{1}{T} dU \quad \Rightarrow \quad \Delta S = \frac{1}{T} \Delta U.$$

\uparrow $S = S(U)$ \uparrow $T \text{ konstant}$

Nun noch Einsetzen und Umstellen:

$$\bullet \quad \Delta S = \frac{1}{T_h} \Delta U_h + \frac{1}{T_k} \Delta U_k \geq 0$$

$$\Leftrightarrow \quad \Delta U_k \geq -\frac{T_k}{T_h} \Delta U_h$$

$$\bullet \quad \Delta U = \Delta U_h + \Delta U_m + \Delta U_k = 0$$

$$\Leftrightarrow \quad \Delta U_m = -\Delta U_h - \Delta U_k$$

$$\bullet \quad \boxed{\eta} = \frac{\Delta U_m}{-\Delta U_h}$$

$$= \frac{\Delta U_h + \Delta U_k}{\Delta U_h}$$

$$\geq \boxed{1 - \frac{T_k}{T_h}}$$

"Carnot-Effizienz"

Diskussion

- Wir sehen nun, warum wir das kalte Wärmebad brauchen: Entnimmt man Energie aus dem heißen Bad, so verringert sich die Entropie. Nach dem zweiten Hauptsatz ist der Prozess also nur möglich, wenn die Entropie eines anderen Systems erhöht wird. Das Gewicht kann nach Annahme keine Entropie aufnehmen - daher ist ein weiteres thermodynamisches System nötig.
- Die Carnot-Effizienz ist nur eine obere Schranke. Bald werden wir sehen, dass es idealisierte thermodynamische Prozesse gibt, die sie erreichen. Die Carnot-Effizienz ist also die beste obere Schranke, die man mit rein thermodynamischen Argumenten erzielen kann. In der Praxis gibt es aber viele weitere Verluste.
- Schaut man sich den Beweis oben genauer an, sieht man, dass die Carnot-Effizienz nur für *isentropische* ($\Delta S = 0$) Prozesse erreicht werden kann.
- In der Praxis ist T_c auf die Umgebungstemperatur, also ca. 20 C, 293K fixiert. Um den Wirkungsgrad von Kraftwerken zu steigern, muss man also eine möglichst hohe Arbeitstemperatur T_h erreichen. In der Praxis ist das schwierig, da die Baumaterialien der Kraftmaschine den Temperaturen standhalten müssen. Insbesondere bei Flugzeugturbinen und Raketentriebwerken ist die erreichbare Effizienz durch Materialeigenschaften begrenzt. In der Nachbarschaft von Köln gab es bis vor einigen Jahren einen [experimentellen nuklearen Hochtemperaturreaktor](https://de.wikipedia.org/wiki/Hochtemperaturreaktor). An den möchte aber keiner mehr so gerne erinnert werden.

Reaktortyp	Temperatur in °C	Carnot-Wirkungsgrad	Realer Wirkungsgrad
Siedewasserreaktor	285	47 %	34-35 %
RBMK	285	47 %	31 %
CANDU-Reaktor	300	48 %	31 %
Druckwasserreaktor	320	50 %	33-35 %
Brutreaktor, natriumgekühlt	550	64 %	39 %
Advanced Gas-cooled Reactor	650	68 %	42 %
Hochtemperaturreaktor	750	71 %	41 %

<https://de.wikipedia.org/wiki/Hochtemperaturreaktor>

Prozesse, der erste Hauptsatz, Wärme

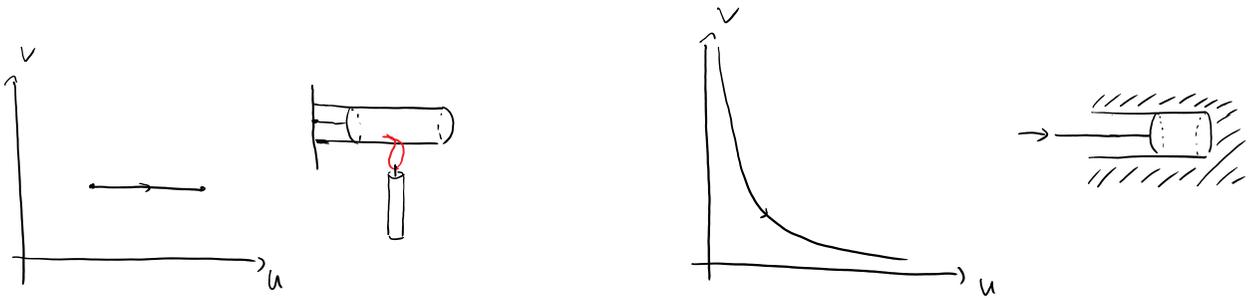
Wir wollen nach wie vor folgende Frage beantworten: Gibt es einen (idealisierten) Prozess, der die Carnot-Effizienz erreicht?

