

THEORETISCHE PHYSIK III
QUANTENMECHANIK
&
STATISTISCHE THERMODYNAMIK

im Nebenfach Physik für D-Mathematik u. D-Informatik
– Wintersemester 2006/7 –

von Hans-Jürgen Wünsche

Institut für Physik der Humboldt-Universität zu Berlin, Newtonstr. 15, Tel: 2093 7649
email: ede@physik.hu-berlin.de

web address: <http://photonik.physik.hu-berlin.de/ede>

12. Februar 2007

Vorwort

QUANTENMECHANIK und STATISTISCHE THERMODYNAMIK sind eigentlich verschiedene Fächer. Aber sie haben einen gemeinsamen Nenner:

INFORMATION

Das wird die Informatiker (hoffentlich) freuen. In beiden Fächern hat man zu wenig Information – wie meist im Leben. Die Mathematik liefert in beiden Fällen elegante Methoden damit fertig zu werden. Das wird die Mathematiker freuen und die Informatiker hoffentlich nicht abstossen.

In der QUANTENMECHANIK ergibt sich der Informationsmangel aus der

$$\text{Heisenberg'schen Unschärferelation} \quad \Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (0.1)$$

Ort und Impuls eines Teilchens sind nicht gleichzeitig genau bestimmt, sondern nur mit Unschärfen Δx bzw. Δp , welcher dieser Relation genügen. Konsequenz: die zukünftige Bahn des Teilchens ist nicht genau bestimmt. Man kann nur Wahrscheinlichkeitsaussagen über die zukünftige Bewegung machen. Wie das geht, werden wir ab heute lernen.

In der STATISTISCHEN THERMODYNAMIK ergibt sich der Informationsmangel daraus, dass man makroskopische Systeme betrachtet, in denen so unzählig viele Teilchen herumwimmeln, dass es praktisch unmöglich ist und auch hirnerbrannt wäre, alle ihre Orte und Impulse einzeln zu erfassen. Auch hier muss man mit Wahrscheinlichkeiten arbeiten. Dabei zeigt sich, dass solche Systeme praktisch immer den wahrscheinlichsten Zustand realisieren und das ist der Zustand mit größtem Informationsgehalt bzw. mit größter Entropie. Dies werden wir im zweiten Teil der Vorlesung lernen. Wenn mein Konzept aufgeht.

Allerdings werde ich weder die Quantenmechanik noch die Statistische Thermodynamik für die Informatiker bzw. Mathematiker mundgerecht umschreiben, sondern sie so präsentieren, wie ich als Physiker sie sehe. Und da ist der wunderbare Bezug zur Information nicht immer das Zentrum des Geschehens.

Ein Wort zur Literatur. Für die Quantenmechanik kann ich Landau/Lifshitz Band III [1] empfehlen. Bei der Statistik will ich mich weitgehend am Kittel [3] orientieren, z.T. auch am Landau/Lifshitz [2]. Ausführlich und ergänzt mit Aufgaben ist alles (und noch viel mehr) auch in den bekannten Lehrbüchern von Nolting [4, 5] zu finden.

Literatur

- [1] L.D.Landau und E.M.Lifschitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik, Bd.III: Quantenmechanik, Akademie-Verlag, Berlin
- [2] L.D.Landau und E.M.Lifschitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik, Bd.V: Statistische Physik, Akademie-Verlag, Berlin
- [3] Charles Kittel und Herbert Krömer, Physik der Wärme", R. Oldenburg Verlag, München Wien, 1993.
- [4] W. Nolting: "Grundkurs Theoretische Physik 5: Quantenmechanik", Vieweg, Braunschweig 1994
- [5] W. Nolting: "Grundkurs Theoretische Physik 6: Statistische Physik", Vieweg, Braunschweig 1997

Inhaltsverzeichnis

I	Grundbegriffe der Quantenmechanik (QM)	5
1	Einführung	5
1.1	Die Anfänge der Quantentheorie	5
1.2	Unterschied zwischen Quantentheorie und Quantenmechanik?	5
1.3	Wozu ist Quantenmechanik gut?	6
2	Der Zustandsbegriff in der QM	6
2.1	Erinnerung: Zustandsbegriff der klassischen Mechanik	6
2.2	Quantenmechanischer Zustand: Wellenfunktion	6
2.3	Motivation: Teilchenbeugung	7
2.4	Statistische Interpretation der Wellenfunktion - Normierung	9
3	Meßprozeß: Zustandsreduktion	9
4	Meßgrößen in der QM: Operatoren	10
4.1	Wahrscheinlichkeit eines Meßwerts f_m	10
4.2	Mittelwert = Erwartungswert	12
4.3	Wichtige Eigenschaften der Operatoren zu Meßgrößen	13
4.4	Schwankungsbreite von Meßwerten	13
4.5	Operatoren für Ort, Impuls, Drehimpuls, Energie	14
5	Die Bewegungsgleichung der QM	16
5.1	Die Schrödingergleichung	16
5.2	Kurze mathematische Charakterisierung	16
5.3	Stationäre Zustände	17
5.4	Wichtige Methode: Separation der Variablen	18
II	Stationäre Zustände eindimensionaler Modellpotentiale	21
6	Freies Teilchen	21
7	Vollständig eingesperartes Teilchen: diskrete Energieniveaus	22

8	Endlicher Potentialtopf: gebundene & freie Zustände	23
8.1	Vereinfachen durch Ausnutzen von Symmetrien:	24
8.2	Energiebereich I: ($E < V_{min} = 0$) – klassisch verboten	25
8.3	Energiebereich II: ($0 < E < V_0$) – klassisch gebundene Bewegung	25
8.4	Energiebereich III: ($E > V_0$) – klassisch ungebundene Bewegung	26
9	Beliebige Potentialmulde (qualitativ)	29
9.1	Einige allgemeine Aussagen	29
9.2	Energiebereich I: $E < V_{min}$ (klassisch verboten)	30
9.3	Energiebereich II: $V_{min} < E < 0$ (klassisch gebundene Bewegung)	30
9.4	Energiebereich III: $E > 0$ (klass. ungebundene Bewegung)	32
9.5	Zusammenfassung	32
10	Linearer harmonischer Oszillator	34
11	Tunneln durch einen Potentialwall	37
11.1	Rechteckmodell für einen Potentialwall	37
12	Das Topf-Molekül	40
12.1	Motivation	40
12.2	Der Limit entkoppelter Töpfe ($a \rightarrow \infty$)	40
12.3	Schwache Kopplung	41
12.4	Beliebige Kopplung (numerische Ergebnisse)	43
13	Periodische Potentiale: Energiebänder in Festkörpern	44
13.1	Motivation	44
13.2	Bloch-Theorem	44
13.3	Energiebänder	45
13.4	Schwach variierende Potentiale	45
14	Nachtrag: Wahrscheinlichkeits-Stromdichte	48
III	Kurze Mathematische Vertiefung	49
15	Quantenmechanik im Hilbert-Raum	49
15.1	Die Menge der Wellenfunktionen als Hilbert-Raum	49
15.2	Darstellung von Zustandsvektoren	50

15.3	Eigenzustände von Observablen als Basis	50
15.4	Wann sind Observable verträglich ?	53
15.5	Herleitung einer allgemeinen Unbestimmtheitsrelation	54
15.6	Zusammenhang mit Erhaltungssätzen	55
15.7	Ehrenfest-Theorem	56
15.8	Anmerkung zur Unendlichkeit und zum kontinuierlichen Spektrum	56
IV	Stationäre Zustände mehrdimensionaler Modellpotentiale	58
16	Wasserstoff-Atom	58
16.1	Separation von Schwerpunkts- und Relativbewegung	59
16.2	Lösen der Schwerpunksgleichung	59
16.3	Separation von Radial- und Drehbewegung	61
16.4	Winkelanteil $Y(\varphi, \theta)$ der Wellenfunktion	62
16.4.1	Eigenfunktionen und -werte der z -Komponente des Drehimpulses	63
16.5	Lösung der radialen Schrödingergleichung (16.16)	66
16.6	Zusammenfassung der Quantenzahlen H-Atom (ohne Spin)	70
V	Störungstheorie	71
17	Stationäre Störungen	71
18	zeitabhängige Störungen – Goldene Regel der QM	74
VI	Mehrteilchensysteme	78
19	Elemente der Vielteilchen-Quantentheorie	78
19.1	Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen	78
19.2	Zwei Teilchenklassen: Fermionen und Bosonen	79
19.3	Identische Teilchen ohne Wechselwirkung	80
19.3.1	Fermionen: Slater-Determinante und Pauli-Prinzip	82
19.3.2	Bosonen	83
19.4	Das Konzept des selbstkonsistenten Feldes	85
VII	Statistische Thermodynamik	89

20 Abgeschlossene Systeme	89
20.1 Makrozustand	89
20.2 Mikrozustände	90
20.3 Erreichbare Mikrozustände	90
20.4 Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes	90
20.5 Statistisches Ensemble: mikrokanonische Gesamtheit	92
20.6 Informationsentropie eines Makrozustandes	93
20.7 Modellfall ideales Gas	93
21 Thermischer Kontakt: Temperatur & Entropie	96
21.1 Wahrscheinlichkeit einer Konfiguration	96
21.2 Entropie	97
21.3 Temperatur	98
21.4 Druck und chemisches Potential	99
21.5 Gesetz der Entropiezunahme	100
21.6 Additivität der Entropie	100
22 Körper im Wärmebad	101
22.1 Boltzmann-Verteilung $w_m(T)$	101
22.2 Mittelwerte: Kanonisches Ensemble	102
22.3 Mittlere Energie $U(T, V, N)$ des Körpers im Wärmebad	102
22.4 Energieschwankung ΔU des Körpers im Wärmebad	103
22.5 Thermodyn. Potential Körper im Wärmebad: freie Energie	104
23 Körper in Wärmebad und Teilchenreservoir	105
23.1 Großkanonische Verteilung	105
23.2 Großkanonisches Potential	106
24 Quantengase	108
24.1 Fermi- und Boseverteilung	108
24.2 Entartetes Fermigas: Fermi-Kugel	110
24.3 Entartetes Bosegas: Bose-Einstein-Kondensation	112

Teil I

Grundbegriffe der Quantenmechanik (QM)

1 Einführung

1.1 Die Anfänge der Quantentheorie

Jahr	wer?	was?
1900	Planck	Energieportionen $h\nu \Rightarrow$ korrektes Strahlungsgesetz, Geburtsstunde der Quantentheorie
1905	Einstein	Erklärung Photoeffekt mit $h\nu$, "Photonen"
1913	Bohr	Atommodell, Geburtstunde der "alten Quantenmechanik"
1917	Einstein	stimulierte Emission, Grundlage für heutige Laser
1925	Heisenberg	Matrizenmechanik
1927	de Broglie	Partikel sind auch Wellen $\lambda = h/p$
1926	Schrödinger	Wellenmechanik mit Schrödingergleichung, erste vollständige Theorie des Wasserstoffatoms
1926	Born	statistische Interpretation der Wellenfunktion
1926	Pauli	Einbeziehung des Spins, Pauli-Gleichung
1927	Dirac	relativistische Quantenmechanik, Dirac-Gleichung

Danach ging es erst richtig los und hat bis heute nicht aufgehört!

1.2 Unterschied zwischen Quantentheorie und Quantenmechanik?

Die Quantenmechanik (dieser Vorlesung) beschränkt sich auf nichtrelativistische Teilchen mit Ruhemasse, insbesondere Elektronen.

Also z.B. keine Photonen oder gar die Wechselwirkung mit diesen. Quantentheorie ist viel umfassender.

Die Schrödingergleichung steht im Zentrum.

1.3 Wozu ist Quantenmechanik gut?

Grundlage für Verständnis des Aufbaus der Materie, also z.B.

- Atomhülle \Rightarrow optische und chemische Eigenschaften der Elemente, Periodensystem
- Moleküle \Rightarrow chem. Bindung & Reaktionen, Quantenchemie
- Festkörper \Rightarrow "Bandstruktur"
 - wieso halten die so gut zusammen?
 - wieso Isolatoren – Halbleiter – Metalle?
 - Supraleitung ... Quantenhalbleffekt

aber auch Grundlage für fundamentale Techniken unserer Zivilisation

- Halbleiterbauelemente ... Mikroelektronik
- Optoelektronik ... Hardware des Internets
- Kernenergie ... Photovoltaik

2 Der Zustandsbegriff in der QM

2.1 Erinnerung: Zustandsbegriff der klassischen Mechanik

Der Bewegungszustand eines System klassischer Teilchen wird bekanntlich durch die Sätze seiner Koordinaten q und Impulse p beschrieben (eine Koord und ein Impuls pro Freiheitsgrad).

Ohne Bewegungsbeschränkungen sind das $6N$ reelle Zahlen (N -Teilchenzahl).

Alle zukünftigen Zustände ergeben sich eindeutig aus dem momentanen durch die Bewegungsgleichung.

Im Zusammenhang mit der Quantenmechanik ist die Hamiltonsche Form günstig:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad \& \quad \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q} \quad \left(H(q, p) = \frac{p^2}{2m} + V(q) \text{ Hamiltonfunktion} \right) \quad (2.1)$$

2.2 Quantenmechanischer Zustand: Wellenfunktion

Postulat 2-1 *Der (Bewegungs)Zustand eines Systems von Quantenteilchen wird durch eine komplexwertige Funktion $\Psi(q)$ seiner Koordinaten beschrieben, die sogenannte Wellenfunktion.*

Das wird später noch vertieft, jetzt erst mal hinnehmen. Nur einige Anmerkungen:

- Das ist eigentlich logisch: wenn die Teilchen auch Welleneigenschaften haben, muß ich sie schon mit etwas räumlich ausgedehntem beschreiben, also einem Feld.
- Unsere Quantenteilchen (Elektronen) haben gegenüber den klassischen noch eine Besonderheit: Spin. Das ist ein innerer Freiheitsgrad. Zu diesem Freiheitsgrad gehört auch eine Koordinate. Und der Gesamtsatz q der Koordinaten umfaßt deshalb neben den Orts- auch die Spinkoordinaten aller Teilchen des Systems.

Spin- und Vielteilcheneffekte werden erst am Ende der Vorlesung eine Rolle spielen.

2.3 Motivation: Teilchenbeugung

Beschränkung auf 1 Teilchen und Ortskoordinaten: $q = \vec{r} = (x, y, z)$.

Also, das Feld $\Psi(\vec{r})$ beschreibt irgendwie die Wellennatur des Teilchens.

Welche physikalische Größe breitet sich hier eigentlich wellenförmig aus?

Bei anderen Wellen wissen wir das, z.B.

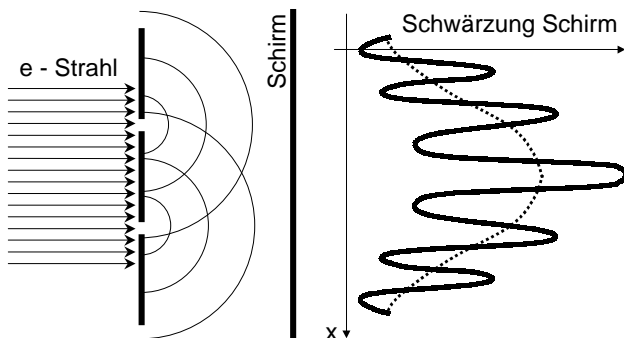
- Wasserwellen: Auslenkung der Oberfläche aus der Ruhelage
- Schallwellen: Dichteabweichungen von mittlerer Dichte
- Lichtwellen: Elektromagnetisches Feld

Und bei den Elektronen bzw. Mikroteilchen?

Für eine Antwort ziehen wir das Experiment zu Rate.

Speziell Interferenzexperimente.

Dargestellt anhand Beugung an Doppelspalt.



Prinzipische Skizze für die Elektronenbeugung an einem Doppelspalt.

Rechtes Teilbild: gemessene Intensitätsverteilungen. Volle Kurve: beide Spalte offen. Punktierte Kurve: nacheinander erst nur der eine Spalt offen, dann der andere.

(stark vereinfacht, hat nur methodischen Wert, Details Experimentalphysik bzw. Artikel von Zeilinger, s.u.)

Solche Experimente gibt's wirklich, ein Beispiel aus der Arbeit von Zeilinger¹:

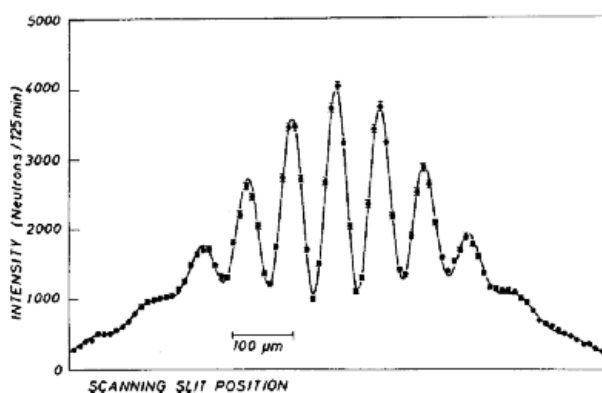


FIG. 1. A double-slit diffraction pattern measured with very cold neutrons with a wavelength of 2 nm corresponding to a velocity of 200 m/s. The two slits were 22 mm and 23 mm wide, respectively, separated by a distance of 104 mm. The resulting diffraction angles were only of the order of 10 mrad, hence the observation plane was located 5 m downstream from the double slit in order to resolve the interference pattern. The solid line represents first-principles prediction from quantum mechanics, including all features of the experimental apparatus. For example, the fact that the modulation of the interference pattern was not perfect can fully be understood on the basis that a broad wavelength band had to be used for intensity reasons and the experiment was not operated in the Fraunhofer regime.

Wichtige Fakten und Schlußfolgerungen aus solchen Experimenten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Dazu folgende Erläuterungen:

¹Anton Zeilinger, Experiment and the foundations of quantum physics Reviews of Modern Physics, Vol. 71, No. 2, S288, 1999, pdf-file kann über <http://rmp.aps.org/> bezogen werden.

- 1). Durch die Spalte wird der e -Strahl in 2 Teilstrahlen aufgeteilt. Jeder Teilstrahl i für sich erzeugt eine gewisse Intensitätsverteilung $I_i(\vec{r})$ auf dem Schirm (meßbar durch Abdecken des jeweils anderen Spaltes). Bei klassischen Teilchen wäre die Intensitätsverteilung des Doppelspaltes einfach die Summe $I_1(\vec{r}) + I_2(\vec{r})$ beider Teilintensitäten. Die Experimente zeigen zyklische Abweichungen davon.

Mögliche Erklärung durch Welleneigenschaften:

Von jedem Spalt i gehe eine Welle aus. Deren Amplituden beim Auftreffen auf den Punkt \vec{r} des Schirms seien $\Psi_i(\vec{r})^2$. Die Schwärzung des Schirms sei proportional zur Intensität

$$\begin{aligned} I(\vec{r}) &= |\Psi_1(\vec{r}) + \Psi_2(\vec{r})|^2 \\ &= |\Psi_1(\vec{r})|^2 + |\Psi_2(\vec{r})|^2 + 2\Re e(\Psi_1^*(\vec{r})\Psi_2(\vec{r})) \\ &= I_1(\vec{r}) + I_2(\vec{r}) + \text{Interferenzterm.} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Die Verteilung der Gesamt-Intensität $I(\vec{r})$ ist dann also wirklich verschieden von der Summe der Einzelintensitäten.

Also ordnen wir dem e -Strahl eine entsprechende Wellenamplitude Ψ zu.

- 2). Man kann nun den Strahl so weit verdünnen, dass der zeitliche Abstand zwischen 2 aufeinanderfolgenden e viel größer wird, als ihre Flugzeit durch den Meßaufbau. Dann ist meistens gar kein e im Apparat, manchmal eins, fast nie mehr als eins. Trotzdem die gleichen Interferenzmuster.

Schlußfolgerung:

Das einzelne e interferiert mit sich, es hat Welleneigenschaften und: die Amplitude Ψ kann dem einzelnen e zugeordnet werden.

- 3). Aha, vermutet man, dann ist das einzelne e eben kein punktförmiges Teilchen, sondern ein ausgedehntes physikalisches Feld mit der Amplitude Ψ (analog zu einer elektromagnetischen Welle). Und die Intensität $|\Psi|^2$ dieses Feldes bestimmt, wie schwarz der Schirm wird. Also müßte ein einzelnes e schon die gleiche (relative) Intensitätsverteilung liefern, wie der ganze Strahl.

Die Messungen zeigen etwas anderes:

Jedes einzelne e erzeugt nur genau einen einzelnen Punkt. Es ist also nicht nur Welle, sondern zugleich auch Teilchen (Welle-Teilchen-Dualismus).

- 4). Erst die Verteilung der vielen Punkte in der Wolke entspricht der gemessenen Intensitätsverteilung.
5). Wo das einzelne einlaufende e seinen Punkt auf den Schirm machen wird, ist völlig zufällig und nicht vorhersagbar. Des e bewegt sich also nicht wohldeterminiert auf einer Bahn, sondern stochastisch.

Da die aufeinanderfolgenden identischen e aber das Interferenzmuster als Punktwolke erzeugen, kann man sagen, die Wahrscheinlichkeit, das e bei \vec{r} zu messen ist proportional zur Punktdichte und damit zu $|\Psi(\vec{r})|^2$.

- 6). Jede Wiederholung des Experiments unter den gleichen Bedingungen liefert das gleiche Interferenzmuster. Also ist zwar die Bewegung des einzelnen e zufällig, aber $|\Psi(\vec{r})|^2$ ist unter durch diese Bedingungen wohl determiniert.

²Das sind zunächst reine mathematische Hilfsgrößen, die wir getrost als komplexwertig annehmen können. Nur Meßwerte müssen reell sein. Dazu kommen wir später

Tabelle 1: Zusammenstellung von experimentellen Fakten aus Beugungsexperimenten mit Teilchenstrahlen (Elektronen e stellvertretend für andere Teilchen) und mögliche Schlußfolgerungen daraus.

Experimentelle Tatsache	Schlußfolgerung
1) Interferenzmuster	e -Strahl ist Welle mit Amplitude $\Psi(\vec{r})$, die Amplituden von Teilwellen addieren sich, Schwärzung bei $\vec{r} \sim$ Intensität $ \Psi(\vec{r}) ^2$
2) Dünner e -Strahl: gleiches Bild.	Einzelnes e ist schon Welle.
3) Jedes e macht nur einen Punkt.	e ist unteilbares Teilchen.
4) Interferenzbild = Punktwolke.	$ \Psi(\vec{r}) ^2 \sim$ Punktdichte in der Wolke.
5a) Unvorhersagbar, wo einzelnes e auftritt,	e -Bewegung stochastisch,
5b) wahrscheinlich aber wo Punktdichte hoch.	$ \Psi(\vec{r}) ^2 \sim$ Auffind-Wahrscheinlichkeit bei \vec{r} .
6) Wiederholung Experiments: gleiches Interferenzbild.	$ \Psi(\vec{r}) ^2$ ist determiniert, auch wenn einzelne e sich stochastisch verhalten.

2.4 Statistische Interpretation der Wellenfunktion - Normierung

Diese Diskussion von Experimenten führt auf:

Postulat 2-2 $|\Psi(\vec{r})|^2$ ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte bei \vec{r} .

Weil die Wahrscheinlichkeit eins ist, das Teilchen irgendwo zu finden, muß gelten

$$\int |\Psi(\vec{r})|^2 dV = 1 \quad \text{Normierung} \quad (2.3)$$

Anmerkungen:

- Diese Interpretation geht auf Max Born 1926 zurück.
- Sie war nie ganz unumstritten. Einstein z.B. meinte: "Gott würfelt nicht!"

3 Meßprozeß: Zustandsreduktion

Die statistische Interpretation der Wellenfunktion hat Konsequenzen.

Ortsmessung:

Wenn das e an einem Ort \vec{r}_m auf den Schirm einen Punkt macht, ist das eine Ortsmessung.

In der Tat: in diesem Moment ist es genau dort.

Wenn es aber genau bei \vec{r}_m ist, dann ist die Wahrscheinlichkeit = 0, es woanders zu finden.

Die Messung reduziert also die Wellenfunktion überall auf 0, außer am gemessenen Ort.

Diese Gedanken kann man auf die Messung einer beliebigen physikalischen Größe f verallgemeinern.

Messung beliebiger physikalischer Größe f :

Im allgemeinen läßt sich das Meßergebnis wie beim Ort nicht genau vorhersagen, es können verschiedene Meßwerte f_m herauskommen (der Index m numeriert hier die verschiedenen möglichen Werte durch).

Wenn die Messung aber erfolgt ist und den Wert f_m ergab, dann ist das e in einem Zustand, in dem die Meßgröße genau diesen Wert hat. Für solche Zustände gibt es einen eigenen Begriff:

Definition 3-1 *Einen Zustand Ψ_m , in dem eine physikalische Größe f einen scharfen Wert f_m hat, nennt man Eigenzustand dieser Größe zum Eigenwert f_m . Die zugehörige Wellenfunktion $\Psi_m(\vec{r})$ heißt entsprechend Eigenfunktion der Größe f .*

Anmerkung: Es kann zu einem Meßwert f_m mehr als eine Eigenfunktion geben. Beispiel: Zu einem Wert x_m der Komponente x des Ortes gehören alle Funktionen, die für $x \neq x_m$ verschwinden, aber beliebig von y, z abhängen. Die Eigenfunktionen des gesamten Ortsvektors zu einem Meßwert \vec{r}_m sind hingegen vollständig bestimmt, weil sie nur in diesem Punkt nicht verschwinden. Mit der Vollständigkeit von Meßgrößen werden wir uns im Kapitel zum Hilbertraum noch befassen.

Zusammenfassend kann formuliert werden

Postulat 3-2 *Durch die Messung einer physikalischen Größe f wird die Wellenfunktion zu einer Eigenfunktion Ψ_m der Meßgröße mit dem Meßwert f_m als Eigenwert.*

Man nennt dies Zustandsreduktion³.

4 Meßgrößen in der QM: Operatoren

Wir wollen uns nun näher mit der Menge der Meßwerte f_m befassen, die man bei sehr vielen wiederholten Messungen physikalischer Größen in einem Quantenzustand Ψ erhält⁴.

4.1 Wahrscheinlichkeit eines Meßwerts f_m

Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit $w(f_m)$ eines bestimmten Meßwertes f_m ?

D.h., wie häufig tritt er auf, wenn man die Messung hinreichend oft wiederholt?

Das hängt natürlich vom Zustand Ψ ab:

Wenn $\Psi = \Psi_m$, dann offensichtlich $w(f_m) = 1$.

³Das Ensemble von Möglichkeiten vor der Messung wird praktisch auf die bei der Messung realisierte reduziert.

⁴Wiederholen heißt, daß das e vor der erneuten Messung wieder in den gleichen Ausgangszustand Ψ gebracht werden muss oder dass an einem anderen e im gleichen Zustand gemessen wird, z.B. mit Hilfe eines hinreichend dünnen e -Strahls.

Wenn $\Psi = \Psi_n$ mit $f_n \neq f_m$, dann offensichtlich $w(f_m) = 0$.

Betrachten wir nun eine beliebige Linearkombination

$$\Psi = \sum_n c_n \Psi_n \quad (\Psi \text{ und die } \Psi_n \text{ normiert}) \quad (4.1)$$

Das ist gemäß Superpositionsprinzip⁵ der QM wieder ein möglicher Zustand.

Physikalisch sinnvoll ist

Postulat 4-1 *Mißt man die Größe f wiederholt in einem Zustand der Form (4.1), so ist die Häufigkeit des Auftretens des Meßwertes f_m gegeben durch*

$$w(f_m) = |c_m|^2. \quad (4.2)$$

Das hat Konsequenzen.

Die Wahrscheinlichkeit, irgendeinen Wert zu messen, ist natürlich 1:

$$\sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (4.3)$$

Andererseits muß die Wahrscheinlichkeit das Teilchen irgendwo zu finden auch 1 sein (Normierung):

$$\begin{aligned} 1 &\stackrel{!}{=} \int \Psi^*(\vec{r})\Psi(\vec{r}) dV = \sum_n |c_n|^2 + \sum_{n \neq k} c_n^* c_k \int \Psi_n^*(\vec{r})\Psi_k(\vec{r}) dV \\ &= 1 + \sum_{n \neq k} c_n^* c_k \int \Psi_n^*(\vec{r})\Psi_k(\vec{r}) dV. \end{aligned}$$

Also muß die Summe verschwinden. Für beliebige Koeffizienten c_n geht das nur, wenn gilt

$$\int \Psi_n^*(\vec{r})\Psi_k(\vec{r}) dV = \delta_{n,k} \quad \text{Orthogonalität der Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten.} \quad (4.4)$$

Integrale solchen Typs werden immer wieder auftreten. Deshalb führt man noch das

$$\text{Skalarprodukt von Wellenfunktionen} \quad \langle \psi | \phi \rangle := \int \psi^*(\vec{r})\phi(\vec{r}) dV \quad (4.5)$$

als eine weitere Abkürzung ein⁶. Die Orthogonalitätsbeziehung (4.4) wird dann kurz $\langle \Psi_n | \Psi_k \rangle = \delta_{n,k}$. Damit ergibt sich für die Koeffizienten in (4.1) sofort $c_n = \langle \Psi_n | \Psi \rangle$. Also zusammenfassend:

Mißt man die Größe f wiederholt im Zustand Ψ , so tritt der Meßwert f_m mit folgender relativen Häufigkeit auf:

$$w(f_m) = |\langle \Psi_n | \Psi \rangle|^2 \quad \text{Wahrscheinlichkeit des Meßwertes } f_m. \quad (4.6)$$

Prüfen wir dies anhand des Ortes. Dessen Eigenfunktion verschwindet bekanntlich überall außer im Meßpunkt \vec{r}_m . Also kann nur $\Psi(\vec{r}_m)$ zum Skalarprodukt in (4.6) beitragen. Es bleibt also $w(\vec{r}_m) \sim |\Psi(\vec{r}_m)|^2$. Das ist in der Tat die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in diesem Punkt. Also kann (4.6) als sinnvolle Verallgemeinerung (bzw. Konsequenz) der statistischen Interpretation der Wellenfunktion angesehen werden.

⁵Das Superpositionsprinzip der Amplituden haben wir schon bei der Interpretation der Interferenzen durch die Welleneigenschaften implizit benutzt.

⁶Die Begriffe Skalarprodukt und Orthogonalität werden im Kapitel über den Hilbertraum vertieft.

Einführung 24.10.06

Wir hatten bis jetzt folgende Postulate, Definitionen, Aussagen:

- **QM Zustand** = Wellenfunktion $\Psi(\vec{r})$
- **statistische Interpretation:**
 $|\Psi(\vec{r})|^2 dV$ = Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Volumen dV bei \vec{r} zu finden.
- **Zustandsreduktion:**
wenn die Messung einer physikalischen Größe f den Messwert f_m liefert, wird Ψ auf einen Zustand Ψ_m reduziert, der bei unmittelbarer Wiederholung der Messung mit Sicherheit wieder den selben Messwert f_m liefert.
- **Eigenzustand:**
 $\Psi_m(\vec{r})$ ist Eigenzustand einer physikalischen Größe f zum Messwert f_m , wenn er bei Messung von f mit Sicherheit den Wert f_m liefert.
- **Wahrscheinlichkeit eines Meßwertes f_m im Zustand Ψ :**
 $w(f_m) = |\langle \Psi_m | \Psi \rangle|^2$, wo $\langle \phi | \psi \rangle := \int \phi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) dV$.
 $\langle \phi | \psi \rangle$ heisst Skalarprodukt der beiden Funktionen ϕ und ψ .
- **Orthogonalität der Eigenzustände:** $\langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = 0$ falls $m \neq n$.