Um das zu beantworten, müssen wir uns zunächst thermodynamische Prozesse und ihre Energiebilanz genauer ansehen. Dabei wird es zunächst ausreichen, sich auf teilchenzahlerhaltende Prozesse an idealen Gasen zu beschränken.



Präzise gesprochen ist ein thermodynamischer Prozess eine Abfolge von Makrozuständen (hier immer als Gleichgewichtszustände vorausgesetzt). Für das ideale Gas mit fester Teilchenzahl kann dieser also als Abfolge $U(\tau), V(\tau)$ angegeben werden.

Beispiele:



Aus der Fundamentalrelation $S(U, V)$ gewinnen wir folgende "Energiebilanz" unter einer kleinen Änderung der Zustandsgrößen:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

$$\Leftrightarrow dU = T dS - P dV$$

Der Ausdruck ist hinreichend wichtig, dass er der **1. Hauptsatz der Thermodynamik** genannt wird.

Die Änderung der Energie wird also durch zwei Terme ausgedrückt. Wir interpretieren sie:

$$\begin{aligned} \bullet \quad -P dV &= -\frac{F}{A} \cdot A dL &= -F dL &=: dW \\ &\quad \uparrow \quad \quad \quad \uparrow &\quad \quad \quad \uparrow &\quad \quad \quad \uparrow \\ &\quad \text{Fläche des} &\quad \text{Kraft} \cdot \text{Weg} &\quad \text{Lustigs "d" } \rightsquigarrow \text{später} \\ &\quad \text{Stempels} &\quad = \text{Arbeit} & \\ &\quad \quad \quad \uparrow &\quad \text{vergl. Mechanik} & \\ &\quad \quad \quad \text{Verschiebung} & & \\ &\quad \quad \quad \text{des Stempels} & & \end{aligned}$$

Der zweite Term ist also die am System geleistete *mechanische Arbeit* (VZ so, dass "gegendrücken" positiv gezählt wird).

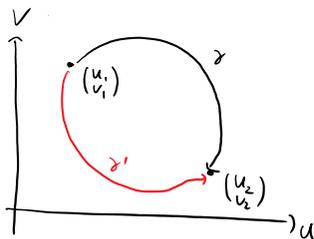
- Der erste Term, $T dS$, ist also die dem Gas zugeführte Energie, die *nicht* mechanischer Art ist. Dieser Term verschwindet z.B. dann nicht, wenn man das Gas bei festem Volumen beheizt, also ihm Wärme zuführt. Einmal mehr können wir damit eine Verbindung zwischen phänomenologisch bekannten Konzepten und mathematischen Konzepten der Thermodynamik herstellen. Wir *definieren* als *thermodynamische Wärme*:

$$T dS =: dQ.$$

$$\Rightarrow dU = dQ + dW.$$

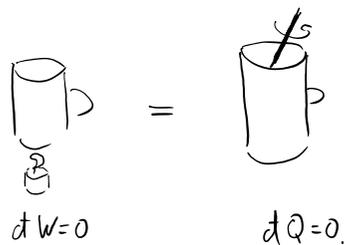
Dabei haben wir folgende Konvention benutzt:

- Kleine Veränderungen von Zustandsgrößen F werden mit einem "d" beschrieben: dF . Eine Zustandsgröße ist per Definition eine Funktion des Makrozustands, also in diesem Beispiel $F = F(U, V)$. Das hat zur Konsequenz, dass das Integral über Veränderungen von Zustandsgrößen *wegunabhängig* ist:



$$\int_{\gamma} dF = F(u_2, v_2) - F(u_1, v_1) = \int_{\gamma'} dF.$$

- Kleine Veränderungen die *wegabhängig* sind, werden mit einem "gestrichelten" d bezeichnet. Die oben verwendete Notation deutet also schon an, dass, wenn man ein thermodynamisches System von einem initialen in einen finalen Zustand bringt, die dabei am System geleistete mechanische Arbeit bzw. die dem System zugeführte Wärme von den Details des Prozesses abhängen. Ein simples Bsp. ist eine Flüssigkeit, die man durch Wärmezufuhr oder durch heftiges Rühren (also rein mechanische Arbeit) erhitzen kann:

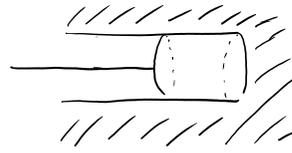
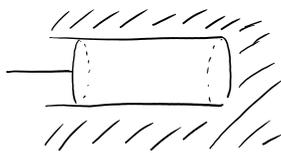


Insbesondere folgt aus dieser Diskussion, dass Wärme *keine* Zustandsgröße ist. Man kann die Energie eines Gases also nicht in "Wärme" und "mechanische Energie" unterteilen. Also "Wärme" ist immer als "Wärmeänderung entlang eines Prozesses" zu verstehen.

Bevor wir uns dem Carnot-Prozess zuwenden, noch eine praktische Anmerkung.

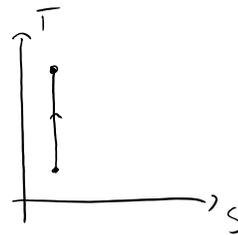
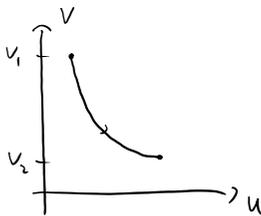
Wir haben hier Energie und Volumen als thermodynamische Koordinaten für das Gas verwendet (unter festgehaltener Teilchenzahl). Mit Hilfe der Zustandsgleichungen kann man aber i.d.R. U, V als Funktion je zweier beliebiger Zustandsgrößen ausdrücken. Also die Angabe von je zwei Werten aus dem Menge U, V, S, P, T legt den Makrozustand i.d.R. eindeutig fest. Für jeden gegebenen Prozess kann man also diejenigen thermodynamischen Koordinaten wählen, für die die Analyse am leichtesten ist.

Bsp.: Kompression eines Gases in einem isolierten Zylinder.

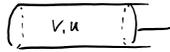


$$dQ = 0$$

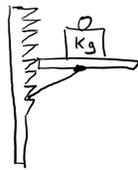
$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T} dQ = 0.$$



Der Carnot-Prozess



Wir sind nun soweit, dass wir einen idealisierten Prozess angeben können, der die Carnot-Effizienz erreicht.



Die Zutaten sind die beiden Wärmebäder und ein mechanisches Gewicht, wie gehabt, und dazu ein Arbeitsgas in einem Zylinder.

Wir nehmen an, dass das Arbeitsgas zu Beginn des Prozesses die Temperatur $T = T_h - \delta$ hat, wobei δ ein "kleiner" Wert ist (wir sind am Grenzfall $\delta \rightarrow 0$ interessiert).

1. Isotherme Expansion.

Wir bringen das Arbeitsgas in Kontakt mit dem heißen Wärmebad. Wegen des Temperaturunterschieds δ wird Wärme in das Gas übertragen. Wir bewegen dabei den Stempel nach außen, so, dass die Temperatur konstant bleibt. Dabei erhöht sich die Entropie des Gases um $\Delta S = \frac{-\Delta Q_h}{T_h - \delta} \approx \frac{-\Delta Q_h}{T_h}$.

2. Adiabatische Expansion.

Das heiße Arbeitsgas isolieren wir nun gegen Wärmefluß und platzieren den Stempel unter dem Gewicht. Der Druck im Zylinder hebt das Gewicht an, dabei wird Arbeit geleistet und die Temperatur reduziert sich. Wir warten, bis die Temperatur $T = T_k + \delta$ erreicht.

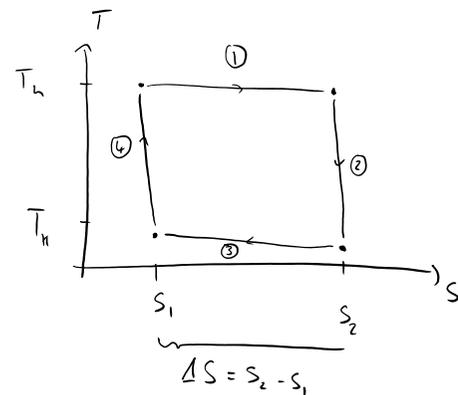
3. Isotherme Kompression.