4.2 Mittelwert = Erwartungswert

Wie erhält man den Mittelwert $\langle f \rangle$ der streuenden Meßwerte f_m ?

Man muß die Meßwerte mit ihrer Häufigkeit multiplizieren und alles aufsummieren⁷

$$\langle f \rangle = \sum_m f_m w(f_m) \stackrel{(4.6)}{=} \sum_m f_m |\langle \Psi_m | \Psi \rangle|^2 \stackrel{(4.5)}{=} \sum_m f_m \left| \int \Psi_m^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) dV \right|^2.$$

Ausmultiplizieren des $|\cdot|^2$, umbenennen der Integrationsvariable in einem Integral in \vec{r}' und geeignete Umsortierung führen zunächst auf

$$\langle f \rangle = \int \Psi^*(\vec{r}) \left\{ \int \left[\sum_m f_m \Psi_m(\vec{r}) \Psi_m^*(\vec{r}') \right] \Psi(\vec{r}') dV' \right\} dV. \quad (4.7)$$

Auch Quantenmechaniker sind schreibfaul. Sie kürzen deshalb das \vec{r}' -Integral in der geschweiften Klammer durch

$$\hat{f}\Psi(\vec{r}) := \int \left[\sum_m f_m \Psi_m(\vec{r}) \Psi_m^*(\vec{r}') \right] \Psi(\vec{r}') dV' \quad (4.8)$$

⁷Wenn die Meßwerte kontinuierlich variieren ist die Summe als entsprechendes Integral zu verstehen. Wie das im Detail geht, braucht uns momentan nicht zu kümmern. Auch den Fall entarteter Meßwerte lassen wir für später übrig.

ab, wobei \hat{f} das Symbol für den durch die rechte Seite definierten Operator ist⁸. In diesem Falle handelt es sich um einen Integraloperator. Dieser ist vollständig durch seinen Kern bestimmt. Das ist die eckige Klammer im Integral, die ihrerseits ausschließlich aus den Eigenwerten und den Eigenfunktionen der Meßgröße f gebildet wird. Also ist der Operator eine Eigenschaft der Meßgröße, sie repräsentiert dieselbe.

Damit kann man den Mittelwert der Messungen ganz kurz schreiben:

$$\langle f \rangle = \langle \Psi | \hat{f} \Psi \rangle \quad \text{Erwartungswert der Meßgröße } f. \quad (4.9)$$

4.3 Wichtige Eigenschaften der Operatoren zu Meßgrößen

Offensichtlich sind sie lineare Operatoren: $\hat{f}(\Psi_1 + \Psi_2) = (\hat{f}\Psi_1) + (\hat{f}\Psi_2)$.

Eine weitere Eigenschaft ergibt sich daraus, dass die Meßwerte f_m reell sind:

Der Operator \hat{f} zu einer physikalischen Größe f ist hermitesch, d.h. es gilt

$$\langle \psi | \hat{f} \phi \rangle = \langle \hat{f} \psi | \phi \rangle \quad \text{für alle Funktionen } \phi(\vec{r}) \text{ und } \psi(\vec{r}). \quad (4.10)$$

Der Beweis ist mithilfe von Definition (4.8) eine leichte Übungsaufgabe.

4.4 Schwankungsbreite von Meßwerten

Neben der Lage des Schwerpunkts der Meßdatenwolke ist auch ihre Ausdehnung interessant. Als Maß für diese Unbestimmtheit der Meßgröße f dient

$$\Delta f := \sqrt{\langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle} \equiv \sqrt{\langle \Phi | \hat{f}^2 \Phi \rangle - \langle \Phi | \hat{f} \Phi \rangle^2} \quad (4.11)$$

Laut Definition 3-1 ergibt die Messung einer physikalischen Größe f in einem Eigenzustand Ψ_m immer den gleichen Meßwert f_m . Die Schwankung der Meßwerte ist dann also null:

$$0 \stackrel{!}{=} (\Delta f)^2 = \langle (\hat{f} - f_m)^2 \rangle \stackrel{\text{hermitesch}}{=} \langle (\hat{f} - f_m) \Psi | (\hat{f} - f_m) \Psi \rangle = \int [(\hat{f} - f_m) \Psi(\vec{r})]^2 dV.$$

Das $[\dots]^2$ im Integranden kann nie negativ werden. Es muß also identisch verschwinden, wenn das Integral null sein soll. Also:

$$\text{Eigenzustände genügen der Eigenwertgleichung } \hat{f} \Psi_m = f_m \Psi_m. \quad (4.12)$$

⁸Operator = Operationsvorschrift für die Abbildung der Menge der Wellenfunktionen auf sich, $\hat{f}\Psi(\vec{r})$ bezeichnet die Funktion, auf die $\Psi(\vec{r})$ abgebildet wird.

4.5 Operatoren für Ort, Impuls, Drehimpuls, Energie

Bis jetzt haben wir um die Operatoren nur allgemein herumgeredet.

Nun wollen wir wissen, wie sie für wichtige physikalische Größen konkret aussehen.

Wenn man die Eigenfunktionen und Eigenwerte der physikalischen Größe kennt, kann man sich den Operator im Prinzip aus der Definition (4.8) beschaffen oder mit ein wenig Intuition aus der Eigenwertgleichung (4.12) erraten.

Ortsoperator: Eigenwert \vec{r}_m kann ein beliebiger Ort sein. Die zugehörige Eigenfunktion $\Psi_m(\vec{r})$ ist nur bei $\vec{r} = \vec{r}_m$ nicht null. Also gilt $\vec{r}\Psi_m(\vec{r}) = \vec{r}_m\Psi_m(\vec{r})$. Das hat gerade die Form der Eigenwertgleichung (4.12). Damit ist klar: $\hat{\vec{r}} = \vec{r}$, der Ortsoperator ist schlicht die Multiplikation der Wellenfunktion mit der Ortsvariablen.

Impulsoperator: Man kann seine Eigenfunktionen heuristisch aus dem Welle-Teilchen-Dualismus "ableiten". Entsprechend de Broglie ist ja ein Teilchen mit dem Impuls \vec{p} gleichzeitig eine (ebene) Welle mit der Wellenlänge $\lambda = h/p$ (die sich in die Richtung von \vec{p} ausbreitet). Weil der Impuls einen scharfen Wert hat, ist diese Welle seine Eigenfunktion:⁹

$$\Psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \Psi_0 \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{r})\right\} \quad \text{Eigenfunktion des Impulses zum Wert } \vec{p} \quad (4.13)$$

Der Impulsoperator angewendet auf diese Funktion muß ihre Multiplikation mit \vec{p} ergeben. Man überzeugt sich leicht, daß dies gerade von $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$ geleistet wird.

Die Operatoren zusammengesetzter Größen werden entsprechend Tabelle 2 gebildet.

Tabelle 2: Operatoren für die wichtigsten physikalischen Größen.

Größe	Operator	Erläuterung
Ort	$\hat{\vec{r}} = \vec{r}$	Multiplikation der Wellenfunktion mit der Ortsvariable \vec{r}
Impuls	$\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$	Ableiten der Wellenfunktion nach den Koordinaten, anschließende Multiplikation mit Planck's Quantum $\hbar = h/2\pi$ und der (negativen) imaginären Einheit $-i$.
Drehimpuls	$\hat{\vec{L}} = \vec{r} \times \hat{\vec{p}}$	wird aus den Operatoren für Ort und Impuls genauso gebildet, wie der klassische Drehimpuls aus Ort und Impuls. Diese Vorschrift gilt auch für andere physikalische Größen, die aus Ort und Impuls zusammengesetzt sind, insbesondere die Energie:
Energie	$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$	der berühmte <u>Hamilton-Operator</u> . Der erste Term entspricht der kinetischen Energie, der zweite der potentiellen Energie. Vergleiche mit der klassischen Hamilton-Funktion (2.1)!

⁹ $\hbar = h/2\pi$

Übungsaufgaben zum 31.10.06

Lösen Sie eine der beiden Aufgaben.

Aufgabe 1:

Beweisen Sie, daß der durch

$$\hat{f}\Psi(\vec{r}) := \int \left[\sum_m f_m \Psi_m^*(\vec{r}) \Psi_m(\vec{r}') \right] \Psi(\vec{r}') dV'$$

definierte Operator \hat{f} hermitesch ist, d.h. daß gilt

$$\langle \psi | \hat{f} \phi \rangle = \langle \hat{f} \psi | \phi \rangle \quad \text{für alle Funktionen } \phi(\vec{r}) \text{ und } \psi(\vec{r}),$$

wenn alle f_m reell sind.

Aufgabe 2:

Ein e mit nur einem Freiheitsgrad in x -Richtung habe die Wellenfunktion

$$\Psi(x) = A \exp \left\{ - \left(\frac{x}{d} \right)^2 \right\} \quad (A, d - \text{positive Konstanten})$$

Bestimmen Sie

1. die Normierungskonstante A ,
2. die Erwartungswerte $\langle x \rangle, \langle p_x \rangle$ von Ort und Impuls,
3. die Unbestimmtheiten $\Delta x, \Delta p_x$ von Ort und Impuls.

Diskutieren Sie letztere als Funktion von d und vergleichen Sie mit der Unbestimmtheitsrelation.

Einführung 27.10.06

Was wir schon von der Quantenmechanik wissen:

- **Zustand des Quantenteilchens** = Wellenfunktion $\Psi(\vec{r})$.
- **statistische Interpretation:** $|\Psi(\vec{r})|^2 dV$ = Aufenthaltswahrscheinlichkeit.
- **physikalische Messgröße** = linearer hermitescher Operator \hat{f} .
konkret: $\hat{r} = \vec{r}$ $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r})$
- **Spektrum möglicher Messwerte** = alle Eigenwerte f_m von $\hat{f}\psi_m = f_m\psi_m$.

Sei $f_k \neq f_n \quad \forall \quad n \neq k$ (keine Entartung), dann

- **Wahrscheinlichkeit f_k zu messen:** $w_k = |\langle \psi_k | \Psi \rangle|^2$.
- **Zustandsreduktion:**
falls der Wert f_k gemessen wird, dann dabei Zustandsreduktion gemäß

$$\Psi(\vec{r}) \xrightarrow{\text{Messwert } f_k} \psi_k(\vec{r}) \langle \psi_k | \Psi \rangle.$$

heute: Was passiert mit $\Psi(\vec{r})$, wenn nichts gemessen wird?

5 Die Bewegungsgleichung der QM

Wenn gerade mal nicht gemessen wird, ändert sich die Wellenfunktion im allgemeinen mit der Zeit, $\Psi = \Psi(\vec{r}, t)$.

Nach welchen Gesetzen?

5.1 Die Schrödingergleichung

Postulat 5-1 Die Wellenfunktion entwickelt sich entsprechend der

Schrödinger-Gleichung $i\hbar\partial_t\Psi(\vec{r}, t) = \hat{H}\Psi(\vec{r}, t)$ (5.1)

Hier und auch weiterhin wird die partielle Zeit-Ableitung $\frac{\partial}{\partial t}$ kurz als ∂_t geschrieben. Analog für andere Variablen.

5.2 Kurze mathematische Charakterisierung

Linear \implies Superpositionsprinzip (Summe zweier Lösungen ist wieder eine).

Nur erste Zeitableitung

\implies Zustandsänderung eindeutig bestimmt durch den momentanen Zustand

\implies damit alle zukünftigen Zustände auch (Determinismus).

Der Hamilton-Operator \hat{H} bestimmt diese Zeitentwicklung
 \implies die konkrete physikalische Situation steckt völlig in \hat{H} .¹⁰

Schreiben wir nun die Schrödingergleichung mal für nur 1 Teilchen aus,

$$\left\{ i\hbar\partial_t + \frac{\hbar^2}{2m} (\partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2) - V(x, y, z) \right\} \Psi(\vec{r}, t) = 0,$$

sehen wir:

Es ist eine partielle Differentialgleichung mit mindestens 4 Variablen:
 \implies mathematisch ganz schön schwierig.

Zum Glück kann man manches gewaltig vereinfachen:

5.3 Stationäre Zustände

Blick zu Atom: Bohr postulierte stationäre Bahnen.

In unserer QM sind das die sogenannten

Definition 5-2 stationäre Zustände:
 die Wahrscheinlichkeitsverteilung $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$ ist zeitlich konstant.

Für diese läßt sich die Schrödingergleichung spezialisieren.

In einem stationären Zustand muß der Betrag der komplexwertigen Wellenfunktion konstant bleiben, die Phase kann aber beliebig zeitlich variieren. Die allgemeine Form ist also

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{iF(t)}\Phi(\vec{r}) \quad \text{wobei } F(t) \text{ und } \Phi(\vec{r}) \text{ zunächst beliebig sind.} \quad (5.2)$$

Das ist nicht ganz korrekt:
 F könnte noch vom Ort abhängen.
 Dann muss Phi nicht notwendig ein Energie-Eigenzustand sein.

Natürlich muß dies die Schrödingergleichung erfüllen. Also Einsetzen in diese: Die Umkehrung gilt aber:
 Ein Energie-Eigenzustand hat die Wellenfunktion (5.3).

$$\begin{aligned} -\hbar F'(t)e^{iF(t)}\Phi(\vec{r}) &= e^{iF(t)}\hat{H}\Phi(\vec{r}) & | : e^{iF(t)}\Phi(\vec{r}) \\ -\hbar F'(t) &= \frac{\hat{H}\Phi(\vec{r})}{\Phi(\vec{r})}. \end{aligned}$$

Hier hängt die linke Seite nicht vom Ort ab, die rechte nicht von der Zeit. Also muß das ganze eine Konstante E sein (hat die Dimension einer Energie).

Damit habe ich aber 2 Gleichungen gewonnen,

$$-\hbar F'(t) = E \quad \text{und} \quad E = \frac{\hat{H}\Phi(\vec{r})}{\Phi(\vec{r})}.$$

¹⁰Die letzten beiden Punkte sind analog zur klassischen Mechanik, wo die Zeitentwicklung des Bewegungszustandes (q, p) bestimmt wird durch die Hamilton-Gleichungen

$$\frac{d}{dt}(q, p) = \left(\frac{\partial}{\partial p}, -\frac{\partial}{\partial q} \right) H(q, p).$$

Die erste ist trivial gelöst: $F(t) = -E/\hbar$. Also hat der stationäre Zustand die Form

$$\Psi(\vec{r}, t) = \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right)\Phi(\vec{r}), \quad (5.3)$$

wobei der ortsabhängige Teil die

$$\text{stationäre Schrödingergleichung} \quad \hat{H}\Phi(\vec{r}) = E\Phi(\vec{r}) \quad (5.4)$$

erfüllen muß.

Das ist aber gerade die Eigenwertgleichung der Energie bzw. des Hamilton-Operators.

Stationäre Zustände sind also Eigenzustände der Energie mit einem zeitabhängigen Vorfaktor, der harmonisch mit der Frequenz E/\hbar oszilliert.

Damit haben wir das Problem auf die Lösung der stationären Schrödingergleichung reduziert.

5.4 Wichtige Methode: Separation der Variablen

Die stationäre Schrödingergleichung ist im allgemeinen immer noch eine partielle Differentialgleichung, die es in sich hat.

In vielen Fällen kann man aber einige weitere Koordinaten loswerden.

Und zwar mit der gleichen Methode, mit der man die Zeit beim Übergang zur stationären Schrödingergleichung eliminiert hat.

Diese wichtige Methode – die Separation von Variablen – soll nun für den Fall eines Teilchens (3 Ortskoordinaten) skizziert werden.

Annahme:

Das Potential möge sich entsprechend $V(\vec{r}) = v(x) + u(y, z)$ additiv zerlegen lassen in einen Anteil, der nur von einer Koordinate (o.B.d.A. x) abhängt und einen Rest, der von den anderen Koordinaten abhängt.

Wegen der Additivität des kinetischen Energieterms im Hamiltonian ist dieser dann ebenfalls entsprechend additiv:

$$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_{y,z}$$

$$\text{mit } \hat{H}_x = -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2 + v(x) \quad \text{und} \quad \hat{H}_{y,z} = -\frac{\hbar^2}{2m}(\partial_y^2 + \partial_z^2) + u(y, z).$$

In diesem Falle führt ein Produktansatz

$$\Phi(\vec{r}) = \psi(x) \cdot \phi(y, z)$$

zum Ziele. Einsetzen desselben in die stationäre Schrödingergleichung und Division durch das Produkt ergibt

$$\frac{\hat{H}_x\psi(x)}{\psi(x)} + \frac{\hat{H}_{y,z}\phi(y, z)}{\phi(y, z)} = E.$$

Hier hängt wieder der erste Summand nicht von y, z ab und der zweite nicht von x und die rechte Seite ist eine Konstante, also muß jeder Summand konstant sein. Nennt man diese Konstanten ε und ϵ , so bleibt

$$E = \varepsilon + \epsilon \quad \text{und 2 einfachere Gleichungen} \quad \begin{cases} \hat{H}_x \psi(x) = \varepsilon \psi(x) \\ \hat{H}_{y,z} \phi(y, z) = \epsilon \phi(y, z) \end{cases} \quad (5.5)$$

Wir haben also die 3-dimensionale stationäre Schrödingergleichung in eine 1-dimensionale und eine 2-dimensionale separiert.

Oft hängt das Potential überhaupt nur von einer Koordinate ab, z.B. $V(\vec{r}) = v(x)$.

Dann läßt sich die 2-dimensionale Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\partial_y^2 + \partial_z^2) \phi(y, z) = \epsilon \phi(y, z)$$

sofort lösen

$$\phi(y, z) = \exp(i(k_y y + k_z z))$$

$$\text{mit beliebigen konstanten Wellenzahlen } k_y, k_z \text{ und } \epsilon = \frac{\hbar^2(k_y^2 + k_z^2)}{2m}.$$

In diesem Fall ergibt sich also zusammenfassend

$$\Psi(\vec{r}, t) = \exp\{i(k_y y + k_z z - \omega t)\} \psi(x) \quad \text{mit} \quad \hbar\omega = E = \varepsilon + \frac{\hbar^2(k_y^2 + k_z^2)}{2m}. \quad (5.6)$$

Die Wellenfunktion ist eine ebene Welle in der y, z -Ebene, multipliziert mit einer x -abhängigen Amplitude $\psi(x)$.

Um letztere zu bestimmen, muß "nur" noch die 1-dimensionale Schrödingergleichung

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + v(x) \right\} \psi(x) = \varepsilon \psi(x) \quad (5.7)$$

gelöst werden.

Damit werden wir uns ausführlich im nächsten Kapitel befassen.

Einführung 31.10.06

- **Zustand des Quantenteilchens** = Wellenfunktion $\Psi(\vec{r})$.
- **statistische Interpretation:** $|\Psi(\vec{r})|^2 dV$ = Aufenthaltswahrscheinlichkeit.
- **physikalische Messgröße** = linearer hermitescher Operator \hat{f} .
konkret: $\hat{r} = \vec{r}$ $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\vec{r})$
- **Spektrum möglicher Messwerte** = alle Eigenwerte f_m von $\hat{f}\psi_m = f_m\psi_m$.
- **Messung des Werts f_m :** Zustandsreduktion auf Eigenfunktion ψ_m .
- **ohne Messung:**
$$\boxed{i\hbar\partial_t\Psi(\vec{r}, t) = \hat{H}\Psi(\vec{r}, t)}$$
 Schrödinger-Gleichung
- **stationäre Zustände:** $|\Psi|^2$ = zeitlich constant \Rightarrow
 $\Psi(\vec{r}, t) = \exp(-i\frac{E}{\hbar}t)\Phi(\vec{r}),$ &
$$\boxed{\hat{H}\Phi(\vec{r}) = E\Phi(\vec{r})}$$
 stationäre Schrödingergleichung
- **Variablenseparation:** falls $U = U(x)$ nur von einer Koordinate abhängig, dann
 $\Psi(\vec{r}, t) = \exp\{i(k_y y + k_z z - \omega t)\}\psi(x)$ mit $\hbar\omega = E = \varepsilon + \frac{\hbar^2(k_y^2 + k_z^2)}{2m}$
ebene Welle in (y, z) -Ebene &
$$\boxed{\left\{-\frac{\hbar^2\partial_x^2}{2m} + U(x)\right\}\psi(x) = \varepsilon\psi(x)}$$
 1D Schrödinger-
gleichung

Mit der Lösung der 1D-Schrödingergleichung werden wir uns nun einige Vorlesungen lang befassen.

Teil II

Stationäre Zustände eindimensionaler Modellpotentiale

Es gibt eine ganze Reihe von Potentialen $V(x)$, für die sich die 1D Schrödingergleichung analytisch lösen läßt. Die wichtigsten und lehrreichsten davon sollen in diesem Abschnitt behandelt werden.

6 Freies Teilchen

Der einfachste Fall ist ein kräftefreies Teilchen, $V(\vec{r}) = V = \text{const.}$

Die zu lösende 1D Schrödingergleichung ist dann

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

Es ist sinnvoll, dies in Normalform¹¹ zu bringen :

$$\psi''(x) + \varepsilon\psi(x) = 0 \quad \text{mit} \quad \varepsilon = 2m(E - V)/\hbar^2. \quad (6.1)$$

Das ist eine lineare gewöhnliche Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten.

Exponentialansatz $\psi(x) = e^{\lambda x}$ führt auf Eigenwertgleichung $\lambda^2 + \varepsilon = 0$.

Die hat 2 Eigenwerte, $\lambda_{\pm} = \pm i\sqrt{\varepsilon}$.

Dazu gehören die beiden partikulären Lösungen $\psi_{\pm}(x) = e^{\pm i\sqrt{\varepsilon}x}$.

Jede Linearkombination derselben ist wieder eine Lösung:

$$\psi(x) = Ae^{i\sqrt{\varepsilon}x} + Be^{-i\sqrt{\varepsilon}x} \quad \text{allgemeine Lösung, } A, B \text{ Konstanten.} \quad (6.2)$$

Die Lösungen für $E > V$ und für $E < V$ unterscheiden sich beträchtlich.

Klassisch erlaubte Energien $E > V$

Für $E > V$ ist $\kappa = \sqrt{\varepsilon}$ reell. Die allgemeine Lösung ist eine Linearkombination aus je einer vorwärtslaufenden und einer rückwärtslaufenden ebenen Welle. Sie kann auch durch Sinus und Cosinus ausgedrückt werden:

$$\psi(x) = a \sin(\kappa x) + b \cos(\kappa x) \quad a, b \text{ Konstanten.} \quad (6.3)$$

Normierung auf 1 ist wegen unendlicher Ausdehnung der Wellenfunktion nicht möglich. Weil $|\psi(x)|^2$ aber überall endlich bleibt, ist es trotzdem noch physikalisch sinnvoll als relative Wahrscheinlichkeit

¹¹alles auf eine Seite, kein Faktor vor höchster Ableitung

interpretierbar. Sein Verhältnis an verschiedenen Orten entspricht dem Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten, das Teilchen an diesen Orten zu finden.

Klassisch verbotene Energien $E < V$

Jetzt ist $\sqrt{\varepsilon}$ imaginär und die allgemeine Lösung

$$\psi(x) = Ae^{-kx} + Be^{kx} \quad \text{mit } k = |\sqrt{\varepsilon}| \quad (6.4)$$

besteht aus einem exponentiell abfallenden und einem exponentiell ansteigenden Teil.

Damit gibt $|\psi(x)|^2$ auch als relative Wahrscheinlichkeit keinen physikalischen Sinn: es divergiert im Unendlichen. D.h. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Endlichen ist praktisch null.

Für $E < V$ gibt es keine physikalisch sinnvolle Lösung.

7 Vollständig eingesperrtes Teilchen: diskrete Energieniveaus

Wir betrachten jetzt ein Teilchen, dessen Bewegung auf das endliche Intervall $0 < x < d$ beschränkt ist. In diesem Intervall sei $V(x) = V = \text{const.}$ Das ist ein durchaus realistisches Modell für Elektronen in einem Metallfilm der Dicke d . Sie können sich innerhalb frei bewegen, aber (in der Regel) nicht austreten.

Die allgemeinen Lösungen in diesem Intervall sind wieder durch (6.3) bzw. (6.4) gegeben.

An den Intervallgrenzen muß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit und damit die Wellenfunktion jetzt aber gegen null gehen: $\psi(0) = \psi(d) = 0$.

Die Konstanten in der allgemeinen Lösung müssen so gewählt werden, dass diese Randbedingungen erfüllt werden:

$$\begin{aligned} E > V: \quad 0 &= b = a \sin(\kappa d) + b \cos(\kappa d) \\ &\Rightarrow \sin(\kappa d) \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow \kappa = n\pi/d, \quad n \text{ positiv} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E < V: \quad 0 &= A + B = Ae^{-kd} + Be^{kd} \\ &\Rightarrow A = -B \text{ und } A(e^{-kd} - e^{kd}) = 0 \Rightarrow A = B = 0. \end{aligned}$$

Für $E < V$ also weiterhin keine physikalisch sinnvolle Lösung.

Für $E > 0$ nur dann Lösung, wenn $\sqrt{2mE}/\hbar = n\pi/d$. Also:

$$\text{Diskrete Energieniveaus } E_n = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2md^2} \equiv n^2 \frac{h^2}{8md^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (7.1)$$

$$\text{Eigenfunktionen: } \psi_n(x) = \begin{cases} 0 & (x < 0) \\ a_n \sin(n\pi x/d) & (0 < x < d) \\ 0 & (x > d) \end{cases} \quad (7.2)$$

Übungsaufgabe

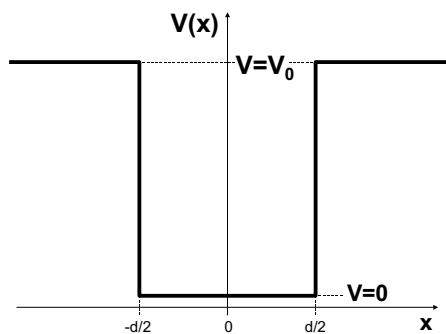
Skizzieren Sie die Lage der 4 tiefsten Energieniveaus für das Modell "vollständiger Einsperrung" eines Elektrons in einer Metallfolie sowie die dazugehörigen Wellenfunktionen. Berechnen Sie weiterhin

1. die Skalarprodukte $\langle \psi_k | \psi_l \rangle$ zwischen verschiedenen Eigenfunktionen und daraus die Normierungskonstanten a_n ,¹²
2. die Dicke d der Folie, für welche der Abstand zwischen erstem und zweiten Niveau gleich der mittleren thermischen Energie $\frac{3}{2}kT$ bei Raumtemperatur ist,
3. die Erwartungswerte der x -Komponenten von Ort und Impuls sowie der kinetischen Energie und die Unbestimmtheiten dieser Größen.
4. Welche von den Skalarprodukten $\langle \psi_k | \hat{x} \psi_l \rangle$ verschwinden?¹³

Diskutieren Sie die Ergebnisse.

8 Endlicher Potentialtopf: gebundene & freie Zustände

In realen Metallfolien sind die Elektronen nicht vollständig eingesperrt. Wenn ihre Energie einen charakteristischen Wert V_0 übersteigt, können Sie das Metall verlassen. Dieser Fall kann modelliert werden durch einen "Potentialtopf" der endlichen Höhe V_0 :



$$V(x) = \begin{cases} 0 & (|x| < d/2) \\ V_0 > 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (8.1)$$

Dieses Potential ist stückweise konstant. In jedem Teilstück hat die Schrödingergleichung die gleiche allgemeine Lösung (6.2) wie für ein freies Teilchen. Das sind 2 freie Konstanten für jedes Teilstück, also insgesamt 6 freie Konstanten.

Woher die nehmen?

Man braucht zusätzliche Bedingungen, insbesondere an den Sprungstellen von $V(x)$. Diese sind:

Anschlußbedingungen:

An Sprungstellen des Potentials müssen die Wellenfunktion und ihre Ableitung stetig sein.¹⁴

Mit diesen 2 Bedingungen für jede der beiden Sprungstelle können 4 Konstanten festgelegt werden. Für die restlichen beiden Konstanten ergeben sich verschiedene Bedingungen, je nachdem ob die Energie unter dem Potentialminimum liegt ($E < 0$), zwischen Minimum und Außenwert ($0 < E < V_0$), oder darüber. Wir werden diese Bereiche einzeln betrachten.

In jedem Falle sieht es so aus, daß man 6 Gleichungen mit 6 Unbekannten lösen muß. Das kann unangenehm werden. Muß aber nicht: das Ausnutzen von Symmetrieeigenschaften erlaubt eine beträchtliche Vereinfachung.

¹²Nutzen Sie $\int \sin(ax) \sin(bx) dx = \frac{\sin((a-b)x)}{a-b} - \frac{\sin((a+b)x)}{a+b}$.

¹³diese Skalarprodukte sind ein Maß für die Wahrscheinlichkeit optischer Übergänge zwischen den Niveaus. Verschwinden sie, ist der Übergang verboten (Auswahlregel).

¹⁴Beweis verschieben wir auf später (Abschnitt 9).

8.1 Vereinfachen durch Ausnutzen von Symmetrien:

1.) Das Potential ist reell, damit $\hat{H}^* = \hat{H}$.

Mit $\psi(x)$ ist also auch $\psi^*(x)$ Lösung von $\hat{H}\psi = E\psi$,
damit auch Real- und Imaginärteil von $\psi(x)$ für sich.

Konsequenz:

Es reicht, alle reellwertigen Lösungen von $\hat{H}\psi = E\psi$ zu bestimmen.

2.) Das Potential ist symmetrisch gegen Spiegelung am Ursprung.

Also auch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit: $|\psi(x)|^2 = |\psi(-x)|^2$.

Für reelle Wellenfunktionen bedeutet das $\psi(x) = \pm\psi(-x)$, sie müssen entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sein.

Damit genügt es, nur die positive Halbachse zu betrachten, wobei die beiden Lösungstypen durch die Randbedingungen symmetrisch $\psi'(0) = 0$ und antisymmetrisch $\psi(0) = 0$ im Ursprung selektiert werden.

Das ist eine gewaltige Vereinfachung, denn es bleibt nur eine Sprungstelle zu beachten und im Innern des Topfes muß in der allgemeinen Lösung (6.2) entweder $A = B$ (symm.) oder $A = -B$ (antisymm.) gelten

Berücksichtigt man noch, daß die Wellenfunktion nirgendwo divergieren darf, so bleiben damit in den verschiedenen Energie- und Ortsbereichen die in Tabelle 3 zusammengefaßten allgemeinen Lösungen.

Tabelle 3: Allgemeine Lösungen in den verschiedenen Energie- und Ortsbereichen. Bei übereinander stehenden Formeln gehört die obere zur symmetrischen und die untere zur antisymmetrischen Lösung. Im Außenbereich sind die unphysikalischen exponentiell ansteigenden Terme schon null gesetzt. Die Normierungskonstante als allgemeiner Vorfaktor ist auch weggelassen. Weiterhin ist immer $\kappa = \sqrt{2m|E|}/\hbar$ und $k = \sqrt{2m|E - V_0|}/\hbar$.

E-Bereich	innen ($0 \leq x \leq d/2$)	außen ($x \geq d/2$)
I: $E < 0$	$\cosh(\kappa x)$ $\sinh(\kappa x)$	Ae^{-kx}
II: $0 < E < V_0$	$\cos(\kappa x)$ $\sin(\kappa x)$	wie I
III: $V_0 < E$	wie II	$A \cos(kx) + B \sin(kx)$

Wir wollen nun die Stetigkeitsbedingungen bei $d/2$ in den E -Bereichen diskutieren.

8.2 Energiebereich I: ($E < V_{min} = 0$) – klassisch verboten

In der klassischen Mechanik ist dieser Energiebereich verboten, weil die kinetische Energie nicht negativ werden kann.

Stetigkeit der Wellenfunktion bei $x = d/2$ erfordert $A = \left\{ \begin{array}{l} \cosh(\kappa d/2) \\ \sinh(\kappa d/2) \end{array} \right\} e^{\kappa d/2}$.

Stetigkeit der Ableitung bei $x = d/2$: geht für kein E in diesem Bereich, weil sowohl die symmetrische als auch die antisymmetrische Lösung von innen mit positivem Anstieg kommt, die Außenlösung Ae^{-kx} aber abfällt, d.h. bei $d/2$ hat die Funktion eine Spitze, was nicht erlaubt ist.

Fazit:

Im klassisch verbotenen Energiebereich $E < 0$ gibt es auch keine physikalisch sinnvolle Lösung der stationären Schrödingergleichung.

8.3 Energiebereich II: ($0 < E < V_0$) – klassisch gebundene Bewegung

In diesem Energiebereich ist klassisch eine gebundene Bewegung innerhalb des Topfes möglich (das Teilchen pendelt immer zwischen den Wänden hin und her).

Stetigkeit der Wellenfunktion erfordert jetzt $A = \left\{ \begin{array}{l} \cos(\kappa d/2) \\ \sin(\kappa d/2) \end{array} \right\} e^{\kappa d/2}$,

und Stetigkeit der Ableitung $A = \kappa \left\{ \begin{array}{l} \sin(\kappa d/2) \\ -\cos(\kappa d/2) \end{array} \right\} e^{\kappa d/2} / k$.

Beides muß gleichzeitig erfüllt sein. Also gleichsetzen, alles mit κ auf die eine Seite und mit k auf die andere:

$$\kappa \left\{ \begin{array}{l} \tan(\kappa d/2) \\ -\cot(\kappa d/2) \end{array} \right\} = k.$$

Multiplikation mit $d/2$ und beachten der Definition für k ergibt

$$\text{für den Energieparameter } \xi = \frac{\sqrt{2mE} d}{2\hbar}$$

$$\text{die Eigenwertgleichungen } \boxed{\sqrt{\xi_0^2 - \xi^2} = \begin{array}{ll} \xi \tan(\xi) & \text{symm.} \\ -\xi \cot(\xi) & \text{antisymm.} \end{array}} \quad (8.2)$$

$$\text{mit dem Topftiefenparameter } \xi_0 = \frac{\sqrt{2mV_0} d}{2\hbar}.$$

Abb. 1 illustriert, wie die Eigenwertgleichung graphisch gelöst werden kann.

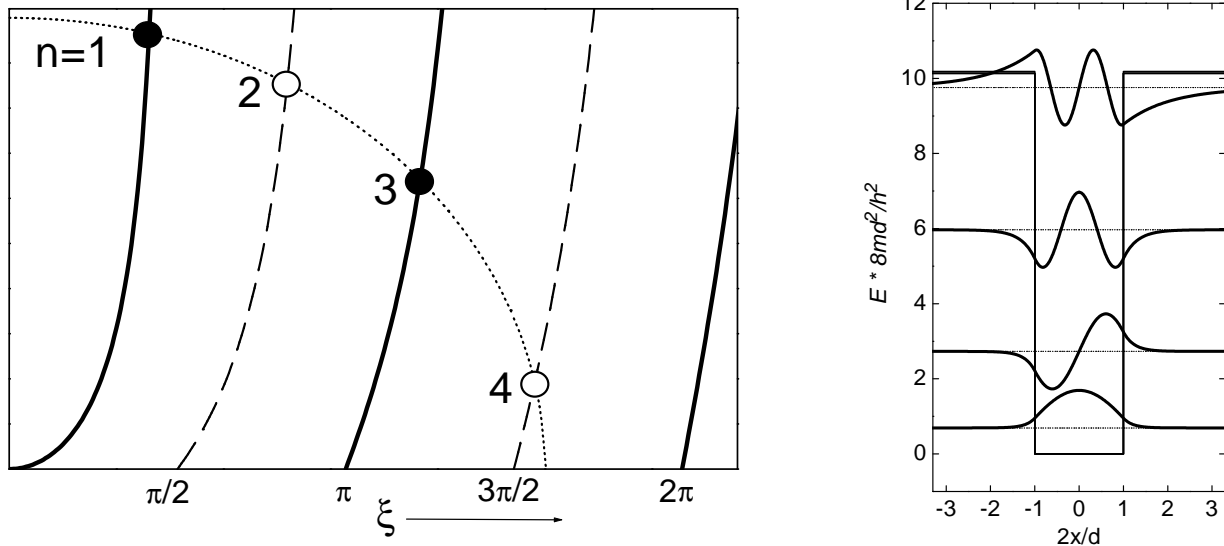
Die linke Seite der Eigenwertgleichung ist ein Kreis mit dem Radius ξ_0 .

Auf der rechten Seite liefern abwechselnd die symmetrischen und die antisymmetrischen Terme positive Beiträge, die für $\xi \rightarrow n\pi/2$ divergieren.

Abbildung 1:

Links: Graphische Lösung der Eigenwertgleichung (8.2). Fett schwarz: rechte Seite symm., gestrichelt: rechte Seite antisymm., gepunktet: linke Seite. Fette volle Punkte: Eigenwert für symmetrische Lösung, Offene Punkte: Eigenwerte für antisymmetrische Lösung.

Rechts: Wellenfunktionen (fett) zu den gefundenen Eigenwerten (dünn gepunktet). Der Potentialverlauf ist ebenfalls eingezeichnet.



Wo sich beide Kurvenscharen kreuzen, liegen die Eigenwerte (große Punkte, voll=symm, hohl=antisymm).

Bei extrem flachen Potentialtöpfen ist der Kreisradius klein und es gibt nur einen Eigenwert in diesem Energieintervall.

Mit wachsendem V_0 wächst der Kreisradius und die Anzahl der Schnittpunkte nimmt zu.

Dabei wechseln symmetrische und antisymmetrische Eigenfunktionen einander ab.

Diese Eigenfunktionen klingen nach außen hin exponentiell ab.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist also nur im Topf und in dessen Nachbarschaft wesentlich von null verschieden. Das ist die quantenmechanische Entsprechung der klassischen gebundenen Bewegung.

Im Unterschied zum klassischen Fall gibt es aber eine endliche Wahrscheinlichkeit, das Teilchen außerhalb des Topfes im klassisch verbotenen Raumgebiet zu finden. Diese ist um so größer, je höher das Energieniveau liegt.

Mit zunehmender Tiefe des Potentials nimmt die Zahl der Energieniveaus rasch zu und ihre Lage geht asymptotisch gegen den Wert $n^2 \cdot \hbar^2 / 8md^2$ (7.1), den wir für vollständiges Einsperren erhalten hatten.

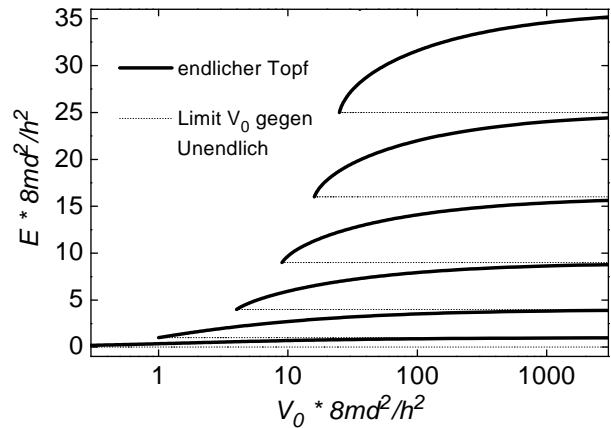
Der Modellfall vollständig eingesperter Teilchen wird also durch einen Potentialtopf mit ∞ hohen Wänden realisiert.

8.4 Energiebereich III: ($E > V_0$) – klassisch ungebundene Bewegung

In der klassischen Mechanik bewegt sich das Teilchen entweder von links nach rechts oder umgekehrt durch die Potentialgrube durch. Ohne anzuhalten, weil seine kinetische Energie nirgends null wird.

Abbildung 2:

Abhängigkeit der Energieeigenwerte von der Tiefe des Potentialtopfes. Die gestrichelten Linien zeigen die Werte, die wir für vollständig eingesperrte Elektronen erhalten haben.



Stetigkeit von Wellenfunktion und ihrer Ableitung führen hier auf die Bedingung (s. Tabelle 3)

$$\begin{cases} \cos(\kappa d/2) \\ \sin(\kappa d/2) \end{cases} = A \cos(kd/2) + B \sin(kd/2)$$

$$\kappa \begin{cases} -\sin(\kappa d/2) \\ \cos(\kappa d/2) \end{cases} = -Ak \sin(kd/2) + Bk \cos(kd/2).$$

Die Systemdeterminante dieses Systems von 2 linearen Gleichungen in den Unbekannten A und B ist gerade k . Für positive Energien ist $k > 0$ und das System läßt sich immer nach den beiden Unbekannten A und B auflösen.

Also: zu jedem $E > V_0$ gibt es immer 2 Lösungen, eine symmetrische und eine antisymmetrische.

Auf die Rechnungen soll hier verzichtet werden.

Nur noch folgende Anmerkungen:

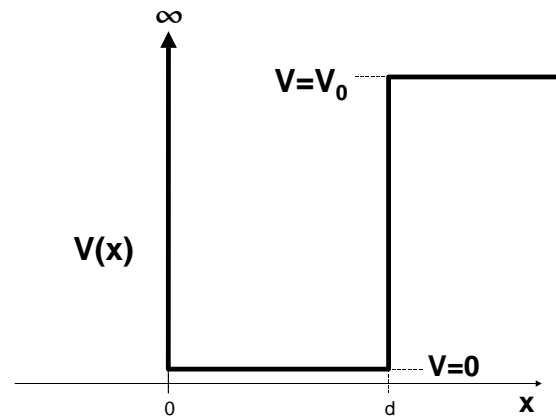
- Die beiden entarteten Lösungen kann man beliebig linearkombinieren.
- Unter anderem auch so, daß einmal eine nach rechts auslaufende Welle entsteht und zum anderen eine nach links auslaufende. Diese entsprechen den klassischen von links nach rechts bzw. umgekehrt durch den Topf laufenden Teilchen.
- Im Unterschied zur Klassik ergibt die quantenmechanische Rechnung eine endliche Wahrscheinlichkeit für die Reflexion des Teilchens am Topf.
- Auf diesen Effekt werden wir beim Tunneln genauer eingehen.

Übungsaufgabe:

Gegeben sei der asymmetrische Potentialtopf

$$V(x) = \begin{cases} \infty & (x < 0) \\ 0 & (0 < x < d) \\ V_0 > 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

1. Leiten Sie die Eigenwertgleichung für $E < V_0$ her.
2. Diskutieren Sie die graphische Lösung derselben.
3. Welche Bedingung muß V_0 erfüllen, damit n Eigenwerte mit $E_n < 0$ existieren?

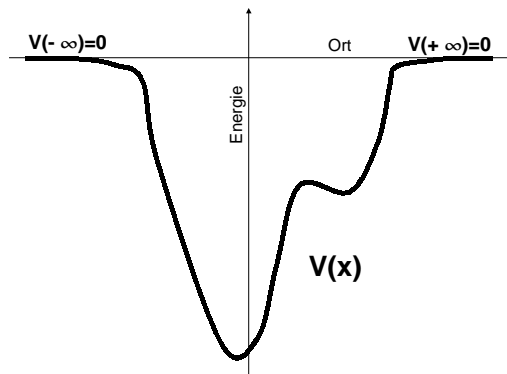


9 Beliebige Potentialmulde (qualitativ)

Wir betrachten jetzt eine endlich ausgedehnte aber beliebig geformte Potentialmulde.

Das Potential sei stetig, habe außerhalb eines endlichen Gebietes links und rechts den gleichen Wert (o.B.d.A. $V(\pm\infty) = 0$) und liege innerhalb des Gebietes unter den asymptotischen Werten.

Diskutieren wir die Lösungen $\psi(x)$ der stationären Schrödingergleichung



$$\psi''(x) = -\varepsilon(x)\psi(x) \quad \text{mit} \quad \varepsilon(x) = \frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x)). \quad (9.1)$$

9.1 Einige allgemeine Aussagen

- ψ kann als reell angenommen werden. (weil $\varepsilon(x)$ reell.)
- $\psi(x)$ ist zweifach differenzierbar. Mithin ψ und ψ' stetig.
- Für die Krümmung der Wellenfunktion gilt:
 - a) $\varepsilon > 0$: (klassisch erlaubter x -Bereich)
 - ⇒ zweite Ableitung ψ'' negativ für $\psi(x) > 0$ und positiv für $\psi(x) < 0$.
 - ⇒ Wellenfunktion krümmt sich zur Achse hin.
 - b) $\varepsilon < 0$: (klassisch verbotener x -Bereich)
 - ⇒ zweite Ableitung ψ'' negativ für $\psi(x) < 0$ und positiv für $\psi(x) > 0$.
 - ⇒ Wellenfunktion krümmt sich von der Achse weg.
 - c) $\varepsilon = 0$: (klassische Umkehrpunkte)
 - ⇒ zweite Ableitung verschwindet hier (und in den Nullstellen $\psi(x) = 0$)
 - ⇒ Die klassischen Umkehrpunkte sind Wendepunkte der Wellenfunktion.
- Zu jedem Punkt x_0 und jedem reellen Zahlenpaar (a, b) gibt es genau eine Lösung der Schrödingergleichung (9.1) mit $\psi(x_0) = a$ und $\psi'(x_0) = b$.

Begründung: Führt man die Ableitung der Wellenfunktion als eigenständige Funktion $\xi(x)$ ein, ist die Schrödingergleichung äquivalent zu den beiden Gleichungen erster Ordnung

$$\psi'(x) = \xi(x) \quad \text{und} \quad \xi'(x) = -\varepsilon(x)\psi(x). \quad (9.2)$$

Diese haben bekanntlich eine eindeutige Lösung, wenn die beiden Funktionswerte in einem beliebigen Punkt vorgegeben werden.

- Die allgemeine Lösung in den asymptotischen Bereichen ist vom Typ

$$\psi(x) = \begin{cases} A \cos(kx) + B \sin(kx) & (E > 0) \\ A + Bx & (E = 0) \\ Ae^{kx} + Be^{-kx} & (E < 0) \end{cases} \quad \text{mit } k = \left| \sqrt{2mE}/\hbar \right| \quad (9.3)$$

und jeweils beliebigen Konstanten A, B .

Schlußfolgerungen für die verschiedenen Energiebereiche:

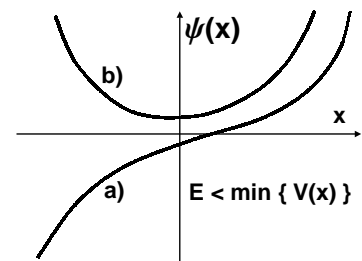
9.2 Energiebereich I: $E < V_{min}$ (klassisch verboten)

Es gilt überall $\varepsilon > 0$.

Mithin krümmt sich $\psi(x)$ überall von der x -Achse weg.

Es gibt dann nur 2 nichttriviale Lösungstypen:

1. $\psi(x)$ hat irgendwo eine Nullstelle, "krümmt" sich auf einer Seite derselben nach $-\infty$ und auf der anderen nach $+\infty$.
2. $|\psi(x)|$ hat irgendwo ein Minimum und "krümmt" sich auf beiden Seiten davon nach ∞ .



In beiden Fällen divergiert die Wellenfunktion für $x \rightarrow \pm\infty$.

Für Energien unterhalb des Potentialminimums gibt es keine physikalisch sinnvolle (überall endliche) Lösung der stationären Schrödingergleichung.

9.3 Energiebereich II: $V_{min} < E < 0$ (klassisch gebundene Bewegung)

Wir werden sehen, daß es hier nur diskrete erlaubte Energieniveaus gibt.

Wir betrachten dazu zunächst den Bereich $V(x) = 0$ links von der Potentialmulde.

Die allgemeine Lösung dort ist $Ae^{kx} + Be^{-kx}$.

Der zweite Term divergiert für $x \rightarrow -\infty$.

Eine physikalisch sinnvolle Lösung ist hier also nur Ae^{kx} .

Bis auf die unwesentliche Konstante A (Normierungskonstante) ist damit $\psi(x)$ im linken asymptotischen Bereich eindeutig fixiert.

Da Funktionswert und Ableitung in einem beliebigen Punkt reichen, um die Lösung der Schrödingergleichung eindeutig zu fixieren, ist damit $\psi(x)$ für jedes gegebene E vollständig fixiert.

Schauen wir uns an, wie sich dieses $\psi(x)$ verändert, wenn wir E von V_{min} nach 0 durchdrehen.

$E = V_{min}$:

Sei o.B.d.A. $A > 0$. Dann ist $\psi(x)$ im linken Asymptotikbereich positiv und krümmt sich mit wachsendem x exponentiell nach oben.

Rechts vom linken Asymptotikbereich bleibt der Anstieg $\xi(x) = \psi'(x)$ positiv, weil er wegen $\xi'(x) = -\varepsilon(x)\psi(x)$ und $\varepsilon(x) \leq 0$ nirgendwo abnimmt.

Damit divergiert $\psi(x)$ für $x \rightarrow \infty$.

Das Potentialminimum ist keine erlaubte Energie.

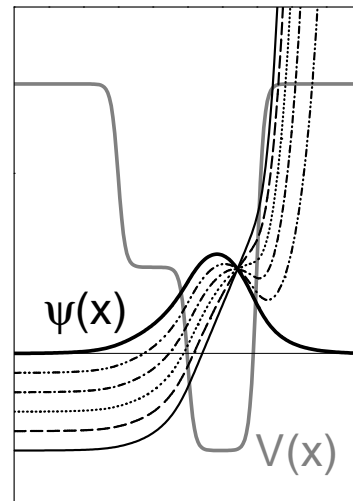
Energien dicht über dem Potentialminimum:

Mit kontinuierlich wachsendem E ändert sich $\psi(x)$ wie folgt.

Im linken Asymptotikbereich wird k kleiner und damit auch der Anstieg der Wellenfunktion.

Im Bereich des Potentialminimums entsteht ein klassisch erlaubtes Gebiet mit $E > V(x)$. Dort krümmt sich die Wellenfunktion nach unten, d.h. ihr Anstieg nimmt mit wachsendem x ab.

Für E dicht über V_{min} ist dieses Gebiet aber zu klein, damit die Ableitung an seinem rechten Rand negativ wird. Da sie rechts davon wieder anwächst, bleibt die Wellenfunktion rechts divergent. Mit weiter zunehmenden E wird das klassisch erlaubte Gebiet aber immer mächtiger. Irgendwann wird $\psi' < 0$ an seinem rechten Rand. Zunächst nur wenig, so daß $\psi(x)$ im klassisch verbotenen Gebiet rechts davon ein Minimum durchläuft und dann wieder divergiert. Bei weiter wachsendem E wird dieses Minimum immer tiefer und bei einer kritischen Energie E_0 wandelt es sich in eine Nullstelle um.



Wo entsteht diese Nullstelle?

Bei $x \rightarrow \infty$. Sie kann nicht plötzlich im Endlichen auftauchen, weil sich $\psi(x)$ kontinuierlich mit E ändern muß.

Genau bei $E = E_0$ bleibt die zugehörige Wellenfunktion $\psi_0(x)$ nicht nur im linken Asymptotikbereich endlich, sondern auch im rechten. Dies ist der tiefste erlaubte Energiewert bzw. Eigenwert der Energie. Die Wellenfunktion hat hier keine Nullstellen außer asymptotisch für $x \rightarrow \pm\infty$.

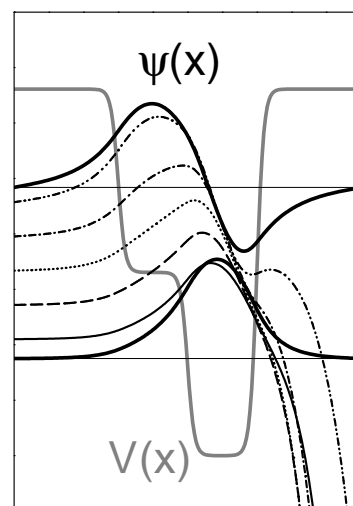
Energien über dem tiefsten Eigenwert

Lassen wir E weiter steigen, so nimmt die Krümmung weg von der Achse in den verbotenen Gebieten weiter ab und die Krümmung hin zur Achse in den erlaubten Gebieten zu. Außerdem wächst i.allg. das erlaubte Gebiet. Dadurch rutscht die Nullstelle von $+\infty$ in Richtung kleinerer x -Werte. Jenseits der Nullstelle ist ψ negativ und krümmt sich von der Achse weg – es divergiert nach $-\infty$ für $x \rightarrow \infty$.

Fazit: Die Energien dicht über dem tiefsten Eigenwert sind wieder verboten. Der tiefste Eigenwert ist isoliert.

Mit zunehmendem E gelangt die Nullstelle in den klassisch erlaubten Bereich, ψ beginnt sich dort wieder zunehmend zur Achse hinzukrümmen, bis wieder ein kritisches $E = E_1$ erreicht ist, wo die Divergenz für $x \rightarrow \infty$ verschwindet.

E_1 ist der zweite Energieeigenwert. Die zugehörige Wellenfunktion hat eine Nullstelle im Endlichen und zwar im klassisch erlaubten Gebiet.



Auch dieser Eigenwert ist isoliert, weil beliebig dicht darüber die Nullstelle aus dem Unendlichen in Richtung endlicher x rutscht und der asymptotische Schwanz der Lösungsfunktion wieder nach $+\infty$ divergiert, was nicht als physikalisch sinnvolle Wellenfunktion verwendbar ist.

Es ist offensichtlich, was mit ständig weiter wachsendem E passiert. Die Lösungsfunktion $\psi(x)$ hat

rechts in der Regel einen divergierenden Schwanz, der abwechselnd nach oben und unten "peitscht". Nur bei den Eigenwerten E_n der Energie verschwindet diese Divergenz und die Lösungsfunktion wird zu einer physikalisch sinnvollen Wellenfunktion $\psi_n(x)$. Die Nummer der Wellenfunktion ist gerade gleich der Zahl ihrer Nullstellen (Knoten) im endlichen (Knotensatz).

9.4 Energiebereich III: $E > 0$ (klass. ungebundene Bewegung)

Das geht natürlich nur so weiter, bis $E = 0$ erreicht ist.

Oberhalb ändert sich das Verhalten der Wellenfunktionen.

Wegen $\varepsilon(x) > 0$ krümmt sich die Wellenfunktion überall zur x -Achse hin. Sie bleibt deshalb für beliebiges E durchweg endlich, hat dafür aber unendlich viele Nullstellen. Dies sieht man auch explizit an den asymptotischen periodischen Funktionen (9.3).

In der Linksasymptotik treten 2 unabhängige Funktionen $\cos(kx)$ und $\sin(kx)$ auf. Zu diesen gehören natürlich 2 verschiedene Eigenfunktionen. Jede Lösung zum gegebenen $E > 0$ läßt sich aus diesen linear kombinieren (mit den gleichen Konstanten A und B , wie asymptotisch). Es gibt zu jeder Energie $E > 0$ also genau 2 linear unabhängige Wellenfunktion. Die Eigenwerte sind hier also nicht mehr durch verbotene Lücken voneinander isoliert, sondern bilden ein kontinuierliches Spektrum. Sie sind alle 2-fach entartet.

9.5 Zusammenfassung

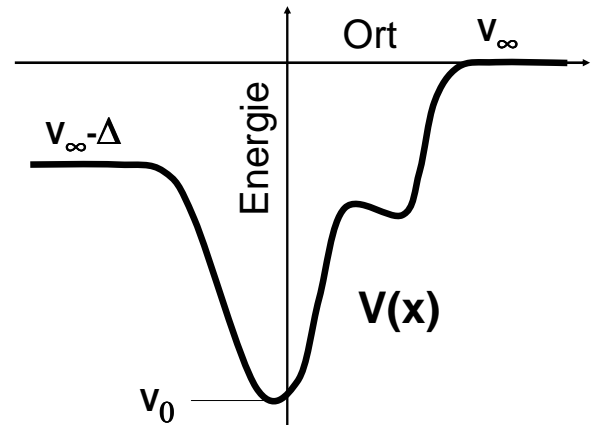
Der klassisch verbotene Energiebereich unter dem Minimum des Potentials ist auch quantenmechanisch verboten.

Im Energiebereich zwischen Potentialminimum und den asymptotischen Potentialwerten, in dem klassisch gebundene Bewegung auftritt, gibt es quantenmechanisch nur ein **diskretes Energiespektrum**, d.h. endlich viele isolierte Energien $E_0 < E_1 < E_2 \dots$. Die zugehörigen Wellenfunktionen $\psi_n(x)$ [$n = 0, 1, 2, \dots$] haben jeweils n Knoten zwischen den klassischen Umkehrpunkten und klingen nach außen hin exponentiell ab.

Im Energiebereich oberhalb der asymptotischen Potentialwerte, in dem sich das klassische Teilchen entweder von links nach rechts oder von rechts nach links unbegrenzt durch die Potentialmulde hindurch bewegt, gibt es quantenmechanisch ein **kontinuierliches Energiespektrum**. Zu jeder Energie gibt es zwei verschiedene Basis-Wellenfunktionen, deren Linearkombinationen die Menge aller möglichen Wellenfunktionen zur gegebenen Energie bilden.

Übungsaufgabe 05 zum 14.11.06

Diskutieren Sie das quantenmechanische Energiespektrum und die dazugehörigen Wellenfunktionen einer asymmetrischen Potentialmulde $V(x)$. Es gelte $V_0 \leq V(x) \leq V_\infty$ und es gebe ein $h > 0$ sowie ein $\Delta > 0$, so dass $V(x) = V_\infty$ für $x > h$ und $V(x) = V_\infty - \Delta$ für $x < -h$.



10 Linearer harmonischer Oszillator

Das Basismodell für Schwingungen um eine Ruhelage $x = 0$ ist eine lineare rücktreibende Kraft, also ein quadratisches Potential

$$V(x) = \frac{m\omega^2}{2}x^2 \quad \text{mit der klassischen Oszillatorfrequenz } \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (10.1)$$

Die entsprechende stationäre Schrödingergleichung ist

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2 \right\} \psi(x) = E\psi(x). \quad (10.2)$$

Übergang zu Normalform:¹⁵

Setzen $x = l_0\xi$ mit Längeneinheit l_0 , $\psi(x) = f(\xi)$, multiplizieren mit $(-2ml_0^2/\hbar^2)$ und wählen l_0 so, daß der Koeffizient vor ξ^2 auch gerade 1 wird. Das gibt

$$\left\{ \frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2 + w \right\} f(\xi) \quad \text{mit } l_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad \text{und } w = \frac{2E}{\hbar\omega}. \quad (10.3)$$

Symmetrien:

- reelles Potential \Rightarrow reelle $f(\xi)$ reichen.
- Spiegelsymmetrie \Rightarrow symmetrische und antisymmetrische $f(\xi)$.
Es reicht $\xi \geq 0$ zu betrachten mit den Randbedingungen
 $f'(0) = 0$ (symmetrisch) bzw. $f(0) = 0$ (antisymmetrisch).

Asymptotik für $\xi \rightarrow \infty$:

Für $\xi^2 > w$ klassisch verbotenes Gebiet.

Wenn die Größe $\varepsilon(\xi) := \xi^2 - w$ konstant wäre, hätten wir asymptotisch $f(x) \sim \exp(-\sqrt{\varepsilon}x)$. Für $\xi \rightarrow \infty$ dominiert der ξ^2 -Term in ε , also bleibt $f(\xi) \propto e^{-\xi^2}$.

Probieren Ansatz: $f(\xi) = e^{-a\xi^2}$.

$$\text{Einsetzen gibt} \quad 0 = \left\{ \frac{d^2}{d\xi^2} - \xi^2 + w \right\} e^{-a\xi^2} = \{4a^2\xi^2 - 2a - \xi^2 + w\} e^{-a\xi^2}$$

Also muss $a = 1/2$ sein und $w = 1$. Aha, da haben wir doch schon einen Zustand. Natürlich muß es noch mehr Zustände geben.

Probieren erweiterten Ansatz:

$$f(\xi) = H_n(\xi)e^{-\xi^2/2} \quad \text{mit einem Polynom } n\text{-ten Grades } H_n(\xi) = \sum_{s=0,n} h_s \xi^s. \quad (10.4)$$

¹⁵Koeffizient 1 vor höchster Ableitung, andere Koeffizienten möglichst einfach

Einsetzen und sortieren nach Potenzen von ξ gibt jetzt

$$0 = \sum_{s=0, n} \{(s+1)(s+2)h_{s+2} + (w-1-2s)h_s\} \xi^s e^{-\xi^2/2}$$

Die Vorfaktoren vor jeder Potenz von ξ müssen einzeln verschwinden. Das gibt

$$h_{s+2} = \frac{2s+1-w}{(s+1)(s+2)} h_s \quad \text{bzw.} \quad h_s = \frac{2s-3-w}{(s-1)s} h_{s-2}. \quad (\text{Rekursionsformel}) \quad (10.5)$$

Alle Koeffizienten h_s für gerades s ergeben sich aus h_0 und alle für ungerades s aus h_1 . Bei symmetrischen Funktionen muß $h_1 \equiv f'(0) = 0$ gelten, also verschwinden alle ungeraden Koeffizienten. Umgekehrt verschwinden für antisymmetrische Funktionen alle geraden Koeffizienten, weil $f(0) \equiv h_0$ null ist.

Weiterhin muß $h_{n+2} = 0$ gelten, weil das Polynom nur Grad n haben soll. Das erfordert, daß der Zähler in der Rekursionsformel für $s = n$ verschwindet, also $w = 2n + 1$. Aha, es gibt also für jeden Grad n genau eine Lösung der Form (10.4).

Behauptung: Für alle anderen w divergiert $f(\xi)$ für $\xi \rightarrow \infty$.

Beweis: Die Lösungen der Schrödingergleichung können für beliebiges w natürlich auch in der Form $f(\xi) = H(\xi)e^{-\xi^2/2}$ geschrieben werden. $H(\xi)$ ist dann eine unendliche Potenzreihe, deren Koeffizienten aber auch der Rekursionsformel (10.5) genügen. Ihre Asymptotik wird durch die hohen Potenzen von ξ bestimmt, also durch das Verhalten der Koeffizienten für $s \rightarrow \infty$. Schauen wir uns die Rekursionsformel (10.5) in diesem Limit an:

$$\frac{h_s}{h_{s-2}} = \frac{2s-3-w}{(s-1)s} \rightarrow \frac{2}{s}. \quad (10.6)$$

Jede andere Reihe, deren Koeffizienten sich für $s \rightarrow \infty$ ebenso verhalten, hat das gleiche asymptotische Verhalten, wie $H(\xi)$. Dies trifft insbesondere zu auf die Funktionenreihen von

$$(a+bx)e^{\xi^2} = (a+bx) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\xi^{2k}}{k!} = \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ \frac{a}{k!} x^{2k} + \frac{b}{k!} x^{2k+1} \right\}. \quad (10.7)$$

In der Tat, der Quotient der Koeffizienten zweier aufeinanderfolgender gerader Potenzen $s = 2k$ ist $(k-1)!/k! = 1/k = 2/s$. Für den entsprechenden Quotienten zu zwei aufeinanderfolgenden ungeraden Potenzen $s = 2k+1$ ergibt sich auch $1/k = 2/(s-1)$, was für riesige s ebenfalls gegen $2/s$ geht. Die Funktion $H(\xi)$ divergiert also mindestens wie e^{ξ^2} . Folglich divergiert $f(\xi) = H(\xi)e^{-\xi^2/2}$ mindestens wie $e^{\xi^2/2}$ und ist damit keine physikalisch sinnvolle Lösung. Damit ist die Behauptung dann bewiesen.