Analog zu Schritt 1: Wir bringen das Gas in Kontakt mit dem kalten Bad, so dass Wärme in das Bad fließt. Wir führen den Stempel so nach, dass die Temperatur konstant bleibt. Dieser Schritt wird fortgeführt, bis die Entropie des Gases wieder den ursprünglichen Wert erreicht hat, also bis Wärme mit Betrag $\Delta Q_k \approx T_k \Delta S$ an das Bad abgegeben wurde.

4. Adiabatische Kompression.

Analog zu Schritt 3: Wir isolieren das Gas gegen Wärmefluß. Wir lassen das Gewicht auf den Stempel drücken. Das Volumen reduziert sich, die Temperatur steigt an. Wir brechen den Prozess ab, wenn die Temperatur $T = T_h - \delta$ erreicht wurde.

Das Gas hat damit seinen Ausgangszustand erreicht, der Prozess kann wiederholt werden.



Energieerhaltung gibt:

$$\Delta Q_h + \Delta Q_k + \Delta W = 0$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{\Delta W}{-\Delta Q_k} = \frac{\Delta Q_h + \Delta Q_k}{\Delta Q_h} = \frac{-T_h \Delta S + T_k \Delta S}{-T_h \Delta S} = 1 - \frac{T_k}{T_h} \quad \ddot{\smile}$$

...das entspricht, wie versprochen, der zuvor abgeleiteten oberen Schranke an den Wirkungsgrad.

Der Carnot-Prozess ist ein Grenzfall realistischer Prozesse.

Zum Beispiel geht die Dauer des Wärmetransfers im ersten und dritten Schritt für $\delta \rightarrow 0$ gegen unendlich. Wenn man die obige Rechnung ohne die Näherung $\delta \approx 0$ durchführt erhält man alleine dadurch schon ein nicht-optimales Ergebnis von

$$\eta = 1 - \frac{T_k + \delta}{T_h - \delta} > 1 - \frac{T_k}{T_h} .$$

Landauer Prinzip

Wir werden uns in der nächste Lektion mit einem klassischen Gedankenexperiment der Thermodynamik beschäftigen: Dem *Maxwellschen Dämon*. Dieser hat fast 100 Jahre lang die den Zweiten Hauptsatz in Frage gestellt... ..bis Mitte des 20. Jahrhunderts endlich eine befriedigende Lösung gefunden wurde.

Die Lösung verknüpft Informationstheorie und Physik und war damit ein Vorbote einer Entwicklung, die später zur Quanteninformationstheorie geführt hat.

In Vorbereitung auf den Dämon beschäftigen wir uns hier mit der *Thermodynamik von Rechenmaschinen*.

Seit ca. 10 Jahren ist das Hauptproblem bei der Entwicklung von Computerchips nicht mehr die reine Rechengeschwindigkeit, sondern der Energieverbrauch pro Rechenoperation:

- Bei mobilen Geräten, da diese mit Batterien betrieben werden, die nicht viel Energie vorhalten, und da sie keinen Platz für Lüfter haben, um überschüssige Wärme an die Umgebung abzugeben.
- In Rechenzentren, da der Stromverbrauch der Computer einen wesentlichen Teil der Kosten über die Lebenszeit der Geräte hinweg ausmacht.

Nachdem es uns gut gelungen ist, den optimalen Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen zu bestimmen (also der Schlüsseltechnologie des 18. Jahrhunderts), fragt man sich als Mensch im 21. Jahrhundert, ob man den optimalen *Energieverbrauch pro Rechenoperation* angeben kann.