Zusammenfassung

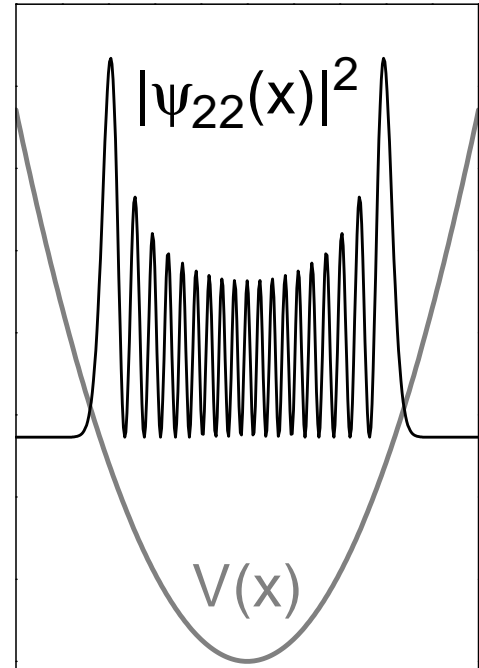
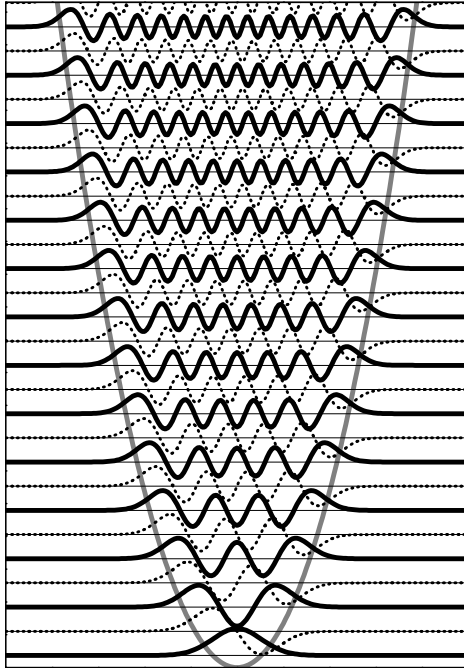
Die Energie-Eigenwerte und zugehörigen Eigenfunktionen des linearen harmonischen Oszillators sind

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad \text{und} \quad \psi_n(x) = a H_n(x/l_0) e^{-x^2/2l_0^2} \quad \text{mit} \quad l_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad (10.8)$$

wobei $H_n(\xi)$ ein Polynom des Grades n ist, dessen Koeffizienten der Rekursionsformel (10.5) genügen. Diese Polynome heißen HERMITESche Polynome.

Das Spektrum ist diskret und äquidistant, d.h., benachbarte Energiewerte haben immer den Abstand $\hbar\omega$.

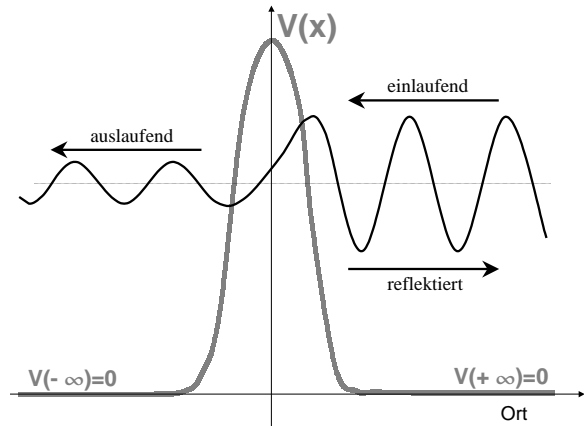
Die linken Abbildungen skizzieren die Lage der tiefsten Eigenwerte und der zugehörigen Wellenfunktionen. Rechts ist das Verhalten der Aufenthaltswahrscheinlichkeit hoher Orbitale dargestellt, die in der Mitte am kleinsten und an den klassischen Umkehrpunkten besonders groß ist, wo sich auch klassische Teilchen besonders lange aufhalten.



11 Tunneln durch einen Potentialwall

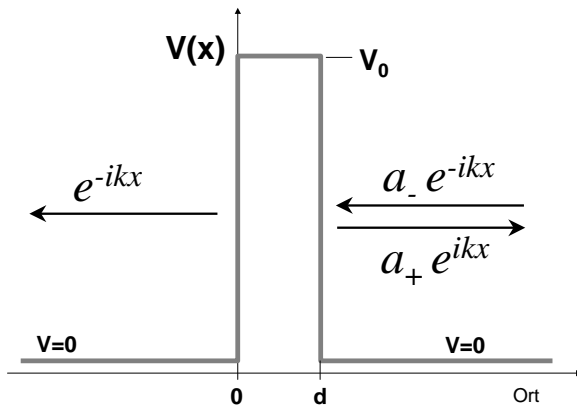
Tunneln hat sich als Schlagwort für einen fundamentalen quantenmechanischen Effekt eingebürgert.

Es wird eine Situation betrachtet, bei der ein Teilchen auf einen Potentialwall endlicher Höhe und Dicke zufliegt. Klassisch wird das Teilchen immer reflektiert, wenn seine Energie kleiner ist, als das Potentialmaximum und andernfalls immer durchgelassen. Quantenmechanisch fällt die Wellenfunktion jenseits des klassischen Umkehrpunktes mehr oder weniger steil ab, bleibt im Bereich des Walles und auch jenseits desselben aber überall endlich. Das bedeutet, es gibt eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Teilchen den Wall durchdringt, auch wenn seine Energie kleiner ist als das Potentialmaximum.



Weil ein klassisches Teilchen den Wall nur durchdringen kann, wenn da ein Tunnel ist, nennt man dies den Tunneleffekt – obwohl das quantenmechanische Objekt gar keinen Tunnel braucht.

11.1 Rechteckmodell für einen Potentialwall



Für die quantitative Berechnung der Tunnelwahrscheinlichkeit betrachten wir das Modellpotential

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{für } 0 < x < d \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (11.1)$$

Wir führen die Dicke d des Potentialwalls als Längeneinheit ein und das zugehörige

$$E_d = \frac{\hbar^2}{2md^2} \text{ als Energieeinheit.} \quad (11.2)$$

Dann lautet die dimensionslose Normalform der stationären Schrödingergleichung

$$\psi''(x) = \begin{cases} +q^2\psi(x) & \text{für } 0 < x < 1 \\ -k^2\psi(x) & \text{sonst} \end{cases} \quad \text{mit } k^2 = \frac{E}{E_d}, \quad q^2 = v - k^2, \quad v = \frac{V_0}{E_d}. \quad (11.3)$$

Die allgemeinen Lösungen in jedem Teilgebiet sind Linearkombinationen von $e^{\pm ikx}$ außerhalb des Potentialwalles und $e^{\pm qx}$ innen. O.B.d.A fordern wir, daß links vom Wall nur eine auslaufende Welle e^{-ikx} existiert:

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{-ikx} & \text{für } x < 0 \\ A_+ e^{qx} + A_- e^{-qx} & \text{für } 0 < x < 1 \\ a_+ e^{ik(x-1)} + a_- e^{-ik(x-1)} & \text{für } 1 < x \end{cases} \quad (11.4)$$

Das entspricht der Situation, daß ein Teilchenstrom von rechts auf den Potentialwall fällt, der von diesem teilweise reflektiert wird und teilweise durchgelassen. Die Koeffizienten müssen wie beim endlichen Potentialtopf so gewählt werden, daß die Wellenfunktion und ihre Ableitung an den Sprungstellen des Potentials stetig sind. Die Rechnung gibt

$$a_- = \cosh(q) + i \frac{q^2 - k^2}{2kq} \sinh(q) \quad \text{und} \quad a_+ = -i \frac{v^2}{2kq} \sinh(q). \quad (11.5)$$

Beweis:

$$x = 0: \quad 1 = A_+ + A_- \quad \text{und} \quad -ik = q(A_+ - A_-) \quad \implies \quad A_{\pm} = (1 \mp ik/q)/2.$$

$$\begin{aligned} x = 1: \quad & A_+ e^q + A_- e^{-q} = a_+ + a_- \quad \text{und} \quad q(A_+ e^q - A_- e^{-q}) = ik(a_+ - a_-) \\ \implies & 2a_{\pm} = A_+ e^q (1 \mp iq/k) + A_- e^{-q} (1 \pm iq/k) \\ \implies & 4a_{\pm} = (1 - ik/q) e^q (1 \mp iq/k) + (1 + ik/q) e^{-q} (1 \pm iq/k) \\ \implies & 4a_{\pm} = e^q (1 \mp 1 - ik/q \mp iq/k) + e^{-q} (1 \mp 1 + ik/q \pm iq/k) \\ \implies & 4a_- = e^q (2 + i(q^2 - k^2)/kq) + e^{-q} (2 - i(q^2 - k^2)/kq) \quad \text{und} \quad 4a_+ = -i(e^q - e^{-q})v/kq \\ \implies & (11.5) \end{aligned}$$

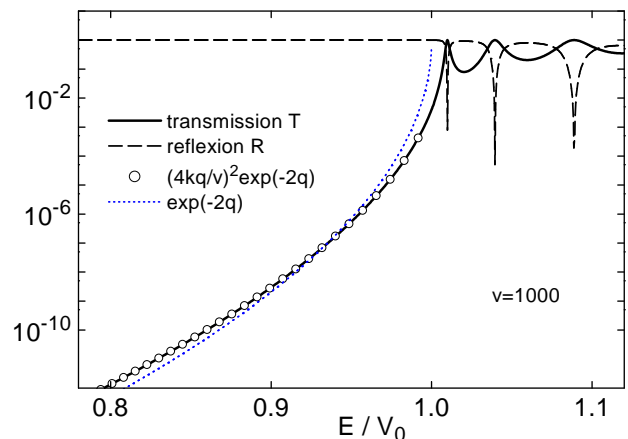
Die Durchdringungs- bzw. Transmissionswahrscheinlichkeit T des Potentialwalls ist das Verhältnis zwischen den Intensitäten der auslaufenden Welle (hier links, Intensität 1) und der einlaufenden Welle (hier rechts, Intensität $|a_-|^2$).

$$T = \frac{1}{|a_-|^2} = \frac{1}{\cosh^2(q) + (q^2 - k^2)^2 \sinh^2(q)/(2kq)^2} = \frac{1}{1 + v^2 \sinh^2(q)/(2kq)^2}. \quad (11.6)$$

In vielen praktisch relevanten Fällen sind die Potentialwälle ziemlich undurchlässig und es gilt $q \gg 1$. Dafür bleibt die einfachere Näherungsformel

$$T \approx \left(\frac{4kq}{v} \exp(-q) \right)^2 = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} \exp \left[-2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} |V_0 - E|} \right] \quad \text{falls } V_0 - E \gg \frac{\hbar^2}{2md^2} \quad (11.7)$$

In der nebenstehenden Abbildung ist die Transmissionswahrscheinlichkeit T als Funktion der Energie für den Fall $V_0 = 1000E_d$ dargestellt (dick durchgezogen). Unterhalb von $E = V_0$ fällt T exponentiell ab. Für positives $E - V_0$ strebt T sehr rasch gegen 1. Diese Annäherung ist allerdings nicht monoton, sondern oszillatorisch, wie der ebenfalls dargestellte Reflexionskoeffizient $R = 1 - T$ (gestrichelt) zeigt. Die Näherungsformel für T ist für $E < V_0$ als offene Kreise eingezeichnet. Sie ist im Bereich des exponentiellen Abfalls offensichtlich eine ausgezeichnete Approximation.



Oft wird für die Abschätzung der Tunnelwahrscheinlichkeit durch beliebig geformte Potentiale die

¹⁶Bei flacheren und / oder dünneren Potentialwällen, wenn V_0 von der Größenordnung E_d ist oder kleiner, kann q aber nicht mehr größer als 1 werden und die Näherungsformel wird schlecht.

noch einfachere Approximation

$$T(E) \sim \exp(-2q(E)) \quad \text{mit dem Integral} \quad q(E) = \int_{x_-}^{x_+} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)} dx. \quad (11.8)$$

Die Integration läuft hier zwischen den beiden klassischen Umkehrpunkten x_{\pm} . Die Herleitung dieser Formel kann z.B. im Lehrbuch von Landau und Lifschitz, Band III, §50 gefunden werden. Für den eckigen Potentialwall ergibt sie die dünne gepunktete Kurve in der Abbildung.

Anwendungen: α -Zerfall v. Atomkernen, Josephson-Effekt, Tunneldiode, scanning-tunneling microscope. Details siehe http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_tunneling.

Übungsaufgabe

1. Gegeben sei die Potentialstufe

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x \leq 0 \\ V_0 & \text{für } x > 0. \end{cases}$$

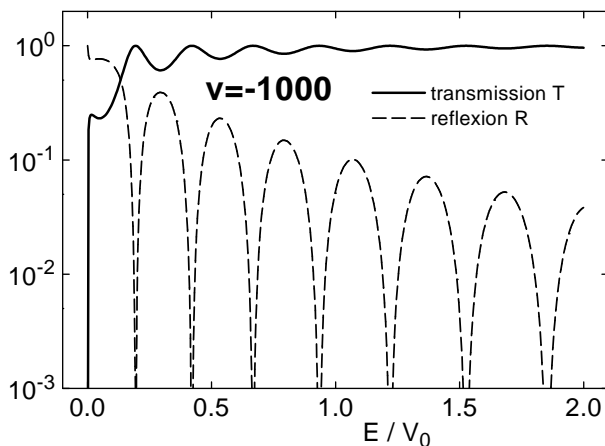
Berechne die quantenmechanischen Reflexionskoeffizienten $R_+(E)$ und $R_-(E)$ für von links bzw. rechts einfallende Teilchen als Funktion der Energie E . Skizziere das Ergebnis und diskutiere es im Vergleich mit klassischen Teilchen.

2. Kurzvortrag zu Rolle des Tunnelns

- bei α -Zerfall v. Atomkernen
- im scanning-tunneling microscope.

Ergänzung zum endlichen Potentialtopf:

Die Formel (11.6) gilt auch für negative V_0 , d.h. für Potentialtöpfe. In diesem Fall wird q imaginär und es gilt $\sinh(q)/q = \sin(|q|)/|q|$. Immer wenn der Sinus verschwindet, wird T eins bzw. die Reflektivität null.



Das ist der Fall bei $|q| = n\pi$ (n ganz). Die entsprechenden Energien sind

$$E_n = V_0 + n^2 \frac{\hbar^2}{8md^2}. \quad (E_n > 0) \quad (11.9)$$

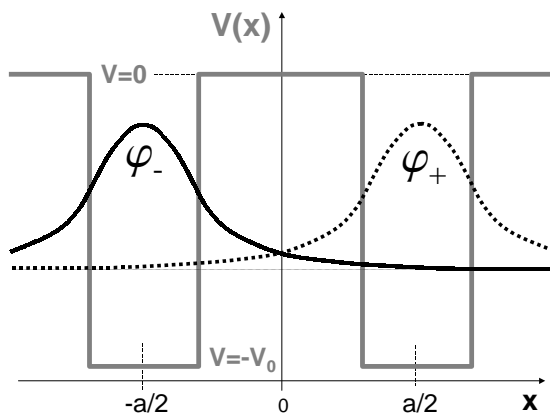
Das sind gerade die Energieniveaus eines Topfes mit unendlich hohen Wänden, dessen Grund bei V_0 liegt. Das ist wellentechnisch klar: die Dicke ist dann gerade eine halbe Wellenlänge und die an der einen Seite des Walls reflektierte Welle löscht die an der anderen Seite reflektierte Welle gerade aus. Die Abbildung skizziert das für den Fall $v = -1000$.

12 Das Topf-Molekül

12.1 Motivation

In Kapitel 8 haben wir den einfachen Quantentopf behandelt. Der hat einen diskreten und einen kontinuierlichen Teil des Spektrums. Die Zustände des diskreten Teils sind gebunden, die des kontinuierlichen Teils entsprechen der ungebundenen Bewegung bei großen Energien. Mit diesen Eigenschaften kann der endliche Potentialtopf als einfaches Modell für Elektronenzustände in Atomen angesehen werden.

Atome können sich bekanntlich zu Molekülen verbinden. Stabile Moleküle haben dabei eine um die Bindungsenergie kleinere Energie, als die Summe der Energien der isolierten Atome, aus denen sie bestehen. Zu dieser molekularen Bindungsenergie tragen verschiedene Effekte bei. Einer davon ist, daß jedes Elektron nicht nur von seinem eigenen Atomkern angezogen wird, sondern von den Kernen aller Atome im Molekül. Weitere Effekte resultieren aus der Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Mit Wechselwirkungseffekten werden wir uns später befassen.



Jetzt wollen wir die Frage untersuchen, wie sich Elektronenzustände verhalten, die unter dem Einfluß zweier Anziehungs-Zentren stehen, wie z.B. im ionisierten Wasserstoffmolekül H_2^+ . Als eindimensionales Modell dient das Potential

$$V(x) = v(x - \frac{a}{2}) + v(x + \frac{a}{2}). \quad (12.1)$$

Hier bezeichnet $v(x)$ das Potential eines einzelnen bei $x = 0$ zentrierten Topfes. Wir betrachten also zwei identische Töpfe, deren Zentren den Abstand a voneinander haben. Ein solches Potentialtopf-Paar ist nebenstehend skizziert.

Wie hängen die stationären Zustände und die zugehörigen Energien vom Abstand a der Töpfe ab?

12.2 Der Limit entkoppelter Töpfe ($a \rightarrow \infty$)

Intuitiv ist klar, daß die beiden "Töpfe" bei hinreichend großen Abständen entkoppelt sind. Das Elektron kann entweder in dem einen Topf sitzen oder in dem anderen. Die zugehörigen Wellenfunktionen sind¹⁷

$$\varphi_{\pm}(x) = \varphi(x \mp \frac{a}{2}), \quad (12.2)$$

wenn $\varphi(x)$ die Schrödingergleichung eines einzelnen Topfes im Zentrum löst:

$$\left[\hat{T} + v(x) \right] \varphi(x) = e \varphi(x) \quad \text{mit dem Operator der kinetischen Energie } \hat{T} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}. \quad (12.3)$$

¹⁷Größen des einzelnen Potentialtopfes werden mit kleinen Buchstaben bezeichnet, jene des Moleküls mit großen. Dadurch ist e hier nicht die Elementarladung, sondern ein Energieniveau des einzelnen Potentialtopfes.

Zu beiden Möglichkeiten gehört die gleiche Energie $E = e$, die das Elektron in einem Einzeltopf hat. Die stationären Bindungs-Zustände zweier hinreichend weit voneinander entfernten Töpfe sind also 2-fach entartet.

Entartete Zustände kann man beliebig linear kombinieren. Wichtig sind die Linearkombinationen

$$\psi_{\pm}(x) = \varphi_{+}(x) \pm \varphi_{-}(x), \quad (12.4)$$

die symmetrisch bzw. antisymmetrisch bezüglich der Mitte zwischen den Töpfen sind. Sie verhalten sich also so, wie wir das von ordentlichen Eigenzuständen eines entsprechend spiegelsymmetrischen Potentials ganz allgemein erwarten. Ihre Energie ist nach wie vor e (im Limit $a \rightarrow \infty$). Im folgenden werden wir uns auf den Fall beschränken, daß $\varphi(x)$ der Grundzustand des einzelnen Topfes ist.

12.3 Schwache Kopplung

Nun gehört das Potentialtopf-Paar (12.1) andererseits zur Klasse der allgemeinen Potentialmulden, die wir in Kapitel 9 betrachtet haben – jedenfalls solange a beliebig groß aber endlich ist. Für diese Mulden haben wir gezeigt, daß die Energien im diskreten Spektrum nicht entartet sind und von unten nach oben immer einen Knoten mehr haben. In symmetrischen Potentialen wie unserem Topf-Paar ergibt das immer abwechselnd einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Zustand. Der tiefste Zustand ist knotenlos und damit symmetrisch. Wir können also erwarten, daß die Entartung der beiden Zustände (12.4) bei endlichen Abständen derart aufgehoben wird, daß der symmetrische etwas unter dem antisymmetrischen liegt.

Behauptung:

Die Größe der Aufspaltung kann bei schwacher Kopplung (Abstand groß gegen die Ausdehnung von $\varphi(x)$) wie folgt abgeschätzt werden (Beweis folgt später):

$$E_{\pm} \approx e \mp u \quad \text{mit} \quad u = V_0 e^{-\kappa a} \quad \left| \quad V_0 - \text{Topftiefe}, \kappa = \sqrt{2m|e|}/\hbar. \quad (12.5)$$

Diskussion

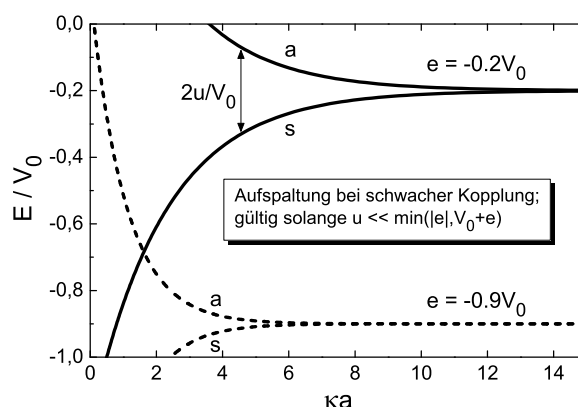
symm. Zustand wird um u energetisch abgesenkt
antisymmetrischer Zustand um u angehoben.

Man nennt deshalb den symmetrischen Zustand bindend (Energieabsenkung = positive Bindungsenergie) und den antisymmetrischen antibindend.

Die Bindungsenergie $E_b = u$ ist proportional zur Tiefe des Einzeltopfes und wird mit zunehmendem Abstand exponentiell kleiner.

Beweis von (12.5)

Multipliziere die Schrödingergleichung $\hat{H}\psi = E\psi$ von links mit ψ ,
integriere über den Ort und dividiere durch das Integral von ψ^2 .



Das gibt zunächst $E = \langle \psi | \hat{H} \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$.

Setze hier ψ_{\pm} entsprechend (12.4) ein: $E_{\pm} \approx \frac{\langle \psi_{\pm} | \hat{H} \psi_{\pm} \rangle}{\langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle}$

berechne die einzelnen Terme, nutze dabei die Abkürzung $v_{\pm}(x) = v(x \mp a/2)$,

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi_{\pm} &= \hat{H}[\varphi_{+}(x) \pm \varphi_{-}(x)] = \hat{H}\varphi_{+} \pm \hat{H}\varphi_{-} = (e + v_{-})\varphi_{+} \pm (e + v_{+})\varphi_{-} \\ &= e\psi_{\pm} + [v_{-}\varphi_{+} \pm v_{+}\varphi_{-}] \\ \langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle &= \langle \varphi_{+} | \varphi_{+} \rangle \pm \langle \varphi_{+} | \varphi_{-} \rangle \pm \langle \varphi_{-} | \varphi_{+} \rangle + \langle \varphi_{-} | \varphi_{-} \rangle \\ &= 2(1 \pm S) \quad \text{mit } S = \langle \varphi_{+} | \varphi_{-} \rangle. \text{ Also} \\ \frac{\langle \psi_{\pm} | \hat{H} \psi_{\pm} \rangle}{\langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle} &= \frac{\langle \psi_{\pm} | e \psi_{\pm} \rangle}{\langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle} + \frac{\langle \psi_{\pm} | v_{-}\varphi_{+} \pm v_{+}\varphi_{-} \rangle}{\langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle} \\ &= e + \frac{\langle \varphi_{+} \pm \varphi_{-} | v_{-}\varphi_{+} \pm v_{+}\varphi_{-} \rangle}{2(1 \pm S)} = e + \frac{\langle \varphi_{+} | v_{-}\varphi_{+} \rangle \pm \langle \varphi_{+} | v_{+}\varphi_{-} \rangle}{1 \pm S}. \end{aligned}$$

Abstand groß

\Rightarrow Wellenfunktion $\varphi \sim e^{-\kappa a}$ im Bereich des jeweils anderen Topfes mit $\kappa = \sqrt{2m|e|}/\hbar$.

$\Rightarrow \varphi_{\pm} v_{\mp} \sim -V_0 e^{-\kappa a}$

Damit bleibt

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{+} | v_{-}\varphi_{+} \rangle &= \int \varphi^2(x+a)v(x)dx \sim -V_0 e^{-2\kappa a}, \\ \langle \varphi_{+} | v_{+}\varphi_{-} \rangle &= \int \varphi(x+a)\varphi(x)v(x)dx \sim -V_0 e^{-\kappa a}. \end{aligned}$$

Bei großen κa ist der erste Term vernachlässigbar gegenüber dem zweiten.

Außerdem ist das Überlappintegral S klein gegen 1, so daß endgültig bleibt

$$E_{\pm} = e \mp u \quad \text{mit} \quad u = - \int \varphi(x+a)\varphi(x)v(x)dx \sim V_0 e^{-\kappa a}. \quad (12.6)$$

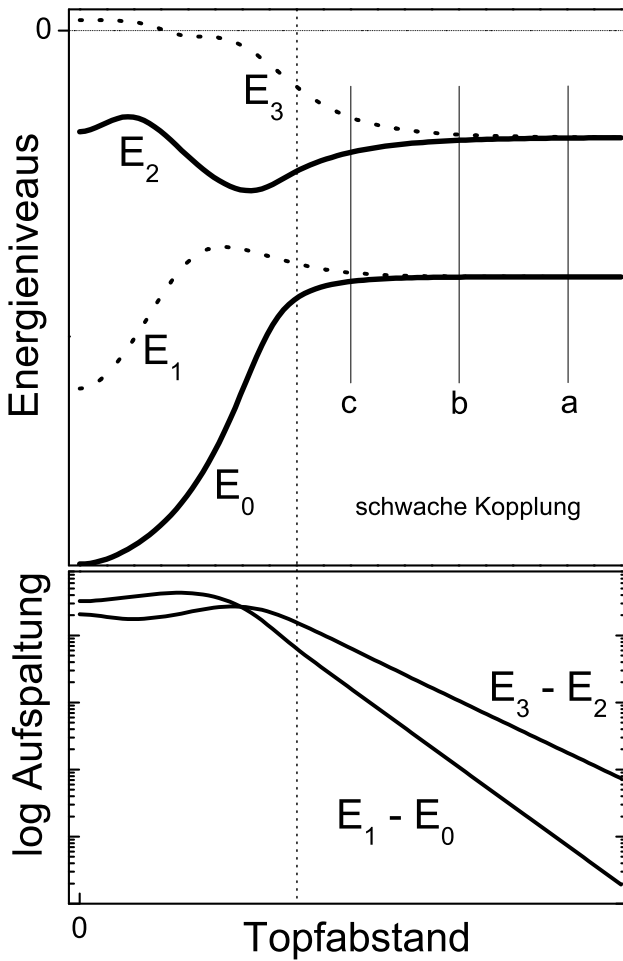
Der Proportionalitätsfaktor ist von der Ordnung 1 und kann nach den vielen Näherungen auch noch weggelassen werden. Das gibt (12.5), q.e.d.

Übungsaufgabe:

Ein Quantenteilchen der Masse m befinde sich in einem Potential aus zwei Potentialtöpfen mit grossem Abstand a . Eine Messung zur Zeit $t = 0$ ergibt, dass es sich in einem der beiden Töpfe befindet. Bestimme im Modell schwacher Kopplung die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zu einer Zeit $t > 0$ in dem anderen Topf zu finden. Diskutiere den Einfluss der Modellparameter auf das Zeitverhalten.

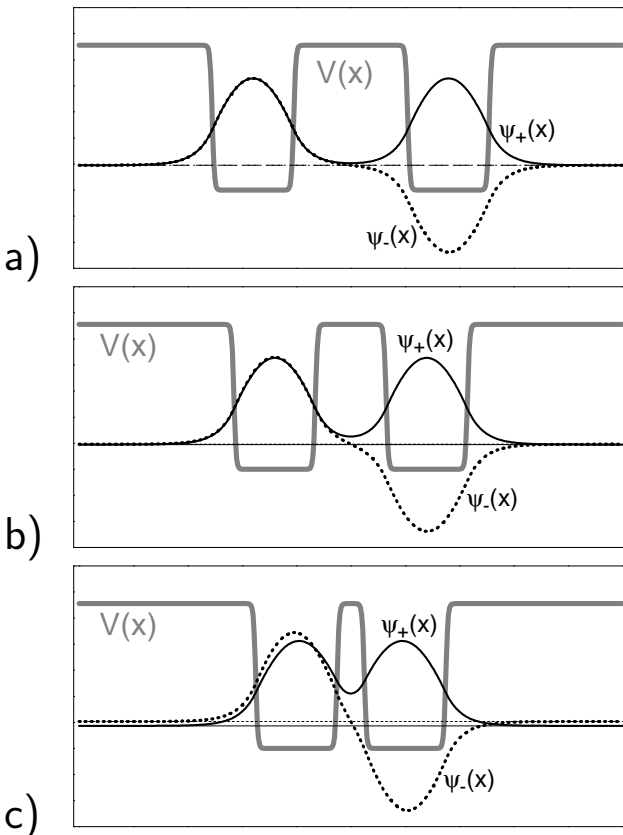
Der Einzeltopf der Tiefe V_0 habe nur einen gebundenen Zustand mit Energie e und Wellenfunktion φ . Die Energien $E_{\pm} = e \mp V_0 \exp(-\kappa a)$ des symmetrischen und des antisymmetrischen Molekülzustands seien ebenfalls bekannt.

12.4 Beliebige Kopplung (numerische Ergebnisse)



Die obere Abbildung zeigt die tiefsten 4 Energieniveaus eines Doppeltopfes. Bei großen Abständen fallen jeweils 2 Niveaus praktisch zusammen und entsprechen den Niveaus der isolierten Töpfe. In diesem Bereich fällt die Aufspaltung zwischen den jeweils fast entarteten Niveaus exponentiell mit dem Abstand (untere Teilabbildung). Dies bestätigt die im Abschnitt "Schwache Kopplung" erzielten Näherungsergebnisse.

Bei kleinen Topfabständen beginnen sich die Einzelpotentiale zu überlappen (s.u.) und das exponentielle Gesetz gilt nicht. Die linke Grenze entspricht jeweils dem Topfabstand 0, dann hat man es mit den Niveaus eines einzelnen Topfes doppelter Tiefe zu tun.



Die unteren 3 Abbildungen zeigen die Wellenfunktionen der beiden tiefsten Niveaus für verschiedene Abstände.

Beim größten Abstand sind die Töpfe praktisch entkoppelt. Die Wellenfunktion entspricht in guter Näherung der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Superposition von Einzeltopf-Wellenfunktionen. Innerhalb der Töpfe unterscheiden sich beide Wellenfunktionen fast nicht (bis auf das Vorzeichen im 2. Topf).

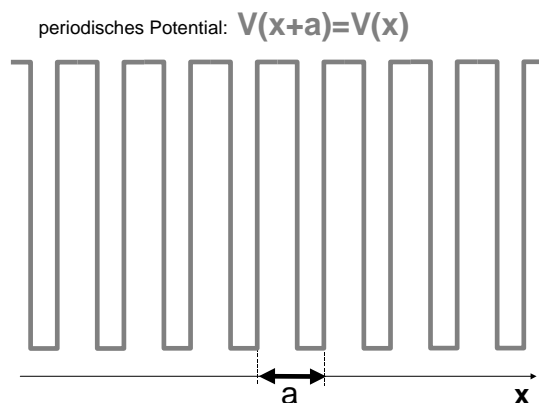
13 Periodische Potentiale: Energiebänder in Festkörpern

13.1 Motivation

Feste Körper haben bekanntlich oft eine kristalline Struktur. In diesem Falle sind die Atome bzw. Ionen, aus denen der Festkörper besteht, völlig regelmäßig in Form eines dreidimensionalen Gitters angeordnet. Die Elektronen befinden sich dann in einem entsprechenden gitterperiodischen Potential. Allein diese Symmetrie-Eigenschaft des Potentials reicht aus, um die bekannte Energieband-Struktur der Elektronenzustände zu begründen.

Wir beschränken uns auf ein

1D-Modell: Das Potential $V(x)$ sei periodisch: $V(x+a) = V(x)$ ($a =$ Gitterperiode). (13.1)



Mögliche Realisierung:
periodische Anordnung von Potentialtöpfen $v(x)$

$$V(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} v(x - ma) \quad (13.2)$$

Wie sieht das Spektrum der Eigenwerte aus und welche Struktur haben die Wellenfunktionen ?

13.2 Bloch-Theorem

Behauptung: Für die Eigenfunktionen eines periodischen Potentials (13.1) gilt

$$\psi(x) = e^{ikx} u(x) \quad \text{wobei} \quad -\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a} \quad \text{und} \quad u(x+a) = u(x). \quad \text{Bloch-Theorem} \quad (13.3)$$

genauer: sie sind von diesem Typ oder Linearkombinationen davon

Anmerkung für Mathematiker: das ist ein Spezialfall des allgemeineren Floquet-Theorems.

Interpretation: Die Wellenfunktion ist eine harmonische Welle mit der Wellenzahl k , die aber periodisch moduliert ist.

Beweis:

Wenn das Potential periodisch ist, dann auch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit: $|\psi(x+a)|^2 = |\psi(x)|^2$. Also wird die Wellenfunktion höchstens mit einem Phasenfaktor multipliziert: $\psi(x+a) = e^{i\varphi} \psi(x)$. Wir können uns auf das Intervall $-\pi \leq \varphi \leq \pi$ beschränken (weil: $e^{i\varphi}$ ist 2π -periodisch). O.B.d.A. setzen wir $\varphi = ka$, wobei k beliebig reell aus dem Intervall $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$. Offensichtlich

das sollte neu formuliert werden. Wir suchen solche Zustände, die sich bei Translation um a nicht ändern, d.h. höchstens mit einem konstanten Phasenfaktor multiplizieren....

Eventuell wirklich das Kapitel über gleiche Eigenfunktionen verträglicher Operatorensysteme und Symmetrie eher bringen.

ist nun die Funktion $u(x) := e^{-ikx}\psi(x)$ periodisch:

$$u(x+a) = e^{-ik(x+a)}\psi(x+a) = e^{-ik(x+a)}e^{ika}\psi(x) = e^{-ikx}\psi(x) = u(x). \quad \text{q.e.d.}$$

Die periodische Funktion $u(x)$ heißt **Bloch-Faktor**.

Das Intervall $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$ für die Wellenzahl k ist die erste **Brillouin-Zone** des periodischen Potentials.

13.3 Energiebänder

Wir setzen die Bloch-Funktion (13.3) ein in die stationäre Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dx^2} + V(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad \text{bzw.} \quad \psi'' + \kappa^2(x)\psi = 0 \quad \text{mit} \quad \kappa^2 = \frac{2m[E - V(x)]}{\hbar^2}. \quad (13.4)$$

$$\begin{aligned} \text{Nebenrechnung: } (e^{ikx}u(x))'' &= (ike^{ikx}u + e^{ikx}u')' = (-k^2e^{ikx}u + 2ike^{ikx}u' + u'') \\ &= e^{ikx}(-k^2u + 2iku' + u'') : \end{aligned}$$

Damit ergibt sich

$$\boxed{u''(x) + 2iku'(x) + (\kappa^2(x) - k^2)u(x) = 0} \quad |x| \leq \frac{a}{2}, \quad \text{Randbed.:} \quad \begin{aligned} u\left(\frac{a}{2}\right) &= u\left(-\frac{a}{2}\right) \\ u'\left(\frac{a}{2}\right) &= u'\left(-\frac{a}{2}\right) \end{aligned} \quad (13.5)$$

als Gleichung für den periodischen Blochfaktor.

Sie ist nur für eine Periode des Potentials mit der gegebenen Randbedingung zu lösen.

Sie hat deshalb für ein vorgegebenes k nur ein diskretes Spektrum.

Wie üblich numeriert man die Eigenwerte und -funktionen mit einem Index ν durch: $E = E_\nu$ und $u(x) = u_\nu(x)$.

Ändert sich k , so ändern sich die Koeffizienten in der Differentialgleichung.

Die Mathematik sagt, die Eigenwerte und -funktionen sind eine stetige Funktion der Koeffizienten und damit auch von k : $E = E_\nu(k)$ und $u = u_\nu(k, x)$.

Weil k auf die erste Brillouin-Zone beschränkt ist, überstreicht $E_\nu(k)$ für jedes ν nur einen endlichen Bereich. Man nennt dies das ν -te Energieband.

Zwischen aufeinanderfolgenden Energiebändern kann eine Lücke auftreten, die sogenannte Bandlücke.

13.4 Schwach variierende Potentiale

Wenn das Potential ganz schwach variiert (extrem flache Töpfe), kann man es ruhig erst mal ganz weglassen ($V=0$).

Dann ist $\kappa = \text{const.}$ und die stationären Wellenfunktionen sind Exponentialfunktionen,

$$\psi(x) = e^{i\kappa x}. \quad \text{Hier durchläuft } \kappa \text{ alle reellen Zahlen.} \quad (13.6)$$

In diesem Falle brauchen wir die u -Gleichung (13.5) nicht mehr zu lösen, sondern finden direkt

$$u(k, x) = e^{-ikx} \psi(x) = e^{i(\kappa-k)x}. \quad \text{Man überzeugt sich leicht durch Einsetzen,} \quad (13.7)$$

dass das tatsächlich eine Lösung ist.

Es gibt zu jedem k und zu jedem κ eine Lösung.

Aber nicht jede ist periodisch ! Periodizität erfordert

$$e^{i(\kappa-k)(x+a)} = e^{i(\kappa-k)x} \Rightarrow e^{i(\kappa-k)a} = 1 \Rightarrow \kappa = k + nK \quad (K = \frac{2\pi}{a} \quad \& \quad n \text{ ganz}). \quad (13.8)$$

Aha, das ist genau der Punkt: die periodische Randbedingung führt dazu, dass für jedes k nur ein abzählbarer Satz von κ -Werten "erlaubt" ist.

Das bedeutet wegen $\kappa^2 = 2mE/\hbar^2$ einen diskreten Satz von Energien

$$E_n(k) = \frac{\hbar^2(k + nK)^2}{2m} \quad (\quad K = \frac{2\pi}{a}; \quad -\frac{K}{2} \leq k < \frac{K}{2}; \quad n \text{ ganz} \quad). \quad (13.9)$$

Die zugehörigen Wellenfunktionen sind

$$\psi_{nk}(x) = e^{ikx} u_n(k, x) \quad \text{mit dem Blochfaktor} \quad u_n(k, x) = e^{inKx}. \quad (13.10)$$

Es ist offensichtlich, dass $k + nK$ gerade alle κ -Werte durchläuft, wenn man k durch die 1. BZ ($-K/2 \leq k < K/2$) dreht und für jedes k das n alle ganzen Zahlen durchlaufen lässt;

dass die zugehörigen Wellenfunktionen mit $e^{i\kappa x}$ übereinstimmen.

Damit haben wir die Bandstruktur bestimmt für den Fall, dass das Potential $V(x)$ mit der Periode a so schwach ist, dass es in der Gleichung (13.5) für den Blochfaktor in nullter Näherung ganz vernachlässigt werden kann.

Die linke Abbildung (nächsten Seite) zeigt die Bandstruktur für genau diesen Grenzfall $V(x) \rightarrow 0$.

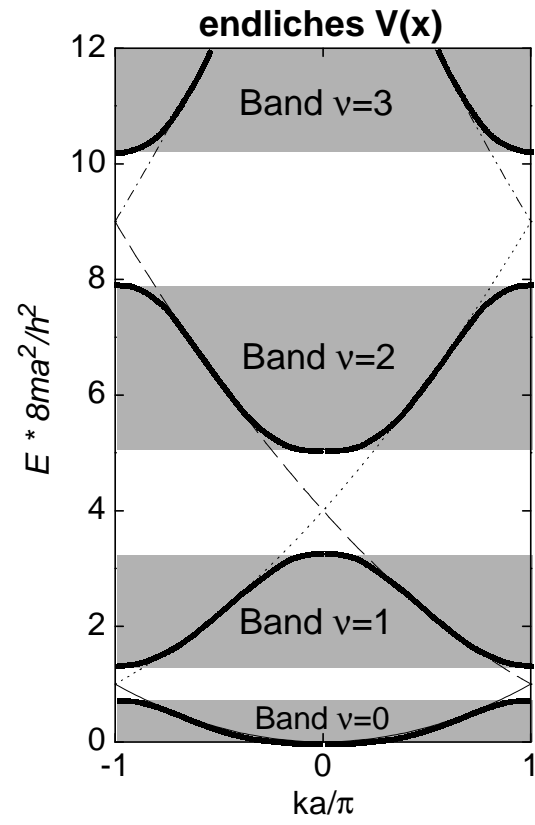
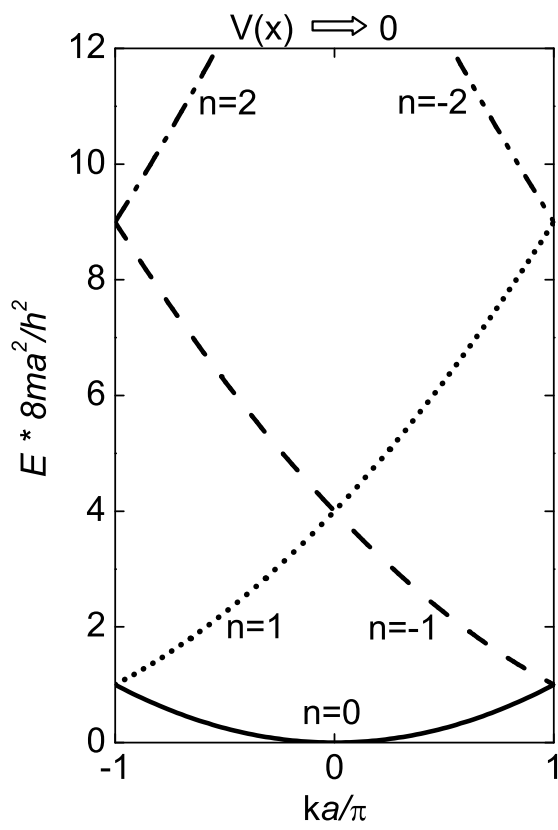
Man nennt das die Bandstruktur des leeren Gitters (die Wahl von a ist dann natürlich willkürlich).

Das ist natürlich genau die Parabel $\hbar^2 k^2 / 2m$, wobei die aus der Brillouin-Zone herausgehenden Teile in diese hineingeklappert sind.

Endliche aber kleine periodische $V(x)$ machen sich zuerst bei solchen k bemerkbar, wo sich 2 Bänder des leeren Gitters nahekomen oder gar berühren. Sie führen dann zu einer Aufspaltung. Dies ist qualitativ in der rechten Abbildung zu sehen.

Eine genauere Beschäftigung mit diesen Dingen gehört dann schon in die Festkörperphysik.

Damit ist der Abschnitt eindimensionale Modellpotentiale geschafft.



14 Nachtrag: Wahrscheinlichkeits-Stromdichte

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte eines Mikroteilchens im Zustand $\psi(\vec{r}, t)$ ist

$$\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2. \quad (14.1)$$

Wie ändert sich das zeitlich?

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}[\psi^* \psi] = (\partial_t \psi)^* \psi + \psi^* (\partial_t \psi) = 2\text{Re}[\psi^* \partial_t \psi].$$

Einsetzen der Schrödingergleichung

$$i\hbar \partial_t \psi = \hat{H} \psi, \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r})$$

gibt dann

$$\begin{aligned} \partial_t \rho &= 2\text{Re} \left[\psi^* \frac{1}{i\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) \psi \right] = -\frac{\hbar}{m} \text{Im} [\psi^* \Delta \psi] = -\frac{\hbar}{m} \text{Im} [\nabla(\psi^* \nabla \psi) - |\nabla \psi|^2] \\ &= -\nabla \frac{\hbar}{m} \text{Im} [\psi^* \nabla \psi]. \end{aligned}$$

Alles auf die linke Seite ergibt eine Kontinuitätsgleichung

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = 0} \quad \text{mit der Wahrscheinlichkeits-Stromdichte } \vec{j} = \frac{\hbar}{m} \text{Im} [\psi^* \nabla \psi]. \quad (14.2)$$

Übungsaufgaben:

1. Berechne die Wahrscheinlichkeitsstromdichte \vec{j} für
 - a) eine Eigenfunktion zum Impuls \vec{p} ,
 - b) den Grundzustand des eindimensionalen harmonischen Oszillators,
 - c) die Reflexion eines Teilchens an einer Potentialstufe aus Aufgabe UA06 zum 21.11.06. Betrachte dabei $E < V_0$ und $E > V_0$.
2. Unter welchen Bedingungen gilt: die Norm der Wellenfunktion ist eine Erhaltungsgröße?

Teil III

Kurze Mathematische Vertiefung

Inzwischen haben Sie sich dran gewöhnt:

Zustand eines Quantenobjektes: komplexwertige Wellenfunktion $\Psi(q, t)$

physikalische Größen: lineare hermitesche Operatoren \hat{f}

Es gibt mathematische Theorie von Funktionen und Operatoren: Funktionalanalysis.

Ihre Anwendung liefert dem Physiker viel Nützliches.

Hier einige grundlegende Begriffsbildungen.

Zentrale Rolle dabei:

- Wellenfunktionen sind Elemente eines Raumes (**Hilbert-Raum**)
- Operatoren sind Abbildungen (Transformationen) im Hilber-Raum.

Im folgenden Kapitel werden wesentliche Elemente des Teils I der Vorlesung nochmals unter diesem Blickwinkel dargestellt.

15 Quantenmechanik im Hilbert-Raum

15.1 Die Menge der Wellenfunktionen als Hilbert-Raum

Die Zustandsfunktion $\Psi(q)$ eines quantenmechanischen Systems ist mathematisch eine Abbildung der Menge der Koordinaten q auf (in) die Menge der komplexen Zahlen.¹⁸

Sei \mathcal{H} die Menge aller möglichen Wellenfunktionen eines gegebenen Quantensystems.

Wir bezeichnen die Elemente dieser Menge durch $|\Psi\rangle$.

Wegen folgender Eigenschaften bildet \mathcal{H} einen Hilbert-Raum:

- *Addition ist definiert:* $|\Psi_1\rangle + |\Psi_2\rangle = |\Psi_1 + \Psi_2\rangle$ (Addition d. Funktionswerte)
Für diese Addition gilt offensichtlich Kommutativität und Assoziativität.
- *Multiplikation mit komplexer Zahl λ :* $\lambda |\Psi\rangle = |\lambda\Psi\rangle$ (Multipl. d. Funktionswerte mit λ).
Offensichtlich $\lambda(\mu |\Psi\rangle) = (\lambda\mu) |\Psi\rangle$ und $1 |\Psi\rangle = |\Psi\rangle$.
- *Nullelement $|0\rangle$ existiert:* Das ist die identisch verschwindende Funktion.
Offensichtlich gilt $|0\rangle + |\Psi\rangle = |\Psi\rangle$ und $0 |\Psi\rangle = |0\rangle$ für alle $\Psi \in \mathcal{H}$.

¹⁸Wie viele und welche Koordinaten man braucht, hängt vom System ab. Das kann nur eine Ortskoordinate x über einem endlichen Intervall sein (ein eingesperrtes Teilchen), die ganze x -Achse bei einem Teilchen, das sich in einer Dimension unbeschränkt bewegen kann, die Ortsvektoren \vec{r} des 3-dimensionalen Raumes, es kann der Spin hinzukommen und bei mehreren Teilchen braucht man entsprechend mehr Koordinaten.

- *Linearität:* Offensichtlich $\lambda(|\Psi_1\rangle + |\Psi_2\rangle) = \lambda|\Psi_1\rangle + \lambda|\Psi_2\rangle$.

So weit ist \mathcal{H} ein linearer komplexer Vektorraum. Für einen Hilbert-Raum braucht man zusätzlich noch ein Skalarprodukt, das eine Norm definiert.

- *Skalarprodukt:* $\langle\psi|\phi\rangle := \int \psi^*(\vec{r})\phi(\vec{r}) dV$ (s. Formel 4.5)
Dies erfüllt offensichtlich die erforderlichen Eigenschaften
 $\langle\psi|\phi\rangle = \langle\phi^*|\psi^*\rangle$,
 $\langle\lambda^*\psi|\phi\rangle = \langle\psi|\lambda\phi\rangle = \lambda\langle\psi|\phi\rangle$,
 $\langle\psi|\psi\rangle \geq 0$,
 $\langle\psi|\psi\rangle = 0$ gdw. $|\psi\rangle = |0\rangle$,
 $\langle\psi_1 + \psi_2|\phi\rangle = \langle\psi_1|\phi\rangle + \langle\psi_2|\phi\rangle$.
- *Norm:* $\|\Psi\| := \sqrt{\langle\psi|\psi\rangle}$.

Das ist ziemlich analog zum Raum der üblichen 3D-Vektoren. Oft wird deshalb $|\Psi\rangle$ auch als Zustandsvektor bezeichnet.

15.2 Darstellung von Zustandsvektoren

Linear unabhängige Zustände:

$|\psi_1\rangle, \dots, |\psi_N\rangle$ sind linear unabhängig, wenn keiner ein Linearkombination der anderen ist.

Basis von \mathcal{H} oder vollständiges Funktionensystem:

$|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots$ ist Basis von \mathcal{H} , wenn sich jedes $|\Psi\rangle \in \mathcal{H}$ als Linearkombination

$$|\Psi\rangle = \sum_n a_n |\psi_n\rangle \quad \text{im Sinne von} \quad \left\| |\Psi\rangle - \sum_n a_n |\psi_n\rangle \right\| = 0 \quad (15.1)$$

darstellen läßt.

Im Hilbert-Raum existiert (mindestens) eine Basis,

die Zahl der Basisvektoren (Dimension von \mathcal{H}) ist abzählbar unendlich.

15.3 Eigenzustände von Observablen als Basis

Wie findet man eine physikalisch sinnvolle Basis ?

Grundlage ist folgende Kernaussage der mathematischen Theorie. Zunächst etwas vereinfacht:

Die normierten Eigenfunktionen einer Observablen \hat{f} bilden eine Orthonormalbasis von \mathcal{H} .

(15.2)

Observable: \equiv Physikalische Meßgröße (in Literatur üblicher Terminus).

Erläuterung und Diskussion:

- In dieser Kurzform gilt dies nur, wenn die Observable keinen entarteten Eigenwert hat. Dann gehört zu jedem Eigenwert f_m genau ein Basisvektor $|f_m\rangle$ ¹⁹ und dieser ist orthogonal zu allen anderen Basisvektoren.

Diese Basis ist insofern physikalisch sinnvoll, als jeder Basisvektor genau einem möglichen Wert der Observable \hat{f} entspricht. Außerdem sind die Basisvektoren jene Zustände, die nach einer Messung von \hat{f} infolge Zustandsreduktion entstehen können. Jeder Zustand läßt sich in dieser Basis darstellen,

$$|\Psi\rangle = \sum_m a_m |f_m\rangle \quad \text{und wegen der Orthonormalität gilt } a_m = \langle f_m|\Psi\rangle. \quad (15.3)$$

Physikalische Bedeutung der Komponenten a_m : $|a_m|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit, den Wert f_m bei der Messung der Observablen zu erhalten.

Von besonderer Bedeutung ist das, wenn man den Hamilton-Operator als Observable nimmt, $\hat{f} = \hat{H}$. Die Eigenfunktionen sind dann gerade die stationären Zustände des Quantensystems. Diese bilden also eine Basis des Hilbertraumes und jeder Basisvektor ist eindeutig durch die Angabe des Energiewertes E_m fixiert – falls dieser nicht entartet ist.

Für entartete Eigenwerte muß die Aussage (15.2) präzisiert werden. Nächstes mal.

¹⁹Diese Bezeichnung soll andeuten, daß es sich um die Eigenfunktion der Observablen \hat{f} zum nicht entarteten Eigenwert f_m handelt.

Einführung 01.12.06*roter Faden zum Anknüpfen:*

Hilbertraum \mathcal{H} : Menge aller Wellenfunktionen eines Quantensystems

Bezeichnung für Elemente von \mathcal{H} : $|\cdot\rangle$, z.B. $|\psi\rangle$ oder $|\varphi\rangle$ etc.

Skalarprodukt: $\langle\varphi|\psi\rangle := \int dq \varphi^*(q)\psi(q)$.

\exists Basis $|n\rangle$: alle $|\psi\rangle$ darstellbar als $|\psi\rangle = \sum_n \psi_n |n\rangle$

komplexzahlige Koeffizienten ψ_n : Komponenten von $|\psi\rangle$

Woher Basis nehmen?

Die Eigenfunktionen $|f_k\rangle$ einer Observablen \hat{f} bilden eine Orthonormalbasis

– falls nicht entartet, d.h. zu jedem EW f_k gehört genau eine EF.

Leider sind die meisten Observablen entartet. Was tun?

man braucht ein

Vollständiges Observablensystem:

Satz von Observablen, die genau ein System gemeinsamer Eigenfunktionen besitzen.

Annahme: \hat{f}, \hat{g} seien ein vollständiges System von Observablen²⁰.

\mathcal{V} bezeichne das System gemeinsamer normierter Eigenfunktionen.

Seien $|\chi\rangle, |\psi\rangle \in \mathcal{V}$, es gelte also

$$\begin{array}{l} \hat{f}|\psi\rangle = f_\psi |\psi\rangle \quad \hat{f}|\chi\rangle = f_\chi |\chi\rangle \\ \hat{g}|\psi\rangle = g_\psi |\psi\rangle \quad \hat{g}|\chi\rangle = g_\chi |\chi\rangle \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} (f_\psi, g_\psi) \text{ seien also die EW zu } \psi \text{ und} \\ (f_\chi, g_\chi) \text{ jene zu } \chi. \end{array} \right.$$

Dann gilt:

- (f_ψ, g_ψ) und (f_χ, g_χ) sind nicht identisch.
- ψ und χ sind orthogonal, $\langle\psi|\chi\rangle = 0$.

Beweis:

Wären beide EW-Sätze identisch, wäre jede Linearkombination beider EF wieder eine EF. Ich könnte eine der alten EF durch eine solche Linearkombination ersetzen. Das wäre ein anderes System gemeinsamer EF. Das widerspricht der Voraussetzung, dass es genau eins gibt.

Also sind die EW zu wenigstens einer Observablen verschieden. EF zu verschiedenen EW sind aber immer orthogonal.

q.e.d.

Schlussfolgerungen:

Die Elemente von \mathcal{V} sind durch die Eigenwerte (f, g) vollständig bestimmt.

²⁰Es reicht, den Fall von 2 Observablen zu betrachten, die Verallgemeinerung auf mehrere ist trivial.

Man schreibt sie deshalb kurz in der Form $|f, g\rangle$.

Die EW (f, g) des vollständigen Observablensatzes heißen **Quantenzahlen** (dieses O-Satzes).

Die EF eines vollständigen Observablensatzes bilden eine Orthonormal-Basis des Hilbertraumes.

Beispiel:

Konkret werden wir dies beim Wasserstoffatom anwenden. Da bilden z.B. die Energie \hat{H} , das Quadrat des Drehimpulses \hat{l}^2 , die z -Komponente \hat{l}_z des Drehimpulses und die z -Komponente des Spins einen vollständigen Satz verträglicher Observablen und die zugehörigen Quantenzahlen n, l, l_z, m_z sind die Zählindizes, die den jeweiligen Basiszustand eindeutig festlegen.

15.4 Wann sind Observable verträglich ?

Zur Erinnerung: verträgliche Observable haben ein gemeinsames System von EF.

Behauptung:

Die Observablen \hat{f} und \hat{g} sind genau dann verträglich, wenn sie vertauschbar sind, $\hat{f}\hat{g} = \hat{g}\hat{f}$.

Zum Beweis der Behauptung:

f_m seien die verschiedenen Eigenwerte von \hat{f} . Sie seien jeweils N_m -fach entartet und $|mk\rangle$ mit $k = 1, \dots, N_m$ sei eine Orthonormalbasis im Subraum der zu f_m gehörenden Eigenzustände.

Hinrichtung: Die Operatoren seien vertauschbar.

- Dann gilt $0 = \langle mk | (\hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f}) | nl \rangle = (f_m - f_n) \langle mk | \hat{g} | nl \rangle$.
- Aus $f_m \neq f_n$ für $m \neq n$ folgt $\langle mk | \hat{g} | nl \rangle = \delta_{mn} \langle mk | \hat{g} | ml \rangle$.
- Die Matrix $g_{kl}(m) := \langle mk | \hat{g} | ml \rangle$ ist hermitesch, $g_{kl}(m) = g_{lk}(m)^*$,
- also läßt sie sich diagonalisieren
- durch eine Basistransformation im Subraum zu f_m .
- Resultat ist $\langle mk | \hat{g} | nl \rangle = \delta_{mn} \delta_{kl} \langle mk | \hat{g} | mk \rangle$,
- d.h., jedes $|mk\rangle$ ist jetzt auch Eigenzustand von \hat{g} , nämlich zum Eigenwert $\langle mk | \hat{g} | mk \rangle$.
- Damit ist die Existenz eines gemeinsamen Eigenfunktionensystemes beider Observablen bewiesen.

Rückrichtung: Die beiden Operatoren seien verträglich.

- Die $|mk\rangle$ sind dann auch Eigenfunktionen von \hat{g} , ihre Eigenwerte seien g_{mk} .
- Dann gilt $\hat{f}\hat{g}|mk\rangle = g_{mk}\hat{f}|mk\rangle = g_{mk}f_m|mk\rangle = f_m g_{mk}|mk\rangle = f_m \hat{g}|mk\rangle = \hat{g}\hat{f}|mk\rangle$
- Jeder Zustand $|\Psi\rangle$ ist eine Linearkombination von Eigenfunktionen,
- also gilt $\hat{f}\hat{g}|\Psi\rangle = \hat{g}\hat{f}|\Psi\rangle$ für alle $|\Psi\rangle$, $\Rightarrow \hat{f}\hat{g} = \hat{g}\hat{f}$ bzw. $[\hat{f}, \hat{g}] = 0$. q.e.d.

Definition 15-1 $[\hat{f}, \hat{g}] \stackrel{def}{=} \hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f}$ ist der Kommutator zweier Operatoren.

15.5 Herleitung einer allgemeinen Unbestimmtheitsrelation

Wir betrachten wieder 2 Observable \hat{f} und \hat{g} sowie einen beliebigen Zustand $|\Psi\rangle$.

O.B.d.A. $\langle \hat{f} \rangle = 0$ und $\langle \hat{g} \rangle = 0$, wobei der Kürze wegen hier und im folgenden $\langle \bullet \rangle = \langle \Psi | \bullet | \Psi \rangle$.

Behauptung:

$$\Delta f \cdot \Delta g \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{f}, \hat{g}] \rangle \right|. \quad (15.4)$$

Das ist eine recht allgemeine Unschärferelation:

das Produkt der Meßunscharfen zweier Observablen kann nicht kleiner sein als der halbe Betrag des Erwartungswertes ihres Kommutators.

Beweis:

Ausgangspunkt: $\langle \Phi | \Phi \rangle \geq 0 \Rightarrow I(\alpha) := \langle (\alpha \hat{f} + i \hat{g}) \Psi | (\alpha \hat{f} + i \hat{g}) \Psi \rangle \geq 0$ für beliebige Zahl α .

Reelle α sowie \hat{f}, \hat{g} hermitesch \Rightarrow

$$I(\alpha) = \langle (\alpha \hat{f} - i \hat{g})(\alpha \hat{f} + i \hat{g}) \rangle = \alpha^2 \langle \hat{f}^2 \rangle + \alpha i \langle \hat{f} \hat{g} - \hat{g} \hat{f} \rangle + \langle \hat{g}^2 \rangle.$$

Abkürzungen: $F^2 = \langle \hat{f}^2 \rangle, \quad G^2 = \langle \hat{g}^2 \rangle, \quad 2FK = i \langle \hat{f} \hat{g} - \hat{g} \hat{f} \rangle.$

Damit $I(\alpha) = F^2 \alpha^2 + 2FK \alpha + G^2 = (F \alpha + K)^2 + (G^2 - K^2) > 0$

α kann so gewählt werden, dass der erste Summand verschwindet.

$$\Rightarrow K^2 < G^2. \text{ Multiplikation mit } F^2,$$

$$\Rightarrow G^2 F^2 > (KF)^2.$$

Wurzel ziehen,

Wiedereinsetzen der Abkürzung für FK ,

Beachten daß $F = \Delta f =$ Unschärfe von \hat{f} (wegen $\langle \hat{f} \rangle = 0$), analog $G = \Delta g$, gibt die Behauptung.

q.e.d.

Einführung 05.12.06

Quintessenz vom 1.12.:

\hat{f} und \hat{g} besitzen Satz gemeinsamer EF gdw. $[\hat{f}, \hat{g}] = 0$.

dabei $[\hat{f}, \hat{g}] := \hat{f}\hat{g} - \hat{g}\hat{f}$ Kommutator von \hat{f} und \hat{g} .

vollständiger Observablensatz $\hat{f}_1 \dots \hat{f}_N$:

besitzt genau ein System gemeinsamer Eigenfunktionen.

d.h. zu jedem Satz von Eigenwerten $f_1 \dots f_N =$ Quantenzahlen gehört genau eine Eigenfunktion $|f_1 \dots f_N\rangle$.

Die Eigenfunktionen $|f_1 \dots f_N\rangle$ eines vollständigen Satzes von Observablen $\hat{f}_1 \dots \hat{f}_N$ bilden eine Orthonormalbasis von \mathcal{H} .

Allgemeine Unschärferelation: $\Delta f \cdot \Delta g \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{f}, \hat{g}] \rangle \right|$.

Heute werde ich Vorlesung und Übung mischen, d.h. den Verlauf der Vorlesung durch kurze Übungsaufgaben unterbrechen, die sofort bearbeitet und diskutiert werden.

Übungsaufgabe:

Leite die spezielle Unschärferelation für Ort und Impuls aus der allgemeinen Form her!

Lösung:

$$\hat{p}_k = -i\hbar\partial_k,$$

$$\Rightarrow i[x_l, \hat{p}_k]|\varphi\rangle = \hbar(x_l\partial_k - \partial_k x_l)|\varphi\rangle = -\hbar\delta_{kl}|\varphi\rangle,$$

$$\text{ergo } \Delta x_l \Delta p_k \geq \hbar/2. \text{ q.e.d.}$$

hier fehlt rechts delta_ik

15.6 Zusammenhang mit Erhaltungssätzen

Definition 15-2 Eine Observable heißt Erhaltungsgröße, wenn ihr Erwartungswert im Verlaufe der Bewegung konstant bleibt.

Anmerkung: Der Zustand mit dem der Erwartungswert $\langle f \rangle = \langle \Psi | \hat{f} | \Psi \rangle$ gebildet wird ist dabei beliebig, muß aber der Schrödingergleichung $i\partial_t |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle$ (5.1) genügen.

Behauptung:

Eine Observable \hat{f} ist Erhaltungsgröße gdw. sie mit dem Hamiltonian \hat{H} kommutiert.