Einsicht 1

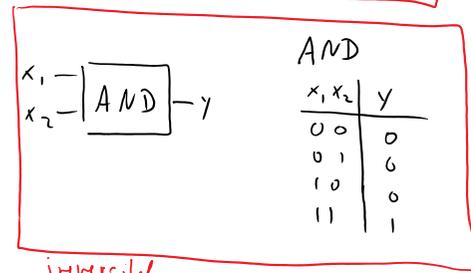
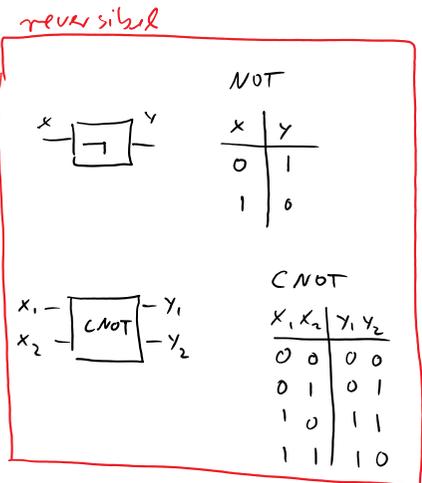
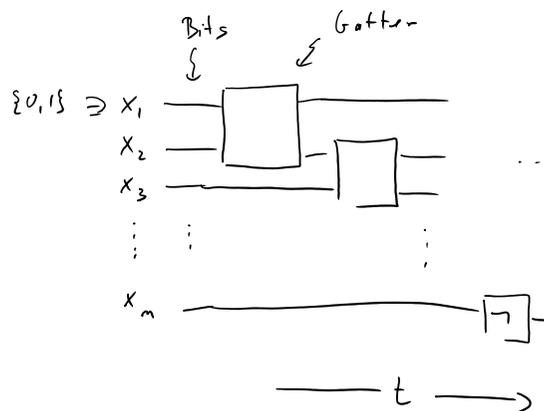
- Es gibt keinen minimalen Energieverbrauch pro Rechenschritt!
- ...denn jede Funktion, die berechnet werden kann, kann auch mit reversiblen Logikgattern berechnet werden...
- ...und reversible Gatter können ohne Energieverbrauch realisiert werden.

Dazu:

Rechnungen können durch Logische Schaltkreise modelliert werden.

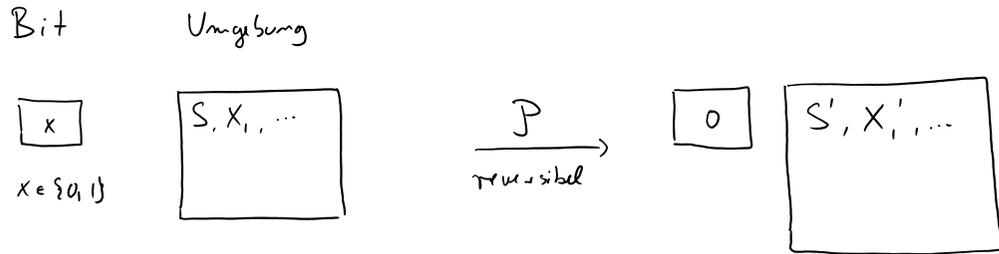
Man kann zeigen, dass reversible Gatter hinreichend sind...

...aber reversible Gatter können z.B. durch elastische Stöße von Kugeln realisiert werden, bei denen Energie erhalten bleibt.



Aber - **Einsicht 2 [Landau]:**

- Das **Löschen eines Bits** benötigt Energie $E \geq kT \ln 2$.



- D.h. für alle Mikrooz. s zum Makroz. (S, X_1, \dots) muss gelten: $P(x, s) = 0$ $s'(x, s)$ und $s'(x, s)$ gehört zu (S', X'_1, \dots) .
- P reversibel \Rightarrow Es gibt mindestens doppelt so viele Mikrooz. zu (S', X'_1, \dots) wie zu (S, X_1, \dots) .
- $\Rightarrow S' \geq S + k \ln 2 \Rightarrow \Delta U = T \Delta S = kT \ln 2$. □

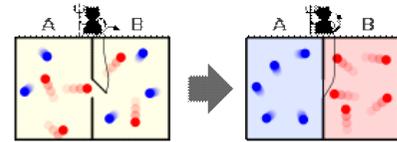
Moderne CPU:

- Gatter $\approx 10^9$
 - Takt $\approx 10^9$ Hz.
 - kT bei Zimmertemp. ≈ 25 meV
 - Leistung ≈ 1 W.
- } Landau: ≥ 3 mW.

Der Maxwellsche Dämon

Die Thermodynamik baut auf dem *Prinzip der maximalen Entropie* auf. Sie erinnern sich daran, dass wir es aus statistischen Gründen motiviert haben - bewiesen haben wir es aber nicht!