Übungsaufgabe: Beweise diese Behauptung.

Beweis:

$$\frac{d}{dt} \langle f \rangle = \langle \Psi | \hat{f} | \partial_t \Psi \rangle + \langle \partial_t \Psi | \hat{f} | \Psi \rangle = -\frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hat{f} \hat{H} | \Psi \rangle + \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | \hat{H} \hat{f} | \Psi \rangle = \left\langle \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{f}] \right\rangle.$$

Damit ist klar, daß $\langle f \rangle$ konstant bleibt, wenn der Kommutator verschwindet. Umgekehrt muß der Kommutator verschwinden, wenn sein Erwartungswert in jedem Zustand verschwindet.²¹

Anmerkung: $\hat{f} := \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{f}]$ ist also der Operator für die Zeitableitung der Observablen f . (15.5)

Übungsaufgabe:

Beweise daß der Zeitableitungsoperator $\hat{f} := \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{f}]$ hermitesch ist.

Lösung:

Die $\hat{\cdot}$ über den Operatoren weglassend

und $\langle \varphi | fg\psi \rangle = \langle f\varphi | g\psi \rangle = \langle gf\varphi | \psi \rangle$

sowie $\langle \varphi | i\psi \rangle = \langle -i\varphi | \psi \rangle$ beachtend

gilt für beliebige Observable f, g und Zustände φ, ψ :

$\langle \varphi | i(fg - gf)\psi \rangle = \langle -i(gf - fg)\varphi | \psi \rangle = \langle i(fg - gf)\varphi | \psi \rangle$. q.e.d.

15.7 Ehrenfest-Theorem

Die Erwartungswerte von Observablen genügen den klassischen Bewegungsgleichungen.

Übungsaufgabe:

Beweise das Ehrenfest-Theorem für die eindimensionale Bewegung eines Teilchens im Potential $V(x)$.

Lösung:

Wieder unter Fortlassung der Dächer über Operatoren.

Ort:

$$\langle \dot{x} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [p^2/2m + V(x), x] \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [p^2, x] \rangle / 2m = \frac{i}{\hbar} \langle -2i\hbar p \rangle / 2m = \langle p \rangle / m$$

Impuls:

$$\begin{aligned} \langle \dot{p} \rangle &= \frac{i}{\hbar} \langle [p^2/2m + V(x), p] \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [V(x), p] \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle -i [V(x)\partial_x - \partial_x V(x)] \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle -i [-(\partial_x V(x))] \rangle \\ &= -\langle V'(x) \rangle = \langle F \rangle. \end{aligned}$$

Das entspricht tatsächlich den Gleichungen $m\dot{x} = p, \dot{p} = F$ der klassischen Mechanik. q.e.d.

15.8 Anmerkung zur Unendlichkeit und zum kontinuierlichen Spektrum

Ich habe immer mit normierbaren Wellenfunktionen, diskreten Spektren der Operatoren (Eigenwerte abzählbar) und damit der Dimension abzählbar ∞ des Hilbertraums argumentiert.

Die Dimension des eigentlichen Hilbertraums ist auch abzählbar.

Leider haben schon physikalisch elementare Observablen wie Ort und Impuls kontinuierliche Eigenwertspektren.

Also reicht der eigentliche Hilbertraum für die QM nicht ganz, sondern muss noch etwas aufgeplustert werden.

²¹Das gilt dann ja auch für alle seine Eigenzustände, also hat er nur den Eigenwert null, ist also selber null.

Grundsatz dabei:

Man nimmt noch die Grenzwerte aller im Sinne der Hilbertraum $\|\dots\|$ konvergenten Funktionenfolgen mit dazu. Dadurch sind dann Distributionen wie $\delta(x)$ oder die nicht normierbaren Impuls-Eigenfunktionen $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ mit dabei. Dies ist analog, dazu, daß man die nicht abzählbare Menge der reellen Zahlen aus der abzählbaren Menge der rationalen Zahlen erhält, wenn man die Grenzwerte aller konvergenten Folgen rationaler Zahlen hinzufügt.

Übungsaufgaben zum 12.12.06

a)

Berechne den Kommutator von \hat{p}_x^2 und x .

b)

Berechne paarweise die Kommutatoren der kartesischen Komponenten des Drehimpuls-Operators $\hat{\vec{L}} = \vec{r} \times \hat{\vec{p}}$.

c)

Schreibe die z -Komponente \hat{L}_z des Drehimpuls-Operators in Kugelkoordinaten ($x = r \cos \varphi \sin \theta$, $y = r \sin \varphi \sin \theta$, $z = r \cos \theta$).

Teil IV

Stationäre Zustände mehrdimensionaler Modellpotentiale

Wir beschränken uns auf das Wasserstoffatom als bedeutendsten Fall.

- Es war historisch das erste Problem, das mit der Schrödingergleichung gelöst wurde²².
- Es trägt Modellcharakter für alle anderen Atome
- Es ist als einziges neutrales Atom analytisch lösbar.

16 Wasserstoff-Atom

Das H-Atom besteht aus einem Proton und einem Elektron.

Die potentielle Energie der Wechselwirkung ist

$$U(|\vec{r}_p - \vec{r}_e|) = -\frac{\alpha}{|\vec{r}_p - \vec{r}_e|} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (16.1)$$

Entsprechend lautet die stationäre Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_p) = E\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_p) \quad \text{mit} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_p}\Delta_p + U(|\vec{r}_p - \vec{r}_e|), \quad (16.2)$$

wobei Δ_i der Laplace-Operator für die Koordinaten des Teilchens i ist.

Das ist eine partielle Differentialgleichung in 6 Variablen.

Trotzdem analytisch lösbar, wenn man die hohe Symmetrie ausnutzt.

Dies soll hier als Musterbeispiel für die Analyse eines komplexen quantenmechanischen Systems im Detail vorgeführt werden.

Dabei kann man sich weitgehend am klassischen Kepler-Problem (1 Planet + Sonne, s. Theor. Mechanik) orientieren.

²²durch Schrödinger selbst in seiner Arbeit *Quantisierung als Eigenwertproblem*, Annalen der Physik **79** (1926) 361.

16.1 Separation von Schwerpunkts- und Relativbewegung

Als erstes lassen sich die Schwerpunktsbewegung des Atoms und seine innere Bewegung voneinander trennen.

Dazu Übergang zu den neuen Koordinaten

$$\text{Massenmittelpunkt } \vec{R} = \frac{m_e}{M} \vec{r}_e + \frac{m_p}{M} \vec{r}_p, \text{ Relativkoordinaten } \vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_p, \text{ mit } M = m_e + m_p \quad (16.3)$$

In diesen erhält man²³

$$\hat{H} = \hat{H}_{SP} + \hat{H}_{rel} \quad \text{mit} \quad \hat{H}_{SP} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R \quad \text{und} \quad \hat{H}_{rel} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r). \quad (16.4)$$

Schwerpunkts- und Relativanteil in \hat{H} sind additiv,

⇒ Separation der Variablen (s. Kap. 5.4) für die gemeinsamen Eigenfunktionen:

$$\text{Separationsansatz:} \quad \Psi(\vec{R}, \vec{r}) = S(\vec{R})\Phi(\vec{r}). \quad (16.5)$$

Einsetzen in (16.9), Division durch Ψ , Konstantsetzen aller Teilsummen, die nur von einer Variablen abhängen, gibt $E = E_{SP} + E_{rel}$ und

$$\boxed{\hat{H}_{SP}S(\vec{R}) = E_{SP}S(\vec{R})} \quad \text{Schrödingergleichung für Schwerpunktsbewegung} \quad (16.6)$$

$$\boxed{\hat{H}_{rel}\Phi(\vec{r}) = E_{rel}\Phi(\vec{r})} \quad \text{Schrödingergleichung für innere Bewegung} \quad (16.7)$$

Damit ist die ursprünglich 6-dimensionale Schrödingergleichung in zwei 3-dimensionale zerlegt worden.

16.2 Lösen der Schwerpunktsgleichung

Die Schwerpunktsgleichung ist die eines freien Teilchens der Masse M .

Wegen $\Delta_R = \partial_X^2 + \partial_Y^2 + \partial_Z^2$ besteht \hat{H}_{SP} additiv aus den Beiträgen der Schwerpunktskoordinaten.

⇒ Separationsansatz $S(\vec{R}) = S_1(X)S_2(Y)S_3(Z)$

Dies erlaubt nutzen der Ergebnisse von Kapitel 6 zu freien Teilchen in einer Dimension.

²³Sei $\vec{R} = (X, Y, Z)$, $\vec{r} = (x, y, z)$. Also mit Kettenregel

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_e} &= \frac{\partial X}{\partial x_e} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial x}{\partial x_e} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{m_e}{M} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}. & \text{Analog } \frac{\partial}{\partial x_p} &= \frac{m_p}{M} \frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x}. & \text{Also} \\ \frac{1}{m_e} \frac{\partial^2}{\partial x_e^2} + \frac{1}{m_p} \frac{\partial^2}{\partial x_p^2} &= \frac{1}{m_e} \left(\frac{m_e}{M} \frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{m_p} \left(\frac{m_p}{M} \frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \\ &= \frac{m_e + m_p}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \left(\frac{2}{M} \frac{\partial^2}{\partial X \partial x} - \frac{2}{M} \frac{\partial^2}{\partial X \partial x} \right) + \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_e} \right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \\ &= \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{1}{m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad \text{mit der reduzierten Masse } m = \frac{m_e m_p}{M}. \quad \text{Für } y, z \text{ analog.} \end{aligned}$$

Zusammengefaßt werden daraus die ebenen Wellen

$$S(\vec{R}) = e^{i\vec{K}\vec{R}} \text{ mit beliebigem Wellenvektor } \vec{K} \text{ und der Energie } E_{SP} = \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2M} \quad (16.8)$$

als Lösung von (16.9).

Das sind zugleich die Eigenfunktionen des Schwerpunktsimpulses $\hat{P} = -i\hbar\nabla_R$ zu den Eigenwerten $\vec{P} = \hbar\vec{K}$.

Offensichtlich ist die Observable \hat{P} eine Erhaltungsgröße, die zusammen mit \hat{H} für den Aufbau eines vollständigen Systems von Observablen genutzt werden kann, deren Eigenwerte die stationären Zustände eindeutig fixieren.

Bei der freien Bewegung ist es üblich, den Wellenvektor \vec{K} als vektorielle Quantenzahl zu nutzen.

Einführung 12.12.2006

letztes mal angefangen:

Wasserstoff-AtomSchwerpunktskoordinaten: $\vec{R} = \frac{m_e \vec{r}_e + m_p \vec{r}_p}{m_e + m_p}$ Relativkoordinaten: $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_p$

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{SP}} + \hat{H}_{\text{rel}} \begin{cases} \hat{H}_{\text{SP}} & = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_R & \text{Bewegung Schwerpunkt} \\ \hat{H}_{\text{rel}} & = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r) & \text{innere Bewegung} \end{cases}$$

Separationsansatz: $\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = S(\vec{R})\Phi(\vec{r})$.

$$\hat{H}_{\text{SP}} S(\vec{R}) = E_{\text{SP}} S(\vec{R}) \quad \text{Schrödingergleichung für SP-Bewegung}$$

$$\hat{H}_{\text{rel}} \Phi(\vec{r}) = E_{\text{rel}} \Phi(\vec{r}) \quad \text{Schrödingergleichung für innere Bewegung}$$

$$S(\vec{R}) = e^{i\vec{K}\vec{R}}, \quad E_{\text{SP}} = \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2M}, \quad \hbar\vec{K} \text{ beliebiger Gesamtimpuls}$$

Heute kommt die innere Bewegung dran.

16.3 Separation von Radial- und Drehbewegung

Ausgeschrieben lautet die Schrödingergleichung (16.9) der inneren Bewegung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r) \right] \Phi(\vec{r}) = E_{\text{rel}} \Phi(\vec{r}). \quad (16.9)$$

Weil $U(r)$ kugelsymmetrisch ist, Übergang zu Kugelkoordinaten mit z als polarer Achse

$$x = r \cos \varphi \sin \theta, \quad y = r \sin \varphi \sin \theta, \quad z = r \cos \theta. \quad (16.10)$$

Einsetzen des Laplace-Operators in Kugelkoordinaten²⁴

$$\Delta = \left(\frac{1}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left[\left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} \right)^2 \right] \quad (16.11)$$

gibt

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + U(r) \right\} \Phi = E_{\text{rel}} \Phi \quad (16.12)$$

²⁴Die Umrechnung von Δ in Kugelkoordinaten ist etwas mühsam, erfordert aber nur die konsequente Anwendung der Kettenregel. Das bringt kaum Erkenntnisgewinn, kostet aber viel Zeit und wird hier deshalb nicht vorgerechnet. Das Ergebnis kann praktisch jedem Lehrbuch der Quantenmechanik entnommen werden. Es gibt verschiedene Formen, die aber alle leicht ineinander umrechenbar sind.

mit der Abkürzung

$$\hat{L}^2 = \frac{-\hbar^2}{\sin^2 \theta} \left[\left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)^2 + \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} \right)^2 \right]. \quad \text{Wir werden später zeigen, dass der Operator } \hat{L}^2 \text{ das Quadrat des Drehimpulses ist.} \quad (16.13)$$

Er enthält alle Ableitungen nach den Winkeln, also

$$\text{wieder Separationsansatz} \quad \Phi(r, \varphi, \theta) = R(r)Y(\varphi, \theta). \quad (16.14)$$

Nun folgt die übliche Separationsprozedur (vgl. Kap. 5.4). Einsetzen und durch Y dividieren:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{2mr^2} \left[\frac{1}{Y(\varphi, \theta)} \hat{L}^2 Y(\varphi, \theta) \right] + U(r) \right\} R(r) = E_{\text{rel}} R(r).$$

Winkel treten nur in der eckigen Klammer auf. Diese muß als ganze also eine Konstante sein, sagen wir L^2 . Also muss gelten

$$\hat{L}^2 Y(\varphi, \theta) = L^2 Y(\varphi, \theta) \quad \text{Winkelgleichung} \quad (16.15)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 + \frac{L^2}{2mr^2} + U(r) \right\} R(r) = E_{\text{rel}} R(r) \quad \text{Radialgleichung} \quad (16.16)$$

Damit sind Radial- und Drehbewegung separiert. Das Ergebnis zeigt:

\hat{L}^2 ist eine Erhaltungsgröße,

sie bestimmt den Winkelanteil der Wellenfunktion der Relativbewegung.

16.4 Winkelanteil $Y(\varphi, \theta)$ der Wellenfunktion

Der Winkelanteil der Wellenfunktion ist eng mit der Observablen Drehimpuls verknüpft.

Behauptung: \hat{L}^2 ist das Quadrat des Drehimpulses.

Beweis:

Sei $f(\vec{r})$ eine beliebige Funktion der Relativkoordinaten. Mit den Rechenregeln für Vektoren und die Differentiation lassen sich dann folgende Umformungen vollziehen.

$$-\frac{1}{\hbar^2} \hat{L}^2 f = (\vec{r} \times \nabla)^2 f = (\vec{r} \times \nabla)(\vec{r} \times \nabla) f = \vec{r}(\nabla \times (\vec{r} \times \nabla)) f$$

$$= \vec{r}[\nabla' \times (\vec{r}' \times \nabla) f + \nabla \times (\vec{r}' \times \nabla)] f$$

Diese Summe ist eine Auswirkung der Produktregel für den ersten Nabla-Operator. Um zu kennzeichnen, worauf dieser jeweils wirkt, habe ich den Index ' eingeführt. ∇' wirkt also nur auf \vec{r}' , nicht aber auf \vec{r} oder davon abhängende Größen, wie $f(\vec{r})$. Umgekehrt wirkt ∇ nicht auf \vec{r}' . Abgesehen davon ist aber $\vec{r}' = \vec{r}$. Ganz zum Schluß werde ich die Terme so sortieren, daß der Strich wieder verschwinden kann. Nun Anwenden von $a \times (b \times c) = b(ac) - c(ab)$:

$$= \vec{r}[(\nabla \nabla') \vec{r}' - (\nabla' \vec{r}') \nabla + \vec{r}' \nabla^2 - \nabla(\vec{r}' \nabla)] f$$

Nebenrechnung: $(\nabla \nabla') \vec{r}' = (\partial_x \partial'_x + \partial_y \partial'_y + \partial_z \partial'_z)(x', y', z') = \nabla$,

$$= (\vec{r} \nabla) f - 3(\vec{r}' \nabla) f + (\vec{r}' \vec{r}') \Delta f - (\vec{r}' \nabla)(\vec{r}' \nabla) f$$

Nebenrechnung: $(\vec{r} \nabla) = r(\vec{e}_r \nabla) = r \frac{\partial}{\partial r}$, analog $(\vec{r}' \nabla) = r' \frac{\partial}{\partial r}$. Damit

$$= -2r \frac{\partial}{\partial r} f + r^2 \Delta - r^2 \left(\frac{\partial}{\partial r} \right)^2 f$$

$$= r^2 \Delta - r^2 \left(\frac{1}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 \quad \text{und nach Umstellen nach } \Delta :$$

$$\Delta = \left(\frac{1}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}$$

Vergleich mit (16.11) u. (16.13): \hat{L}^2 ist das Quadrat des Drehimpulses in Kugelkoordinaten. q.e.d
 Klassisch ist in Zentralfeldern $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ selbst eine Erhaltungsgröße.

Gilt das auch für die Observable $\hat{L} = -i\hbar(\vec{r} \times \nabla_{\vec{r}}) = -i\hbar \begin{pmatrix} y\partial_z - z\partial_y \\ z\partial_x - x\partial_z \\ x\partial_y - y\partial_x \end{pmatrix}$? (16.17)

NEIN: Die Komponenten von \vec{L} kommutieren nicht untereinander:
 $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = -i\hbar \hat{L}_z$, $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = -i\hbar \hat{L}_x$, $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = -i\hbar \hat{L}_y$. (Beweis: Übungsaufgabe)
 Sie kommutieren aber alle mit \hat{L}^2 . (Beweis: Übungsaufgabe)
 \Rightarrow je eine Komponente hat gemeinsame EF mit \hat{L}^2 , o.B.d.A. \hat{L}_z .

Wir suchen nun gemeinsame Eigenfunktionen $Y(\varphi, \theta)$ von \hat{L}^2 und \hat{L}_z .

Diese heißen Kugelflächenfunktionen oder kurz Kugelfunktionen.

Die Theorie der Kugelfunktionen ist mathematisch schon lange bestens ausgearbeitet.

Schrödinger konnte darauf zurückgreifen, als er seine Gleichung für das H-Atom löste.

Wir übernehmen auch die für uns wesentlichen Resultate.²⁵

16.4.1 Eigenfunktionen und -werte der z-Komponente des Drehimpulses

Die Eigenwertgleichung der z-Komponente des Drehimpulses in Kugelkoordinaten lautet

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y(\varphi, \theta) = L_z Y(\varphi, \theta). \tag{16.18}$$

²⁵Für eine ausführliche Darstellung und alle Herleitungen bzw. Beweise reicht hier die Zeit leider nicht.

Beweis: Übungsaufgabe²⁶

Dies wird offensichtlich von

$$Y(\varphi, \theta) = e^{im\varphi} \Theta(\theta) \quad \text{mit den Eigenwerten} \quad L_z = m\hbar \quad (m \text{ ganz}) \quad (16.19)$$

gelöst.

$\Theta(\theta)$ ist beliebig.

m muß ganz sein, damit Y eindeutige Funktion von φ ist.

²⁶Beweis mit Kettenregel und (16.10):

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} \stackrel{\text{Kettenregel}}{=} \frac{\partial x}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial \varphi} \frac{\partial}{\partial z} \stackrel{(16.10)}{=} -y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y} + 0 \stackrel{(\text{??})}{=} \frac{\hat{L}_z}{i\hbar} \quad \text{q.e.d.}$$

Einführung 15.12.2006 letztes mal angefangen:

Wasserstoff-Atom

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U(r) \right] \Phi(\vec{r}) = E_{rel}\Phi(\vec{r}) \quad \text{Schrödinger-Gleichung für innere Bewegung}$$

Separation von Radial- und Winkelanteil $\Phi(r, \varphi, \theta) = R(r)Y(\varphi, \theta)$:
 Radiale S-Gleichung:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 + \frac{L^2}{2mr^2} + U(r) \right\} R(r) = E_{rel}R(r)$$

Winkelgleichung: $\hat{L}^2 Y(\varphi, \theta) = L^2 Y(\varphi, \theta)$

$$\hat{L}^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \left[-\hbar^2 \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)^2 + \hat{L}_z^2 \right] \quad \hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad [\hat{L}^2, L_z] = 0$$

EF u. EW von \hat{L}_z : $\hat{L}_z e^{im\varphi} = L_z e^{im\varphi}$ m ganz $L_z = \hbar m$.

Eigenfunktionen des Drehimpulsquadrats

Zu lösen ist die Eigenwertgleichung (16.15) von \hat{L}^2 in Kugelkoordinaten:

$$-\frac{\hbar^2}{\sin^2 \theta} \left\{ \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} Y(\varphi, \theta) = L^2 Y(\varphi, \theta). \tag{16.20}$$

Einsetzen von (16.19) führt auf die gewöhnliche Differentialgleichung

$$-\frac{\hbar^2}{\sin^2 \theta} \left\{ \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)^2 - m^2 \right\} \Theta(\theta) = L^2 \Theta(\theta). \tag{16.21}$$

Die mathematische Theorie²⁷ liefert als einzige nichtdivergierende Lösungen

$$\Theta(\theta) = P_l^m(\cos \theta) \quad \text{für die Eigenwerte } L^2 = l(l+1)\hbar^2 \text{ mit ganzzahligem } l \geq |m|. \tag{16.22}$$

$$P_l^m(\xi) = \frac{1}{2^l l!} (1 - \xi^2)^{|m|/2} \frac{d^{l+|m|}}{d\xi^{l+|m|}} (\xi^2 - 1)^l \quad \text{zugeordnete Legendre-Polynome} \tag{16.23}$$

Zusammengefaßt lauten damit die gemeinsamen Eigenfunktionen von \hat{L}^2 und \hat{L}_z

$$Y_{lm}(\varphi, \theta) = P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi}; \quad l, m \text{ ganz, } l \geq |m| \quad \text{Eigenwerte: } \begin{cases} L_z = m\hbar \\ L^2 = l(l+1)\hbar^2 \end{cases} \tag{16.24}$$

²⁷siehe zum Beispiel Abschnitt 2.11 des herrlichen Klassikers von M. Margenau und G.M. Murphy: *Die Mathematik für Physik und Chemie*, meine Ausgabe ist von B.G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig 1964

Damit ist der Winkelanteil der Relativwellenfunktion des H-Atoms bestimmt.

Es bleibt nur noch die Radialgleichung zu lösen.

16.5 Lösung der radialen Schrödingergleichung (16.16)

Zu lösen ist

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U(r) \right\} R(r) = E_{\text{rel}} R(r) \quad \begin{array}{l} \text{Radialgleichung für Zustand} \\ \text{mit Drehimpulsquantenzahl} \\ l. \end{array} \quad (16.25)$$

Wir beschränken uns auf gebundene Zustände, d.h. $E_{\text{rel}} < 0$.

Übergang zur Normalform

Mit der Substitution $R(r) = P(r)/r$ und

$$\left(\frac{1}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 \frac{P(r)}{r} = \left(\frac{1}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right) \left(\frac{P(r)}{r^2} + \frac{P'(r)}{r} - \frac{P(r)}{r^2} \right) = \left(\frac{1}{r} + \frac{\partial}{\partial r} \right) \frac{P'(r)}{r} = \frac{P''(r)}{r}$$

bleibt

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + U_l(r) \right] P(r) = E_{\text{rel}} P(r) \quad \text{mit} \quad U_l(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + U(r). \quad (16.26)$$

Beweis: Übung

qualitative Diskussion für allgemeines $U(r)$

Das ist eine gewöhnliche eindimensionale Schrödingergleichung

mit einem l -abhängigen effektiven Potential $U_l(r)$.

Dieses besteht aus dem ursprünglichen Wechselwirkungspotential $U(r)$ und

dem Zentrifugalpotential $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$, das eigentlich der Rotationsanteil der kinetischen Energie ist.

Die Energien $E_{\text{rel}} = E_{\nu,l}$ hängen von der Drehimpulsquantenzahl l ab, weil das Potential von l abhängt.

Ausserdem noch von der Zahl ν der Nullstellen von $P(r)$, siehe die Diskussion in Abschnitt 9.

Sie hängen nicht von der L_z -Quantenzahl m ab, weil diese nicht in den Radial-Hamiltonian eingeht.

Weil $|m| \leq l$ sein muss, sind die Energien also jeweils $2l + 1$ -fach bezüglich m entartet.

Alles bis hier gilt für ein beliebiges kugelsymmetrisches Wechselwirkungspotential $U(r)$.

Die Entartung bezüglich m wird also erst durch Störungen aufgehoben, die nicht kugelsymmetrisch sind.

Insbesondere durch Magnetfelder, weshalb m auch Magnetquantenzahl heißt.

Man kann die Radialgleichung natürlich nicht für beliebige $U(r)$ lösen.

Wir machen deshalb ab jetzt von der speziellen $1/r$ -Abhängigkeit des Wechselwirkungspotentials (16.1) Gebrauch.

Beschränkung auf das Wasserstoffpotential $U(r) = -\alpha/r$

Für die mathematische Behandlung sind dimensionslose Gleichungen günstig:

$$\text{Abstandsvariable: } x = 2r\sqrt{\frac{-2mE_{\text{rel}}}{\hbar^2}} \quad \text{Wellenfunktion: } P(r) = \chi(x). \quad (16.27)$$

Die transformierte Gleichung ist die gewünschte Normalform:

$$\chi''(x) + \left(\frac{n(E_{\text{rel}})}{x} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right) \chi(x) = 0 \quad \text{mit} \quad n(E_{\text{rel}}) = \frac{\alpha}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{-2E_{\text{rel}}}}. \quad (16.28)$$

Beweis: Übung

Randbedingungen und Asymptotik

a) im Zentrum ($r = 0$)

$\Phi(\vec{r})$ muß im Zentrum endlich sein, also $\chi(x)/x$ endlich für $x \rightarrow 0$.

Das Verhalten für $x \ll 1$ ist sogar genauer bestimmbar.

Dort dominiert der $1/x^2$ -Term (Zentrifugalpotential) in (16.34), also

$$x \rightarrow 0: \quad \chi''(x) - \frac{l(l+1)}{x^2} \chi(x) = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\chi(x) = C_0 x^{l+1}} \quad (C_0 - \text{beliebige Konstante}). \quad (16.29)$$

b) in der Ferne ($r \rightarrow \infty$)

Normierbarkeit: $\Phi(\vec{r})$ muß stärker als $1/r$ gegen null gehen $\Rightarrow \chi(x) \rightarrow 0$ für $x \rightarrow \infty$.

Auch hier für $x \gg 1$ genauere Aussagen möglich.

Dort dominiert der $1/4$ -Term in (16.34), also

$$x \rightarrow \infty: \quad \chi'' - \frac{1}{4} \chi = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\chi(x) = C_\infty e^{-x/2}} \quad (C_\infty - \text{beliebige Konstante}). \quad (16.30)$$

Lösen der Radialgleichung mit Reihenansatz

Wir kombinieren die Asymptotiken im

$$\text{Ansatz: } \chi(x) = x^{l+1} e^{-x/2} w(x). \quad (16.31)$$

Einsetzen in (16.34), Division durch die Vorfaktoren vor W , Sortieren nach Ableitungsordnungen gibt

$$xw'' + [2(l+1) - x]w' + [n(E_{\text{rel}}) - (l+1)]w = 0. \quad (16.32)$$

Die Koeffizienten sind hier ganze Potenzen von x .

Solche Diffgleichungen lassen sich gut durch Potenzreihen lösen.

Also Potenzreihenansatz

$$w(x) = \sum_{i=0}^{\infty} w_i x^i. \quad (16.33)$$

Einsetzen in (16.32) und sortieren nach Potenzen von x ergibt

..... weiter am Dienstag.

Einführung 19.12.2006

wir stecken tief im Wasserstoff-Atom:Radial-Wellenfkt. $R(r) = P(r)/r$ genügt der radialen S-Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + U_l(r) \right] P(r) = E_{\text{rel}} P(r); \quad U_l(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{\alpha}{r}.$$

dimensionslos: $x = 2r \sqrt{\frac{-2mE_{\text{rel}}}{\hbar^2}}$; Ansatz: $P(r) = x^{l+1} e^{-x/2} w(x)$.Gibt Gleichung für w :

$$xw'' + [2(l+1) - x]w' + [n(E_{\text{rel}}) - (l+1)]w = 0$$

mit $n(E_{\text{rel}}) = \frac{\alpha}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{-2E_{\text{rel}}}}$. Reihenansatz: $w(x) = \sum_{i=0}^{\infty} w_i x^i$

Das führt auf [Übungsrechnung während der Vorlesung]

$$\sum_{j=1}^{\infty} \{j(2l+1+j)w_j - (j - [n(E_{\text{rel}}) - l])w_{j-1}\} x^{j-1} = 0. \quad (16.34)$$

Jeder Summand muß einzeln verschwinden, also

$$\text{Rekursionsformel:} \quad w_j = \frac{j - [n(E_{\text{rel}}) - l]}{j(2l+1+j)} w_{j-1} \quad (j \geq 1). \quad (16.35)$$

Nacheinander einsetzen führt auf

$$w_i = w_0 \prod_{j=1}^i \left(\frac{j - [n(E_{\text{rel}}) - l]}{j(2l+1+j)} \right) = \frac{w_0}{i!} \prod_{j=1}^i \left(\frac{j - [n(E_{\text{rel}}) - l]}{j + 2l + 1} \right) \quad (16.36)$$

Wichtig ist das asymptotische Verhalten von $w(x)$ für $x \rightarrow \infty$.Dies wird durch die w_i mit großen i geregelt.Für große j gehen die Faktoren im letzten Produkt gegen 1, also

$$i \rightarrow \infty: \quad w_i \rightarrow \frac{C}{i!} \quad \text{mit} \quad C = w_0 \prod_{j=1}^{\infty} \left(\frac{j - [n(E_{\text{rel}}) - l]}{j + 2l + 1} \right). \quad (16.37)$$

Damit aber

$$x \rightarrow \infty: \quad w(x) = \sum_{i=1}^{\infty} w_i x^i \rightarrow C \sum_{i=1}^{\infty} \frac{x^i}{i!} = C e^x. \quad (16.38)$$

Es muß aber $w(x)e^{-x/2}$ gegen null gehen. Das geht nur, wenn $C = 0$, bzw. für $w_0 \neq 0$

$$\prod_{j=1}^{\infty} \left(\frac{j - [n(E_{\text{rel}}) - l]}{j + 2l + 1} \right) = 0. \quad (16.39)$$

Dieses Produkt verschwindet aber nur dann, wenn einer der Faktoren verschwindet, also wenn $n(E_{\text{rel}})$ ganz ist und größer l .

Das ist eine Quantisierungsbedingung an die Energie E_{rel} . Mit (16.34) nämlich

$$E_{\text{rel}}^{(nl)} = -\frac{\text{Ryd}}{n^2} \quad (n > l) \quad \text{mit der Rydbergenergie} \quad \text{Ryd} = \frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} = \frac{me^4}{32\pi^2\hbar^2\epsilon_0^2} \approx 13.61 \text{ eV} \quad (16.40)$$

Für ganze n verschwinden alle Koeffizienten w_i in der Reihe (16.34) mit $i > n - l$.

Damit wird die Reihe zum Polynom. Zu jeder erlaubten Kombination von n, l gehört ein Polynom.

Die mathematische Theorie zeigt, daß sich diese wie folgt darstellen lassen:

[hier stecken wahrscheinlich Tippfehler drin. Vor Benutzung in Literatur überprüfen.](#)

$$w_{nl}(x) = L_{n+l}^{2l+1}(x). \quad \text{Dabei} \quad L_n^m(x) := \frac{d^m}{dx^m} e^x \frac{d^n}{dx^n} x^n e^{-x} \quad (\text{zugeordnete Laguerre-Polynome}) \quad (16.41)$$

Damit Radialgleichung im Prinzip gelöst.

Nur noch Rücktransformation auf die ursprünglichen Größen:

$$x = 2r \sqrt{\frac{-2mE_{\text{rel}}}{\hbar^2}} = 2r \sqrt{\frac{+2m \text{ Ryd}}{n^2 \hbar^2}} = \frac{2r}{na_B}$$

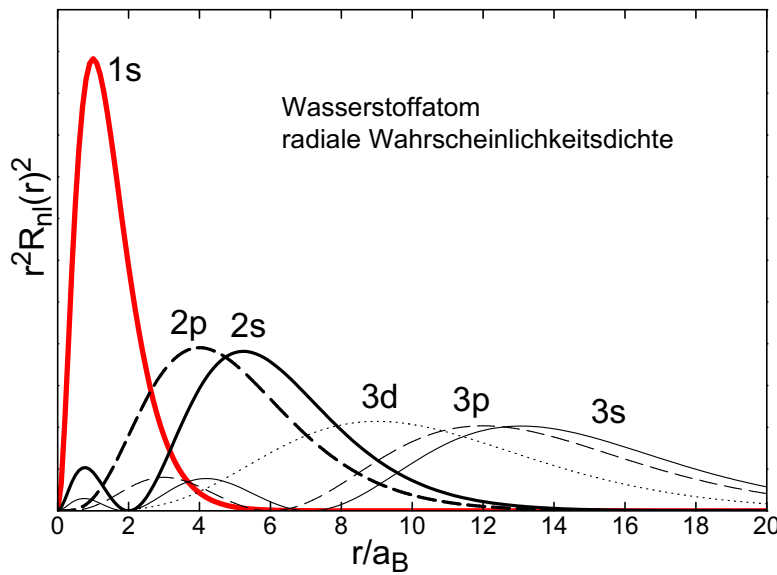
$$\text{mit dem Bohr-Radius } a_B = \sqrt{\frac{2m \text{ Ryd}}{\hbar^2}} = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{me^2} \approx 0.53 \text{ \AA}.$$

hier mus die erste Wurzel invers sein

 (16.42)

Damit die Radialwellenfunktion

$$R_{nl}(r) = \text{const.} \left(\frac{2r}{na_B} \right)^l \exp\left(-\frac{r}{na_B}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_B}\right). \quad (16.43)$$



16.6 Zusammenfassung der Quantenzahlen H-Atom (ohne Spin)

Wellenfunktion: $\Psi_{\vec{K}nlm}(\vec{R}, \vec{r}) = e^{i\vec{K}\vec{R}} e^{im\varphi} P_l^m(\cos\theta) R_{nl}(r)$ Energie: $E_{\vec{K}nlm} = \frac{\hbar\vec{K}^2}{2M} - \frac{\text{Ryd}}{n^2}$

Erhaltungsgröße	Eigenfunktion	Eigenwert	Quantenzahl
Gesamtimpuls \hat{P}	$e^{i\vec{K}\vec{R}}$	$\hbar\vec{K}$	\vec{K} Wellenvektor Schwerpunkt
z -Komponente Drehimpuls \hat{L}_z	$e^{im\varphi}$	$m\hbar$	m ganz, Magnetquantenzahl
Betragsquadrat Drehimpuls \hat{L}^2	$Y_{lm}(\varphi, \theta) = e^{im\varphi} P_l^m(\cos\theta)$	$l(l+1)\hbar^2$	l ganz, $l \geq m $, Nebenquantenzahl
Energie (innere Bew.) \hat{H}_{rel}	$e^{im\varphi} P_l^m(\cos\theta) R_{nl}(r)$	$-\text{Ryd}/n^2$	n ganz, $n > l$, Hauptquantenzahl

Entartung: - bezüglich m wegen Kugelsymmetrie
 - bezüglich l zufällig (Besonderheit Coulomb-Potential)

Entartungsgrad: $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$. (mit Spin $2n^2$)

Teil V

Störungstheorie

Eine sehr verbreitete Methode zur Erforschung von Quantensystemen wie Atome, Moleküle, Festkörper besteht darin, ihr Verhalten unter dem Einfluß äußerer Störungen (elektrische und magnetische Felder, Druck, Licht, ...) zu studieren. Um Rückschlüsse auf das ungestörte System ziehen zu können, muß die Störung hinreichend klein sein.

Theoretischer Hintergrund für solche Untersuchungen ist die Störungstheorie.

Man unterscheidet dabei 2 verschiedene Fragestellungen:

- Welchen Einfluß auf das Energiespektrum hat eine Störung?
Diese Frage hat nur Sinn, wenn die Störung zeitunabhängig ist, wie z.B. konstante äußere Felder bzw. zeitunabhängige Zusatzpotentiale.
- Wie reagiert ein Quantensystem auf eine zeitlich veränderliche Störung?
Wichtiges Beispiel hierfür sind die optischen Übergänge zwischen Energieniveaus, die durch das hochfrequente elektromagnetische Feld einer Lichtwelle verursacht werden.

17 Stationäre Störungen

Das ungestörte System werde durch den Hamiltonian \hat{H}_0 beschrieben, dessen Eigenfunktionen (EF) $|0k\rangle$ ²⁸ und dazugehörigen Eigenwerte (EW) E_{0k} bekannt seien.

Die zeitunabhängige Störung sei $\varepsilon\hat{V}$, wobei $\varepsilon \geq 0$ die Rolle eines kleinen Parameters spielt.

Die stationäre Schrödingergleichung des gestörten Systems lautet dann

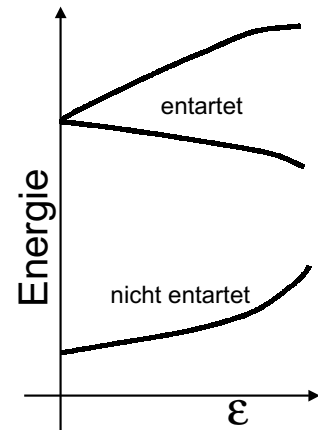
$$\left(\hat{H}_0 + \varepsilon\hat{V}\right) |\varepsilon k\rangle = E_{\varepsilon k} |\varepsilon k\rangle. \quad (17.1)$$

Es ist sinnvoll, dies als Funktion von ε zu betrachten. $\varepsilon = 0$ entspricht dem ungestörten System. Mit wachsendem ε werden sich die EW $E_{\varepsilon k}$ und EF $|\varepsilon k\rangle$ stetige Funktionen von ε sein.

²⁸ k zählt die EF durch, wir beschränken uns hier auf das diskrete Spektrum.

Im Energiespektrum sind bei hinreichend kleinem ε qualitativ folgende Effekte zu erwarten:

- i) entartete EW können aufspalten (z.B. Zeemann-Effekt).
- ii) nicht entartete EW verschieben sich nur.
- iii) die Effekte sind i.allg. linear in ε .
- iv) Verschiebungen klein im Vergleich zum Abstand benachbarter EW.



Mithin kann man bei kleinen Störungen jeden EW einzeln betrachten.

Quantitative Rechnung:

EF und EW als Potenzreihen in ε schreiben & abbrechen nach dem linearen Glied,

$$|\varepsilon k\rangle = |0k\rangle + \varepsilon |\delta\psi_k\rangle + \dots \qquad E_{\varepsilon k} = E_{0k} + \varepsilon \delta E_k + \dots, \qquad (17.2)$$

einsetzen in Schrödingergleichung (17.1), alles auf eine Seite, vernachlässigen alle Terme höherer Ordnung in ε :

$$0 = (E_{\varepsilon k} - \hat{H}_0 - \varepsilon \hat{V}) |\varepsilon k\rangle = (E_{0k} + \varepsilon \delta E_k - \hat{H}_0 - \varepsilon \hat{V}) |\varepsilon k\rangle = \varepsilon (\delta E_k - \hat{V}) |0k\rangle + (E_{0k} - \hat{H}_0) \varepsilon |\delta\psi_k\rangle.$$

Division durch ε , Skalarprodukt von links mit $|0m\rangle$, beachten daß $\langle 0m | \hat{H}_0 = E_{0m} \langle 0m |$:

$$0 = \delta E_k \delta_{mk} - \langle 0m | \hat{V} |0k\rangle + (E_{0k} - E_{0m}) \langle 0m | \delta\psi_k\rangle. \qquad \left(\delta_{mk} = \begin{cases} 1 & (m = k) \\ 0 & (m \neq k) \end{cases} \right). \quad (17.3)$$

Das beinhaltet 2 verschiedene Bedingungen:

$$\delta E_k \delta_{mk} = \langle 0m | \hat{V} |0k\rangle \qquad \text{für } E_{0m} = E_{0k} \qquad \text{(mit } |0k\rangle \text{ entartete Zustände)} \quad (17.4)$$

$$\langle 0m | \delta\psi_k\rangle = \frac{\langle 0m | \hat{V} |0k\rangle}{E_{0k} - E_{0m}} \qquad \text{für } E_{0m} \neq E_{0k} \qquad \text{(mit } |0k\rangle \text{ nicht entartete Zustände)} \quad (17.5)$$

Die erste Gleichung gibt die Energiekorrektur und die zweite die Korrektur zur Wellenfunktion.

Bei **entarteten EW** ist (17.4) darüber hinaus eine Gleichung für die Zustände nullter Ordnung!

Diese müssen so gewählt werden, daß sie den Störoperator \hat{V} diagonalisieren.

Das ist im Subraum der entarteten Eigenzustände immer möglich²⁹.

Eine solche an die Störung angepaßte Basis wird ab jetzt vorausgesetzt.

a) Energie 1. Ordnung

²⁹Man kann mit irgendeiner Basis $|j\rangle$ in diesem N-dimensionalen Subraum starten und erhält zunächst eine nichtdiagonale hermitesche $N \times N$ -Matrix $V_{jj'} = \langle j | \hat{V} | j' \rangle$. Deren Eigenwerte sind gerade die Energiekorrekturen δE_k und die Eigenvektoren $\vec{a}_k = (a_{k1}, \dots, a_{kN})$ liefern die gewünschten Zustände nullter Ordnung gemäß $|k\rangle = \sum_j a_{kj} |j\rangle$.

In dieser angepaßten Basis ergibt sich insgesamt für die Energie in 1. Ordnung:

$$E_{\varepsilon k} = E_{0k} + \langle 0k | \varepsilon \hat{V} | 0k \rangle. \quad (17.6)$$

Die Energieverschiebung ist also gerade der Erwartungswert des Störoperators mit den (angepaßten) ungestörten Wellenfunktionen.

b) Wellenfunktion 1. Ordnung

Wir stellen die gestörte Wellenfunktion als Linearkombination der ungestörten Zustände dar.³⁰

$$|\varepsilon k\rangle = |0k\rangle + \sum_m^{E_{0m} \neq E_{0k}} c_{km} |0m\rangle \quad \text{mit } c_{km} = \langle 0m | \varepsilon k \rangle$$

Unter Benutzung von (17.5) finden wir

$$c_{km} = \langle 0m | \varepsilon k \rangle = \langle 0m | 0k \rangle + \frac{\langle 0m | \varepsilon \hat{V} | k \rangle}{E_{0k} - E_{0m}} = \frac{\langle 0m | \varepsilon \hat{V} | k \rangle}{E_{0k} - E_{0m}} \quad \text{für } E_{0m} \neq E_{0k}. \quad (17.7)$$

Einsetzen gibt

$$|\varepsilon k\rangle = |0k\rangle + \sum_m^{E_{0m} \neq E_{0k}} |0m\rangle \frac{\langle 0m | \varepsilon \hat{V} | k \rangle}{E_{0k} - E_{0m}}. \quad (17.8)$$

Dies ist die Korrektur erster Ordnung zu den Eigenfunktionen. Sie wird durch die nichtdiagonalen Elemente der Störmatrix verursacht, die klein gegen die Energieabstände zu den anderen Energieniveaus bleiben müssen, damit die Korrektur insgesamt klein bleibt.

FROHE WEIHNACHTEN !

³⁰Aus dem Subraum der mit $|0k\rangle$ entarteten Zustände taucht nur $|0k\rangle$ selbst auf, weil wir eine angepaßte Basis voraussetzen, s.o.

18 zeitabhängige Störungen – Goldene Regel der QM

Zeitveränderliche Störungen können Quantensysteme zu Übergängen zwischen den E -Niveaus anregen.

Wir betrachten ein sehr wichtiges Beispiel: Absorption und Emission von Licht in Atomen.

Das spielte ja schon beim alten Bohr eine große Rolle: Er postulierte, daß Licht der Kreisfrequenz ω die Elektronen dazu anregen kann, von ihrem anfänglichen Energieniveau E_i in ein anderes Energieniveau E_f zu springen, wenn die Bedingung $\hbar\omega = |E_f - E_i|$ erfüllt ist.³¹

In der Schrödinger'schen QM muß das nicht postuliert werden.

Man kann den Einfluß einer elektromagnetischen Welle auf die Atomelektronen prinzipiell ausrechnen.

Dazu muß nur der Operator \hat{V} für die potentielle Energie des Elektrons im Feld der Welle zum Hamiltonoperator \hat{H}_0 des ungestörten Atomelektrons hinzugefügt und die zeitabhängige Schrödingergleichung gelöst werden.

Im Detail hat das einige Tücken, die wir durch geeignete Modellannahmen umschiffen werden.

So nehmen wir an, daß der Hamiltonoperator \hat{H}_0 des Elektrons im ungestörten Atom bekannt ist und seine stationäre Schrödingergleichung

$$\hat{H}_0 |0m\rangle = E_{0m} |0m\rangle \quad (18.1)$$

gelöst sei.³²

Bis zur Zeit $t = 0$ befinde sich das Elektron in einem stationären Zustand $|0i\rangle$ von \hat{H}_0 .

Dann durchquere ein Wellenzug endlicher Länge das Atom.

Das Wechselwirkungspotential mit ihm modellieren wir durch den zeitabhängigen Störoperator³³

$$\hat{V}(t) = 2\hat{v} e^{-\gamma t} \cos \omega t. \quad (18.2)$$

Ordentliche Wellenzüge dauern 10^{-8} s oder länger, also $\gamma < 10^8 \text{s}^{-1}$.

Die Lichtfrequenz ist viele Zehnerpotenzen größer: $\omega = 2\pi c/\lambda \approx 20 \times 10^8 \text{ms}^{-1}/5 \times 10^{-7} \text{m} \approx 4 \times 10^{15} \text{s}^{-1}$.

In jedem Falle gilt $\gamma \ll \omega$.

Wir berechnen nun den Zustand $|i(t)\rangle$, der sich für $t > 0$ aus $|0i\rangle$ entwickelt.

³¹Ich folge hier dem Brauch, mit dem Index i den Anfangszustand (engl. "initial state") zu bezeichnen und mit f den Endzustand ("final state").

³²Zumindest für das H-Atom haben wir das ja getan.

³³Bei sichtbarem Licht ist die Wellenlänge sehr viel größer als der Atomdurchmesser ($\lambda \approx 350\text{--}700 \text{nm}$, $a_B \approx 0.05 \text{nm}$). Die Feldstärken der Welle sind deshalb im Atom räumlich konstant, variieren aber zeitlich. Das Potential eines Elektrons am Orte \vec{r} im elektrischen Feld $\vec{E}(t)$ z.B. ist dann $\vec{E}(t)\vec{r}$. Für ein harmonisches Wechselfeld $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-\gamma t} \cos \omega t$ der Kreisfrequenz ω , dessen Amplitude exponentiell mit der Zeitkonstanten $T = 1/\gamma$ abklingt (endlicher Wellenzug) ergibt sich gerade die Form (18.2) mit $2\hat{v} = (\vec{E}_0 \cdot \vec{r})$.

Er genügt der Schrödingergleichung mit Störung:

$$i\hbar\partial_t |i(t)\rangle = \left(\hat{H}_0 + \varepsilon\hat{V}(t)\right) |i(t)\rangle \quad \text{Anfangsbedingung: } |i(t)\rangle|_{t=0} = |0i\rangle. \quad (18.3)$$

Er ist im allgemeinen kein stationärer Zustand des ungestörten Systems mehr.

Man kann ihn aber immer als Linearkombination der Eigenzustände von \hat{H}_0 darstellen:

$$|i(t)\rangle = \sum_m a_{im}(t)e^{-i\omega_m t} |0m\rangle. \quad (\omega_m = \frac{E_{0m}}{\hbar}) \quad (18.4)$$

Physikalische Bedeutung der Koeffizienten a_{im} :

Ihr Betragsquadrat $|a_{im}(t)|^2 = |\langle 0m|i(t)\rangle|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit, das System zur Zeit t im Zustand $|0m\rangle$ zu finden, wenn es bei $t = 0$ im Zustand $|0i\rangle$ war.

Anders ausgedrückt: das ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Störung innerhalb der Zeit t einen Übergang vom Anfangszustand $|0i\rangle$ in einen anderen Zustand $|0m\rangle$ verursacht hat.

Diese Übergangswahrscheinlichkeit ist dem Experiment direkt zugänglich. Da hat man ja eine Riesenzahl von Atomen, die mit unzähligen Wellenzügen beschossen werden, so daß die Anzahl der Atome im Zustand m proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit $|a_{im}|^2$ ist, wenn anfangs alle Atome im Zustand i saßen.

Nun werde ich die Berechnung dieser Größen mit der Dirac'schen Störungstheorie vorführen.

Um die Wahrscheinlichkeitsamplituden a_{im} zu berechnen, setzen wir die Entwicklung (18.4) in die Schrödingergleichung ein, führen die Zeitableitung entsprechend Produktregel aus, beachten $\hat{H}_0 |0m\rangle = \hbar\omega_m |0m\rangle$,

$$\sum_m e^{-i\omega_m t} (i\hbar\partial_t + \hbar\omega_m) a_{im} |0m\rangle = \sum_m e^{-i\omega_m t} (\hbar\omega_m + \varepsilon\hat{V}(t)) a_{im} |0m\rangle \quad \left| \begin{array}{l} \text{die } \hbar\omega_m\text{-Glieder heben} \\ \text{sich weg, also} \end{array} \right.$$

$$\sum_m e^{-i\omega_m t} i\hbar\partial_t a_{im} |0m\rangle = \sum_m e^{-i\omega_m t} \varepsilon\hat{V}(t) a_{im} |0m\rangle \quad \left| \begin{array}{l} \text{nun Skalarprodukt von links} \\ \text{mit definiertem Endzu-} \\ \text{stand } \langle 0f|, \text{ ausnutzen von} \\ \langle 0f|0m\rangle = \delta_{fm}, \text{ Division} \\ \text{durch } e^{-i\omega_f t} \end{array} \right.$$

$$i\hbar\partial_t a_{if}(t) = \varepsilon \sum_m e^{-i\omega_{mf}t} V_{fm}(t) a_{im}(t) \quad \text{Anfangsbed.: } a_{im}(0) = \delta_{im}$$

$$\text{Abkürzungen hierbei: } \omega_{mf} = \frac{1}{\hbar}(E_m - E_f) \quad \text{und} \quad V_{fm} = \langle 0f|\hat{V}(t)|0m\rangle. \quad (18.5)$$

Dies ist die allgemeine Bewegungsgleichung für die Übergangs-Amplituden $a_{if}(t)$.

Wir betrachten die Koeffizienten nun wieder als Funktionen des kleinen Parameters ε , die in eine Potenzreihe entwickelt werden können,

$$a_{if}(\varepsilon, t) = \sum_{l=0}^{\infty} a_{if}^{(l)}(t)\varepsilon^l. \quad (18.6)$$

Einsetzen in (18.5) und ordnen nach Potenzen von ε gibt

$$i\hbar \partial_t a_{if}^{(l+1)}(t) = \sum_m e^{-i\omega_{mf}t} V_{fm}(t) a_{im}^{(l)}(t). \quad \text{wobei } a_{im}^{(0)}(t) = \delta_{im} = \text{const.} \quad (18.7)$$

Zeitintegration liefert

$$a_{if}^{(l+1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_m \int_0^t e^{-i\omega_{mf}t'} V_{fm}(t') a_{im}^{(l)}(t') dt'. \quad (18.8)$$

Das ist eine Rekursionsformel in Bezug auf die Ordnung l des kleinen Parameters ε .

Sie erlaubt eine systematische Berechnung beliebiger Ordnungen.

Wir beschränken uns auf die niedrigste nichtriviale Ordnung $l = 1$:

$$a_{if}(t) = \delta_{if} + \frac{\varepsilon}{i\hbar} \int_0^t d\tau e^{i\omega_{fi}\tau} V_{fi}(\tau)$$

Dies ist das allgemeine Hauptresultat der (Dirac'schen) Störungstheorie erster Ordnung.³⁴

Nun Einsetzen des konkreten Störoperators (18.2) und Beschränkung auf $f \neq i$,

$$a_{if}(t) = \frac{\varepsilon 2v_{fi}}{i\hbar} \int_0^t d\tau e^{i(\omega_{fi}-\gamma)\tau} \cos \omega\tau. \quad (18.9)$$

Wir interessieren uns nur für die Situation nach Durchqueren des Wellenzuges, d.h. Zeiten $t \gg \gamma^{-1}$. Für solche Zeiten liefert der Integrand keinen Beitrag mehr und die Integration kann mit gutem Gewissen nach ∞ ausgedehnt werden. Das gibt

$$a_{if} = \frac{\varepsilon v_{fi}}{i\hbar} \int_0^\infty d\tau e^{i(\omega_{fi}-\gamma)\tau} 2 \cos \omega\tau = \frac{\varepsilon v_{fi}}{\hbar} \left[\frac{1}{\omega_{fi} + \omega + i\gamma} + \frac{1}{\omega_{fi} - \omega + i\gamma} \right]. \quad (t \gg \gamma^{-1}) \quad (18.10)$$

Je nach dem Vorzeichen von ω_{fi} hat der eine oder der andere Summand eine ausgesprochene Resonanz bei $\omega \approx |\omega_{fi}|$. Den jeweils anderen Summanden kann man wegen $\gamma \ll \omega$ dort getrost weglassen.

Für das Betragsquadrat ergibt das einheitlich

$$|a_{fi}|^2 = \frac{|\varepsilon v_{fi}|^2}{\hbar^2 (\omega - |\omega_{fi}|)^2 + \hbar^2 \gamma^2}. \quad (18.11)$$

Es ist üblich, dies durch die Abklingdauer $T = 1/2\gamma$ der Intensität des Wellenzuges zu dividieren und in der Form

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle 0f | \varepsilon \hat{v} | 0i \rangle|^2 \delta_\gamma(\omega - |\omega_{fi}|) \quad \text{mit} \quad \delta_\gamma(\Omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{\Omega^2 + \gamma^2}$$

³⁴Gültigkeitsbedingung:

Es muß $\max_m |a_{im}(t)|^2 \ll 1$ gelten, damit die Vernachlässigung der höheren Ordnungen in (18.5) gerechtfertigt ist.

als Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit zu schreiben (Goldene Regel).

- Zwischen Zuständen, deren Matrixelemente mit dem Störoperator verschwinden gibt es keine Übergänge (verbotene Übergänge) – im Rahmen der ersten Ordnung Störungstheorie.
- $\delta_\gamma(\Omega)$ ist eine Lorentzkurve mit der Halbwertsbreite 2γ und der Fläche 1.
- Für $\gamma \rightarrow 0$ ist das eine δ -Funktion, die dem E-Erhaltungssatz entspricht.
- Das Produkt aus Energieunschärfe $\hbar\gamma$ und Dauer T der Wechselwirkung mit dem Licht wird nie kleiner als $\hbar/2$ (*Energie-Zeit-Unschärfe-Relation*).
- Das typische $\gamma = 10^8\text{s}^{-1}$ entspricht einer Energieunschärfe von nur etwa $0.1\mu\text{eV}$ bzw. einer Wellenlängenunschärfe von einem Tausendstel Angstrom – das ist extrem gering.
- Die Übergangswahrscheinlichkeit von i nach f ist genauso groß wie die umgekehrte.
- Im Falle $E_f > E_i$ wird der Welle die Energie $\hbar\omega$ entzogen (Absorption), im umgekehrten Falle wird die Welle verstärkt (stimulierte Emission).

Teil VI

Mehrteilchensysteme

19 Elemente der Vielteilchen-Quantentheorie

Teilchen:	Elementarteilchen (e, p, n,)
	aber auch zusammengesetzte (Atomkerne, Atome, Moleküle, ...) wenn deren innere Struktur konstant bleibt
Vielteilchen-Systeme:	mehr als 2 bis zu gigantisch vielen Teilchen.
	Atome jenseits H \Leftrightarrow Periodensystem der Elemente
	makroskopische Körper \Leftrightarrow klass. Mechanik, Thermodynamik

Ich werde ausgewählte Grundprinzipien behandeln.

19.1 Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen

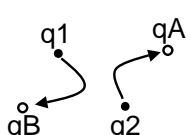
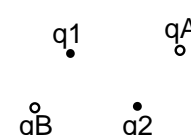
Postulat: Identische Teilchen sind in der Quantenmechanik ununterscheidbar.

Wie ist das gemeint?

Vertauschen identischer Teilchen ändert den QM Zustand nicht.

Begründung:

Zunächst Beschränkung auf 2 identische Teilchen.

Gedankenexperiment: 2 identische Teilchen	
Koordinatenmessung: $t=t_1: q_1, q_2$ $(t_2 > t_1)$ $t=t_2: q_A, q_B$	
Wo war Teilchen A zur Zeit t_1 ?	
klassische Mechanik: Bahnkurve verfolgen!	Quantenmechanik: Keine Bahnkurve (Heisenb.)
	
➔ Teilchen A von q_2	➔ Keine Antwort möglich! Teilchen prinzipiell ununterscheidbar !

Die Koordinaten der Teilchen sind messbar, aber nicht welches Teilchen wo sitzt.

Also ist der QM Zustand invariant gegen Teilchenvertauschung.

Bei mehr als 2 identischen Teilchen gilt das mutatis mutandis für jedes Paar davon.

mathematische Formulierung:

Zustand = Wellenfunktion $\Psi(q)$, wo $q = (q_1, q_2, \dots, q_N)$ Koordinaten aller Teilchen.

Ununterscheidbarkeitsprinzip: Vertauschung identischer Teilchen ändert den Zustand nicht.



D.h. er wird höchstens mit einem Phasenfaktor multipliziert.

19.2 Zwei Teilchenklassen: Fermionen und Bosonen

Für die Wellenfunktion bedeutet das: (o.B.d.A. für 2 Teilchen)

- Multiplikation mit Phasenfaktor $e^{i\varphi}$ bei Vertauschung identischer Teilchen.

$$\psi(q_1, q_2) = e^{i\varphi} \psi(q_2, q_1)$$

- Doppelt Vertauschen ist wie keinmal Vertauschen: $e^{2i\varphi} = 1$,

$$\psi(q_1, q_2) = e^{i\varphi} \psi(q_2, q_1) = e^{2i\varphi} \psi(q_1, q_2)$$

⇒ der Phasenfaktor ist also entweder -1 oder +1.

- Gleicher Phasenfaktor für die Vertauschung eines beliebigen Paares einer Teilchensorte (ansonsten wären die Teilchen der Sorte doch unterscheidbar).

In Bezug auf Teilchenvertauschung gibt es also nur 2 Teilchenklassen:

Fermionen:

- Wellenfunktion antisymmetrisch gegen Teilchenvertauschung.
- Benannt nach dem italienischen Physiker Enrico Fermi, 1901-1954, der 1926 die spätere Fermi-Statistik für Elektronen vorschlug.



Bosonen:

- Wellenfunktion symmetrisch gegen Teilchenvertauschung.
- Benannt nach dem indischen Physiker Satyendra Nath Bose, 1894-1974, der die entsprechende Statistik 1924 für Lichtquanten vorgeschlagen hat.



Zusammenhang mit dem Teilchen-Spin

Die Koordinaten q_i des Teilchens i enthalten neben den Raum-Koordinaten $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ für seine 3 Translationsfreiheitsgrade im allgemeinen noch weitere Variablen für eventuelle **innere Freiheitsgrade**.

Bei Elektronen, Protonen, Neutronen ist das eine Spinkoordinate σ mit 2 möglichen Werten $\pm 1/2$.³⁵

Sie repräsentiert den Eigendrehimpuls dieser Elementarteilchen.



³⁵Andere innere Freiheitsgrade der Elementarteilchenphysik wie Charm, Farbe, Aroma ... spielen in unserer irdischen Physik keine Rolle und können getrost weggelassen werden.

Bei zusammengesetzten Teilchen (Atomkerne) addieren sich die Spins zu einem Gesamtspin, der bei geraden Teilchenzahlen ganzzahlig ist und bei ungeraden Teilchenzahlen halbzahlig.

Photonen haben ebenfalls einen ganzzahligen Spin.

Alle Teilchen mit halbzahligen Spin sind Fermionen.

Alle Teilchen mit ganzzahligen Spin sind Bosonen.

Der Zusammenhang zwischen Vertauschungssymmetrie und Spin ergibt sich streng erst in der relativistischen Quantentheorie (Dirac 1926). Wenn man die Existenz eines solchen Zusammenhangs aber akzeptiert, bleibt eigentlich nur diese Möglichkeit. Wenn Teilchen mit halbzahligen Spin nämlich Bosonen wären, dann auch alle aus diesen zusammengesetzten Teilchen, auch solche mit ganzzahligen Spin (gerade Anzahl halbzahliger Spinteilchen). Also müßten dann alle Teilchen Bosonen sein.

Ich behandle nun der Reihe nach Vielteilchensystem ohne und mit Wechselwirkung.

19.3 Identische Teilchen ohne Wechselwirkung

Annahme: die Wechselwirkung zwischen den Teilchen sei vernachlässigbar.

z.B.: die Atome eines dünnen Gases.

Das bedeutet, der Hamiltonoperator ist additiv:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i, \quad (19.1)$$

wobei der i -te Summand ein Einteilchen-Hamilton-Operator ist, der nur auf die Koordinaten des Teilchens i wirkt. Das Einteilchenproblem sei gelöst, es gelte

$$\hat{H}_i \varphi_m(q_i) = \varepsilon_m \varphi_m(q_i). \quad (19.2)$$

Weil alle Teilchen des Systems identisch sind, haben alle den gleichen Einteilchen-Hamiltonian und damit auch das gleiche Energiespektrum mit den Quantenzahlen m ³⁶.

Wir bestimmen nun die Lösung der Schrödingergleichung des Vielteilchensystems

$$\hat{H}\Psi(q) = E\Psi(q). \quad (19.3)$$

Behauptung: Diese Lösungen lauten

$$\Psi(q) = A \sum_P \chi(P) \varphi_{m_1}(q_1) \varphi_{m_2}(q_2) \cdots \varphi_{m_N}(q_N) \quad \text{und} \quad E = \sum_i \varepsilon_{m_i}. \quad (19.4)$$

Hier läuft P über alle Permutationen der Quantenzahlen m_1, m_2, \dots, m_n .

Der Faktor $\chi(P)$ hat die Werte

$$\chi(P) = \begin{cases} \text{Fermionen:} & +1 \text{ wenn } P \text{ gerade} \\ & -1 \text{ wenn } P \text{ ungerade} \\ \text{Bosonen:} & +1 \end{cases} \quad (19.5)$$

³⁶Wie immer bisher verbirgt sich hinter m in der Regel ein Satz mehrerer Quantenzahlen.