Das liegt daran, dass das Regime der Gültigkeit des Prinzips der maximalen Entropie (und damit des 2. Hauptsatzes) bis heute nicht streng beschrieben werden konnte - und wahrscheinlich auch zu komplex ist, um je streng beschrieben zu werden.



https://en.wikipedia.org/wiki/Maxwell%27s_demon

Wenn man sich der Gültigkeit einer Aussage nicht sicher ist, sollte man nach Gegenbeispielen suchen. Gerade für den 2. Hauptsatz wäre ein Gegenbeispiel ein Geschenk Gottes, da es einem potentiell erlauben würde, aus Wärme unbeschränkt Energie zu gewinnen und so alle Mängel der Welt beheben könnte...

...ein hartnäckiger Kandidat für ein Gegenbeispiel zum 2. Hauptsatz ist der *Dämon von Maxwell* (vorgestellt 1867):

Man stelle sich ein kleines Wesen vor, das die Bewegung von Gasmolekülen beobachten kann. Es kann eine Klappe zwischen zwei Kammern öffnen. Wann immer ein schnelles Gasteilchen von links auf die Klappe zufliegt, öffnet der Dämon sie kurz. Ebenso, wenn ein langsames von rechts kommt. Nach einer Weile sollte der Dämon die Moleküle sortiert haben. Auf der linken Seite wäre die Temperatur hoch, auf der rechten niedrig. Die Entropie wäre verringert! Und eine Carnot-Maschine könnte, wie zuvor besprochen, die Temperaturdifferenz in Arbeit umsetzen!

Einen solchen Dämon zu realisieren ist sicher schwierig. Aber im Zeiten von Nanotechnologie und Mikroelektronik sollte und das nicht überfordern. In jedem Fall ist kein *prinzipielles* Problem mit dem Vorschlag ersichtlich!

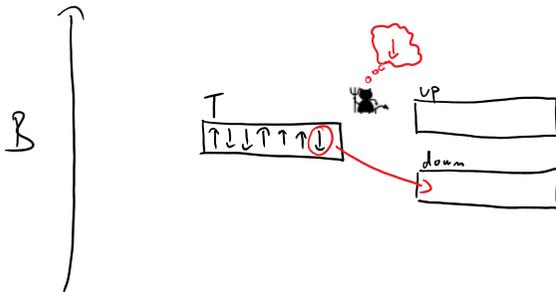
Die Austreibung des Dämons...

...gelang in den 1980 Charles Bennett (der später übrigens ein Pionier der Quanteninformationstheorie wurde).

Er stelle fest: Der 2. Hauptsatz gilt nur, wenn alle nicht explizit betrachteten Systeme wieder in ihren Ursprungszustand zurückkehren (sonst müsste man ihr Entropieänderung auch in die Bilanz mit aufnehmen). Das gilt insbesondere für das *Gedächtnis des Dämons*! Er muss die gemessenen Geschwindigkeiten wieder *vergessen*. Nach Landau erzeugt dieser Vorgang Entropie und kostet also Energie.

Liegt darin die Lösung?

Wir benutzen statt einem Gas einen Paramagneten. Da seine elementaren Zustände je einem Bit entsprechen, ist dieses Modell besonders leicht in der Sprache von Landau analysierbar.

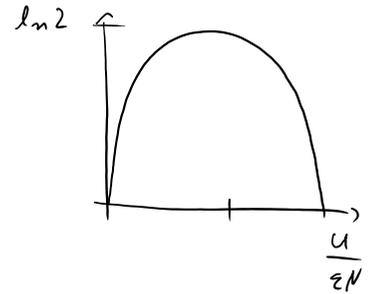


Der Dämon bekommt einen Paramagneten. Gelegentlich nimmt er sich ein Teilchen vor, bestimmt den Spin, und sortiert das Teilchen je nach Ergebnis.

h

Für den Paramagneten beträgt die [Entropie pro Teilchen](#)

$$\frac{S}{N} = k h \left(\frac{u}{\epsilon N} \right) \\ \leq k \ln 2$$



D.h. der Entropiezuwachs der Umgebung, der entsteht, wenn der Dämon das Messergebnis wieder vergisst, ist mindestens so hoch wie die Entropiereduktion durch die Sortierung eines Teilchens.