A ist die Normierungskonstante.

Beweis:

Gesamthamiltonian (19.1) additiv \implies Separation der Variablen möglich.

Ergebnis zunächst:

$$\Psi = \varphi_{m_1}(q_1)\varphi_{m_2}(q_2)\cdots\varphi_{m_N}(q_N) \quad \text{und} \quad E = \sum_i \varepsilon_{m_i} \quad (19.6)$$

Dieser Zustand ist aber noch nicht invariant gegen Vertauschung v. Teilchen m. verschiedenen Quantenzahlen.

Aber E ist invariant gegen Teilchenvertauschung.

Damit ist jede Linearkombination von Produktwellenfunktionen, die durch Teilchenvertauschung auseinander hervorgehen, wieder eine Lösung der Schrödingergleichung (19.3).

Für jede Teilchensorte (Fermionen oder Bosonen) gibt es genau eine Linearkombination mit der richtigen Vertauschungssymmetrie, nämlich gerade (19.5). q.e.d.

Einführung 12.01.2007 letztes mal angefangen Vielteilchen-QM:

identische Teilchen sind in der QM grundsätzlich ununterscheidbar
 $\Rightarrow \psi(q_1, \dots, q_N)$ invariant gegen Koordinatenvertauschungen (Multiplikation m. Phasenfaktor)
 \Rightarrow es gibt 2 Teilchensorten

- **Bosonen:** ψ ist selbst invariant (symmetrisch in den q_i)
- **Fermionen:** ψ ändert Vorzeichen bei Vertauschen zweier Koordinaten

ohne Wechselwirkung:
$$\psi = A \sum_P \chi(P) \varphi_{m_1}(q_1) \varphi_{m_2}(q_2) \cdots \varphi_{m_N}(q_N)$$

Hier läuft P über alle Permutationen der Quantenzahlen m_1, m_2, \dots, m_n .

Bosonen	Fermionen
$\chi(P) = 1$	$\chi(P) = \begin{cases} +1 & \text{wenn } P \text{ gerade} \\ -1 & \text{wenn } P \text{ ungerade} \end{cases}$

19.3.1 Fermionen: Slater-Determinante und Pauli-Prinzip

Für Fermionen ist die Wellenfunktion offensichtlich gerade eine Determinante:

$$\text{Fermionen: } \psi = A \begin{vmatrix} \varphi_{m_1}(q_1) & \varphi_{m_1}(q_2) & \cdots & \varphi_{m_1}(q_N) \\ \varphi_{m_2}(q_1) & \varphi_{m_2}(q_2) & \cdots & \varphi_{m_2}(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{m_N}(q_1) & \varphi_{m_N}(q_2) & \cdots & \varphi_{m_N}(q_N) \end{vmatrix} \quad \text{Slater-Determinante} \quad (19.7)$$

In jeder Spalte taucht die gleiche Koordinate als Argument auf, während in einer Zeile gleiche Quantenzahlen auftauchen.

Sind 2 Sätze von Quantenzahlen m_i und m_j identisch, hat die Determinante 2 gleiche Zeilen und verschwindet. $\Psi = 0$ ist keine erlaubte Wellenfunktion, also folgt das

- a) **Pauli-Prinzip:**
 In einem System wechselwirkungsfreier identischer Fermionen gibt es kein Paar von Teilchen, das in allen Quantenzahlen übereinstimmt.

Das Pauli-Prinzip ist also eine Konsequenz der Ununterscheidbarkeit identischer Fermionen. Es bedeutet, daß die Teilchen nicht unabhängig voneinander auf die Einteilchen-Zustände verteilt werden können. Sie bewegen sich also nicht völlig unabhängig, obwohl sie wechselwirkungsfrei sind.

- b) Die Determinante wird auch null, wenn 2 Spalten gleich sind, also für gleiche Koordinaten eines Pairs von Fermionen. Es ist also unmöglich, 2 Fermionen mit gleichem Spin am gleichen Ort zu finden. Weil die Wellenfunktionen in der Regel glatte Ortsfunktionen sind, bedeutet dies anschaulich, "Fermionen mit parallelem Spin gehen sich aus dem Wege". Dies ist eine weitere Manifestation dafür, daß die quantenmechanische Vertauschungssymmetrie dafür sorgt, daß sich selbst wechselwirkungsfreie Teilchen nicht unabhängig voneinander bewegen. Die Vertauschungssymmetrie induziert so etwas wie eine effektive Wechselwirkung zwischen den Fermionen. Das ist die sogenannte

Austausch-Wechselwirkung. Diese bleibt auch bestehen, wenn – wie bei Elektronen – noch eine reale Wechselwirkung hinzukommt. Weil die elektrische Wechselwirkung zwischen gleichen Ladungen abstoßend ist, bedeutet das "sich aus dem Wege gehen" der Elektronen infolge Austauscheffekt eine Energieabsenkung, die sogenannte Austauschenergie, die in Atomen und Molekülen eine große Rolle spielt.

Bestimmung der Normierungskonstanten A :

(als Rechenübung)

$$\begin{aligned}
 1 &= \int dq_1 \dots dq_N \psi \psi^* \\
 &= \int dq_1 \dots dq_N \left(A \sum_P \chi(P) \varphi_{m_1}(q_1) \varphi_{m_2}(q_2) \dots \varphi_{m_N}(q_N) \right)^* \times \\
 &\quad \times \left(A \sum_{P'} \chi(P') \varphi_{m'_1}(q_1) \varphi_{m'_2}(q_2) \dots \varphi_{m'_N}(q_N) \right) \\
 &= A^2 \sum_{P, P'} \chi(P) \chi(P') \int dq_1 \varphi_{m_1}^*(q_1) \varphi_{m'_1}(q_1) \dots \int dq_N \varphi_{m_N}^*(q_N) \varphi_{m'_N}(q_N) \\
 &= A^2 \sum_{P, P'} \chi(P) \chi(P') \delta_{m_1 m'_1} \dots \delta_{m_N m'_N} \\
 &\quad \text{Das Produkt der } \delta \text{ ist ungleich null nur wenn } m'_i = m_i \forall i. \text{ Bei Fermionen bedeutet das} \\
 &\quad P' = P \text{ weil sich die } m_i \text{ alle voneinander unterscheiden. Mithin:} \\
 &= A^2 \sum_P \chi^2(P) = A^2 \sum_P 1 = A^2 \cdot N!
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{A = \frac{1}{\sqrt{N!}}}. \quad (\text{Nur für Fermionen!}) \quad (19.8)$$

19.3.2 Bosonen

Für Bosonen gilt das Pauli-Prinzip nicht. Jeder Einteilchenzustand kann mit beliebig vielen Teilchen besetzt werden.

Die Ununterscheidbarkeit führt aber auch bei wechselwirkungsfreien Bosonen zu einer gegenseitigen Beeinflussung der Teilchen. Das soll für 2 Teilchen demonstriert werden.

Für 2 unterschiedliche Teilchen ist die Wellenfunktion das einfache Produkt $\varphi_i(q_1) \varphi_j(q_2)$, wenn beide Einteilchen-Wellenfunktionen normiert sind. Die Wahrscheinlichkeit, beide Teilchen mit den gleichen Koordinaten $q_1 = q_2 = q$ zu finden ist proportional $|\varphi_i(q_1) \varphi_j(q_2)|^2$.

Die entsprechende Wellenfunktion von 2 identischen Bosonen in den Zuständen i und j ist das symmetrisierte Produkt

$$\Psi(q_1, q_2) = \frac{\varphi_i(q_1) \varphi_j(q_2) + \varphi_j(q_1) \varphi_i(q_2)}{\sqrt{2(1 + \delta_{ij})}}. \quad (19.9)$$

Wegen der Orthonormalität der Einteilchenwellenfunktionen ist der Normierungsnenner hier 2 für $i = j$, aber nur $\sqrt{2}$ für $i \neq j$. Im letzten Fall ist deshalb die Wahrscheinlichkeit für beide Teilchen

mit den gleichen Koordinaten q doppelt so groß wie für unterschiedliche Teilchen in den gleichen Zuständen. Sehr qualitativ kann man also sagen, Bosonen halten sich "gern" am gleichen Platz auf, während sich Fermionen lieber aus dem Wege gehen.

19.4 Das Konzept des selbstkonsistenten Feldes

Wir betrachten nun Vielteilchensysteme mit Wechselwirkung.

Konkret: N Elektronen im externen Potential $V(\vec{r})$.

Das ist ein Modell für Atome, Moleküle ... Stoffe mit unbeweglichen Atomkernen.

Dann $V(\vec{r}) =$ Potential der WW eines Elektrons mit allen Kernen.

Der Hamilton-Operator des Elektrons i im Kraftfeld der Kerne sei also

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} + V(\vec{r}_i) \quad (\Delta_i = \text{Laplace-Operator bezüglich Koordinaten von } i) \quad (19.10)$$

Hamilton-Operator des Vielelektronensystems:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i + \hat{H}_{ee} \quad \text{mit} \quad \hat{H}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (19.11)$$

Der ' an der Summe bedeutet, dass der Term $j = i$ ausgelassen wird (Elektron i wechselwirkt mit allen anderen, aber nicht mit sich selbst).

\hat{H}_{ee} : Operator der Elektron-Elektron-Wechselwirkung (Coulomb-WW).

Dafür soll die Schrödingergleichung gelöst werden:

$$\sum_i \left[-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} + V(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_j' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi(q_1, \dots, q_N) = E \psi(q_1, \dots, q_N). \quad (19.12)$$

Der Coulomb-Term koppelt jedes der N Elektronen mit jedem anderen.

- ⇒
- Die Schrödingergleichung ist nicht durch Separation lösbar.
 - Ihre Koeffizienten haben überdies noch Singularitäten (für $\vec{r}_i = \vec{r}_j$).

Für $N > 2$ ist das nicht mal numerisch exakt lösbar.

Ein erfolgreicher Ausweg: die Methode des selbstkonsistenten Feldes.

Es gibt viele verschiedene Varianten.

Hier nur die einfachste, das sogenannte Hartree-Potential

Sie geht auf den englischen Physiker bzw. Numeriker Douglas Rayner Hartree, 1897-1958, zurück.

Ausgangspunkt: Die Elektronen tragen die Ladung $-e$ und erzeugen das elektrostatische Potential

$$\hat{\Phi}(\vec{r}) = \sum_i \frac{-e}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}_i|}. \quad (19.13)$$

$\hat{\Phi}$ ist ein Operator, weil ja von allen N Elektronenpositionen abhängig.



Wir berechnen seinen Erwartungswert im Zustand ψ :

$$\Phi(\vec{r}) := \langle \hat{\Phi} \rangle = \int dq_1 \cdots dq_N \psi^*(q_1, \dots, q_N) \hat{\Phi} \psi(q_1, \dots, q_N) \quad (19.14)$$

$$= \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \int dq_1 \cdots dq_N \sum_i \frac{|\psi(q_1, \dots, q_N)|^2}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \quad (19.15)$$

$$\text{Trick mit der } \delta\text{-Funktion: } \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} = \int d^3x \frac{\delta(\vec{x} - \vec{r}_i)}{|\vec{r} - \vec{x}|} \quad (19.16)$$

$$= \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \int dq_1 \cdots dq_N \sum_i \int d^3x \frac{\delta(\vec{x} - \vec{r}_i) |\psi(q_1, \dots, q_N)|^2}{|\vec{r} - \vec{x}|} \quad (19.17)$$

$$= \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \int d^3x \frac{n(\vec{x})}{|\vec{r} - \vec{x}|} \quad \text{mit } n(\vec{x}) = \sum_i \int dq_1 \cdots dq_N |\psi(q_1, \dots, q_N)|^2 \delta(\vec{x} - \vec{r}_i). \quad (19.18)$$

$n(\vec{r})$ ist offensichtlich die mittlere Elektronendichte im System.

Der Erwartungswert $\Phi(\vec{r})$ heisst deshalb mittleres Feld³⁷ der Elektronen.

Hartree-Näherung:

$$\text{Ersetze } \hat{H}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}' \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{näherungsweise durch} \quad \hat{H}_{ee}^H(\vec{r}) = -e \sum_i \Phi(\vec{r}_i). \quad (19.19)$$

Damit wird die Schrödingergleichung (19.12) zu

$$\sum_i \left[-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m_e} + V(\vec{r}_i) - e\Phi(\vec{r}_i) \right] \psi(q_1, \dots, q_N) = E\psi(q_1, \dots, q_N). \quad (19.20)$$

Das ist die S-Gleichung ww-freier Teilchen in einem effektiven Potential $V(\vec{r}) - e\Phi(\vec{r})$!

Deren Lösung ist eine Slaterdeterminante (s. voriger Abschnitt):

$$\psi = A \sum_P \chi(P) \varphi_{m_1}(q_1) \varphi_{m_2}(q_2) \cdots \varphi_{m_N}(q_N) \quad \text{mit} \quad \chi(P) = \begin{cases} +1 & \text{wenn } P \text{ gerade} \\ -1 & \text{wenn } P \text{ ungerade} \end{cases}$$

³⁷mean field

Berechnen wir die mittlere Teilchendichte davon:

$$\begin{aligned}
n(\vec{r}) &= \sum_i \int dq_1 \dots dq_N \psi \psi^* \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \\
&= \sum_i \int dq_1 \dots dq_N \left(A \sum_P \chi(P) \varphi_{m_1}(q_1) \varphi_{m_2}(q_2) \dots \varphi_{m_N}(q_N) \right)^* \times \\
&\quad \times \left(A \sum_{P'} \chi(P') \varphi_{m'_1}(q_1) \varphi_{m'_2}(q_2) \dots \varphi_{m'_N}(q_N) \right) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \\
&= A^2 \sum_i \sum_{P, P'} \chi(P) \chi(P') \cdot \left[\prod_j \int dq_j \varphi_{m_j}^*(q_j) \varphi_{m'_j}(q_j) \right] \cdot \int dq_i \varphi_{m_i}^*(q_i) \varphi_{m'_i}(q_i) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \\
&= A^2 \sum_i \sum_{P, P'} \chi(P) \chi(P') \left[\prod_j \delta_{m_j m'_j} \right] \cdot \sum_{\sigma_i} |\varphi_{m_i}(\vec{r}_i, \sigma_i)|^2 \\
&\quad \text{Das Produkt der } \delta \text{ ist ungleich null nur wenn } m'_i = m_i \forall i. \text{ Bei Fermionen bedeutet das} \\
&\quad P' = P \text{ weil sich die } m_i \text{ alle voneinander unterscheiden. Mithin:} \\
&= A^2 \sum_i \sum_P \chi^2(P) \sum_{\sigma} |\varphi_{m_i}(\vec{r}, \sigma)|^2 = A^2 \sum_P \sum_{i, \sigma} |\varphi_{m_i}(\vec{r}, \sigma)|^2 = \sum_{i, \sigma} |\varphi_{m_i}(\vec{r}, \sigma)|^2
\end{aligned}$$

Zusammengefasst ergibt sich also folgendes Gleichungssystem

$$\left[-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m_e} + V_H(\vec{r}) \right] \varphi_m(\vec{r}, \sigma) = \varepsilon_m \varphi_m(\vec{r}, \sigma) \quad (19.21)$$

$$V_H(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma} \int d^3x \frac{|\varphi_{m_i}(\vec{x}, \sigma)|^2}{|\vec{r} - \vec{x}|} \quad (19.22)$$

Die erste Gleichung ist eine 1-Teilchen-Schrödingergleichung.

Sie bestimmt die 1-Teilchen-Wellenfunktionen (Orbitale) zum Potential $V_H(\vec{r})$.

In der zweiten Gleichung wird umgekehrt das Potential $V_H(\vec{r})$ aus diesen Orbitalen berechnet.

Zur i -Summe tragen hier die N Orbitale φ_{m_i} mit den tiefsten Energien ε_{m_i} bei.

Das Potential V_H muß also in (19.21) solche Orbitale erzeugen, dass es sich in (19.22) selbst reproduziert.

Es muß mit sich selbst konsistent sein. Also selbstkonsistent.

Deswegen heisst $V_H(\vec{r})$ **selbstkonsistentes** Hartree-Potential.

Es gibt noch andere selbstkonsistente Potentiale. Sie berücksichtigen neben dem mittleren elektrostatischen Elektronenpotential noch Beiträge von der Austausch-Wechselwirkung (Hartree-Fock) bzw. andere Korrelationseffekte (Dichtefunktional-Theorie). Die Selbstkonsistenzforderung bleibt aber immer die gleiche.

Im Zeitalter der Mikroprozessoren ist es möglich geworden, die entsprechenden Gleichungen auch für zunehmend komplexe atomare und molekulare Strukturen sowie Flüssigkeiten und feste Körper numerisch zu lösen. Letztlich macht man dabei nichts weiter, als zunächst ein geeignetes Start-Potential zu raten, dafür die Einteilchen-Schrödinger-Gleichung zu lösen (was oft schwer genug ist), aus den Lösungen die Dichten und daraus ein verbessertes effektives Potential zu berechnen

und dann den ganzen Zyklus von vorn anzufangen. Die Praxis und inzwischen auch mathematische Arbeiten zeigen, daß dies irgendwann hin zum selbstkonsistenten Feld konvergiert.

Die Ergebnisse zeigen, daß das selbstkonsistente Feld eine hervorragende Näherung für viele grundlegende Eigenschaften solcher Fermi-Systeme ist.

Dabei kommt es gar nicht immer auf den wirklichen quantitativen Verlauf der Felder an, allein die Möglichkeit der Beschreibung des Vielteilchensystems durch Einteilchen-Orbitale und einfache Symmetrie-Überlegungen liefern wichtige qualitative Einsichten.



Bei Atomen z.B. hat das effektive Potential Kugelsymmetrie. Das bedeutet, die Struktur der Orbitale bleibt wie beim Wasserstoff, sie sind das Produkt aus einem Winkel- und einem Radialanteil. Der Winkelanteil ist der gleiche wie beim Wasserstoff, entsprechend die beiden Drehimpuls-Quantenzahlen l und m . Das selbstkonsistente Potential geht nur in die Radialgleichung ein und modifiziert den Zusammenhang zwischen Energie und Hauptquantenzahl n . Der Grundzustand des Atoms mit der Ordnungszahl Z ist im Rahmen der Methode des selbstkonsistenten Feldes eine Slaterdeterminante aus Z Orbitalen zu den energetisch tiefsten Einteilchen-Energien. Das liefert die Schalenstruktur der Atome.

Analog bei Festkörpern. Hier ist das effektive Potential aus Symmetriegründen gitterperiodisch. Die zugehörigen Orbitale sind entsprechend Blochfunktionen mit den zugehörigen Energiebändern $E_\nu(\vec{k})$. Der Grundzustand des Festkörpers³⁸ entsteht, indem je ein Elektronen in die energetisch tiefsten Bandzustände gesetzt wird.

Dieses Thema verdient eine Vorlesungsreihe für sich, wir wenden uns aber der statistischen Thermodynamik zu.

³⁸in der Näherung des selbstkonsistenten Feldes

Teil VII

Statistische Thermodynamik

Die Statistische Thermodynamik verfolgt 2 Ziele:

- 1.) Die allgemeinen Gesetze der Thermodynamik aus mikroskopischen Bewegungsgesetzen abzuleiten.
- 2.) Die thermodynamischen Eigenschaften (Zustandsgleichungen, . . .) konkreter Stoffe zu berechnen.

Ziel 1 setzt mikroskopische Bewegungsgesetze voraus.



Boltzmann (1844-1906, Begründer der statistischen Physik) nahm an, daß die Teilchen der klassischen Mechanik genügen.

Bald nach Herausbildung der Quantenmechanik konnte man zeigen, daß auch diese zu den Hauptsätzen der Thermodynamik führt.

Das ist ein Wunder, wenn man bedenkt, wie unterschiedlich die Zustandsbegriffe von klassischer und Quantenmechanik sind!

Andererseits muß es so sein, wenn die Erfahrungssätze der Thermodynamik allgemeine Gültigkeit haben sollen, die nicht von den Details der mikroskopischen Beschreibung abhängt.

Zur Begründung der Thermodynamik sollte also eine universelle Eigenschaft der mikroskopischen Bewegung ausreichen, die sowohl in klassischer als auch Quantenmechanik gegeben ist.

Wir werden sehen:

das ist die Determiniertheit der zeitlichen Entwicklung des mikroskopischen Zustands.

20 Abgeschlossene Systeme

Wir betrachten makroskopische Systeme, deren Teilchenzahl N gigantisch ist.

Zunächst Beschränkung auf isolierte Systeme im Gleichgewicht.

20.1 Makrozustand

Einen Zustand im Sinne der phänomenologischen Thermodynamik nennen wir Makrozustand.

Er wird durch einige wenige Zustandsgrößen bestimmt, bei einem abgeschlossenen System im Gleichgewicht sind das $M = U, V, N$.

20.2 Mikrozustände

Einen auch mikroskopisch vollständig bestimmten Zustand nennen wir Mikrozustand.

klassische Teilchen: eine Koordinate und einen Impuls pro Freiheitsgrad, $m = (q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})$.

Diese spannen einen $6N$ -dimensionalen Raum auf, den Phasenraum.

Ein Mikrozustand ist ein Punkt im Phasenraum, kurz $m = (q, p)$.

Quantenteilchen: eine Zustandsfunktion $\Psi(q)$ aus dem Hilbertraum.

20.3 Erreichbare Mikrozustände

Sei nun ein Makrozustand M gegeben.

Dieser kann von unzähligen Mikrozuständen m realisiert werden.

Natürlich nur von solchen, deren Energie U ist.

Diese nennen wir erreichbare Mikrozustände des gegebenen Makrozustands.

Klassisch: alle Punkte auf der Hyperfläche $H(q, p) = U$.

alle stationären Zustände zur Energie U .

Quantenmechanisch: Also alle Lösungen von $\hat{H}\Psi_m = E_m\Psi_m$, für die $E_m = U$.

m repräsentiert dabei die Quantenzahlen der stationären Zustände.

20.4 Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes

Es ist hoffnungslos vorhersagen zu wollen, ob und wann ein Mikrozustand mal erreicht wird.

Die Statistik macht Aussagen über Mittelwerte und deren Schwankungen.

Eine physikalische Größe f habe im Mikrozustand m den Wert f_m . Dann ist

$$\bar{f} = \sum_m w_m f_m \quad \text{der Mittelwert von } f, \quad (20.1)$$

$$\Delta f = \sqrt{\sum_m w_m (f_m - \bar{f})^2} \quad \text{die Schwankung von } f. \quad (20.2)$$

Zur Mittelung braucht man die Häufigkeiten w_m der Mikrozustände.

Wie könnte man die bestimmen? Im Prinzip so:

- ermittle in regelmäßigen Zeitabständen den Mikrozustand
- zähle die Anzahl N_m des Auftretens von m
- Häufigkeit = N_m/N (wo $N = \sum_m N_m$ Gesamtzahl d. Messungen)
- besser: Häufigkeit von m gleich $\lim_{N \rightarrow \infty} N_m/N$.

Schönheitsfehler: Das Ergebnis könnte vom Anfangszustand abhängen.

Wir betrachten Systeme, die nach hinreichend langer Zeit immer ins makroskopische Gleichgewicht übergehen.

Ausweg: Mittelwerte (20.1) und Schwankungen (20.2) makroskopischer Größen hängen dann nicht mehr vom Anfangszustand ab.

Sie können also mit Häufigkeiten w_m berechnet werden, die über alle möglichen Anfangszustände gemittelt sind.

Definition:

Unter der *Wahrscheinlichkeit* w_m eines Mikrozustandes m verstehen wir die relative Häufigkeit, mit der er in Systemen mit gegebenem Makrozustand M auftritt, wenn über die Zeit und über alle erreichbaren Anfangszustände gemittelt wird. Verschiedene Anfangszustände gehen dabei mit gleichem Gewicht ein.

Kann man diese Wahrscheinlichkeiten w_m ausrechnen? Ja, ganz allgemein und das Ergebnis überrascht:

In einem abgeschlossenen System mit dem Makrozustand M haben alle erreichbaren Mikrozustände die gleiche Wahrscheinlichkeit. Es gilt also

$$w_m(M) = \begin{cases} 0 & \text{falls } m \text{ nicht erreichbar,} \\ 1/g(M) & \text{falls } m \text{ erreichbar.} \end{cases} \quad (20.3)$$

Dabei ist $g(M)$ die Zahl der erreichbaren Mikrozustände von M , genannt sein statistisches Gewicht.

Beweis für klassische Systeme

Ausschlaggebend ist die Determiniertheit der Zustandsänderung:

bei gegebenem Anfangszustand $m_0 = (q_0, p_0)$ gibt es genau eine Bahnkurve $m(t) = (q(t), p(t))$, das bedeutet eine eindeutige Abbildung der Menge aller erreichbaren Mikrozustände in sich.

Mittelung über alle erreichbaren Anfangszustände mit gleichem Gewicht bedeutet zu jeder Zeit Mittelung über alle erreichbaren Zustände mit gleichem Gewicht³⁹. q.e.d.

Beweis für Quantensysteme

Das gleiche, denn die Zustände entwickeln sich auch in der QM deterministisch.⁴⁰

Die Aussage (20.3) scheint dem gesunden Menschenverstand zu widersprechen. Ein Zustand, wo alle Teilchen in einer Ecke sitzen, soll die gleiche Wahrscheinlichkeit haben, wie einer, wo sie schön gleich verteilt sind?

Doch! Dieser Widerspruch ist ein scheinbarer.

Denken wir ans Zahlenlotto. Jede Zahlenkombination hat die gleiche Wahrscheinlichkeit. Also (1,2,3,4,5,6) wird auf lange Sicht ebenso häufig gezogen, wie (6,13,16,26,35,49). Erstere Kombination gehört zur Kategorie "alle Zahlen der Reihe nach in einer Ecke", die zweite zur Kategorie "Zahlen einigermaßen gleichverteilt". Der gesunde Menschenverstand weiß, Kategorie 2 ist sehr häufig, Kategorie 1 extrem selten. Das liegt aber nicht daran, dass der Mikrozustand (6,13,16,26,35,49) häufiger auftritt als der Mikrozustand (1,2,3,4,5,6), sondern daran, dass der Makrozustand "Zahlen einigermaßen gleichverteilt" noch durch extrem viele andere Mikrozustände realisiert werden kann (fast alle sind von diesem Typ), der Makrozustand "alle Zahlen der Reihe nach in einer Ecke" aber nur noch durch (44,45,46,47,48,49).

Anmerkung:

³⁹das Zeitmittel läuft also leer, was aber nicht weiter stört.

⁴⁰Man sieht es hier aber auch ganz einfach explizit: Betrachten wir zunächst einen konkreten Anfangszustand $|m_0\rangle$. Das ist ein stationärer Zustand. Er ändert sich also zeitlich nicht (bis auf einen hier unwesentlichen Phasenfaktor). Mitteln über alle Anfangszustände m_0 liefert also immer das gleiche wie zu Beginn. q.e.d.

20.5 Statistisches Ensemble: mikrokanonische Gesamtheit

Mitteln über die Anfangszustände ist Mittelung über ein Ensemble von Systemen.

Ein solches statistische Ensemble besteht aus einem Pulk identischer Systeme, die aus verschiedenen Mikrozuständen starten und sich danach unabhängig voneinander entwickeln.

Bei abgeschlossenen Systemen ist am Start jeder Mikrozustand der Energie U mit genau einem System besetzt. Wie wir gesehen haben, bleibt er auch danach einfach besetzt (wenn auch evtl. mit einem anderen System). Man nennt dieses stabile Ensemble von Systemen mit festgelegter Energie U eine mikrokanonische Gesamtheit.

Einführung 26.01.2007

angefangen: STATISTISCHE THERMODYNAMIK

20. Abgeschlossene Systeme

(konkret: Modellsystem Gas)

Makrozustand: $M = (U, V, N)$ Mikrozustand: $m = \begin{cases} (q, p) & \text{klassische Mechanik} \\ \psi(q) & \text{QM} \end{cases}$ erreichbarer Mikrozustand: m ist mögliche Realisierung von M .Wahrscheinlichkeit von m : $w_m(M) = \begin{cases} 1/g(M) & \text{wenn } m \text{ erreichbar} \\ 0 & \text{wenn nicht} \end{cases}$ $g(M) = \text{Anzahl erreichbarer } m \text{ in } M = \text{statistisches Gewicht von } M$.mikrokanonische Gesamtheit: Ensemble aller erreichbaren m in (U, V, N) .**20.6 Informationsentropie eines Makrozustandes**Wir werden sehen: die Zahl g erreichbarer Mikrozustände ist gigantisch.

Es ist deshalb günstig, mit dem Logarithmus zu arbeiten.

$$\sigma(M) = \ln g(M) \quad \text{Informationsentropie eines abgeschlossenen Systems im Makrozustand } M \quad (20.4)$$

Informationsentropie aus folgenden Gründen:

- die Informationskapazität von g Zuständen ist $\log_2 g \text{ bit} = \ln g / \ln 2 = \sigma / \ln 2$.
- wir werden sehen: thermodynamische Entropie $S = k\sigma$.

20.7 Modellfall ideales GasModell: N wechselwirkungsfreie Teilchen eingesperrt in einem Würfel $V = L^3$.Mikrozustände: Erinnerung an Quantenmechanik

- 1 Teilchen in 1D eingesperrt auf Länge L :
 $E(n) = n^2 E_L$ mit $E_L = \frac{h^2}{8mL^2}$ ⁴¹ und $n = 1, 2, \dots$
- 1 Teilchen 3D: einfach die Summe der Energien der einzelnen Dimensionen
 $E(k, l, m) = (k^2 + l^2 + m^2) E_L$ mit k, l, m beliebig natürlich.

⁴¹hier ist m die Teilchenmasse. Der intelligente Leser wird das von dem m für Mikrozustand unterscheiden können.

- analog N Teilchen in 3D:
 $E(\vec{n}) = \vec{n}^2 E_L$, dabei \vec{n} Vektor aus $3N$ natürlichen Zahlen.

Ein Mikrozustand wird hier durch ein $3N$ -Tupel natürlicher Zahlen charakterisiert, $m = \vec{n}$.

Erreichbare Mikrozustände: Jene mit $E(\vec{n}) = U$ bzw. $\vec{n}^2 = U/E_L$.

Statistisches Gewicht:

$$\begin{aligned}
 g &= \text{Anzahl } 3N\text{-dimensionaler natürlichzahliger Vektoren } \vec{n} \text{ mit der Länge } \sqrt{U/E_L}. \\
 &= \text{Zahl von Punkten mit natürlichzahligen Koordinaten auf Kugeloberfläche} \\
 &\quad \text{mit Radius } r = \sqrt{U/E_L} \text{ im } R^{3N}. \\
 &\approx \text{Zahl dieser Punkte in Kugelschale der Dicke 1 (falls } r \gg 1, N \gg 1) \\
 &= \frac{1}{2^{3N}} \frac{dV(r)}{dr} \text{ wo } V(r) = \frac{(\sqrt{\pi}r)^{3N}}{(3N/2)!} \text{ Kugelvolumen. (3N gerade)} \\
 &\quad \text{die } 2^{3N} \text{ kommen daher, dass pro f-Grad nur die halbe Achse zählt (} n > 0) \\
 &\quad \text{identische Mikroteilchen ununterscheidbar } \Rightarrow \text{ teilen durch } N! \text{ Vertauschungen} \\
 &= \frac{3\pi^{3N/2}}{(N-1)!(3N/2)!2^{3N}} \left(\frac{U}{E_L}\right)^{(3N-1)/2}.
 \end{aligned}$$

Übergang zur Informationsentropie, dabei beachten $N \approx N_A \approx 10^{23} \gg \gg 1$, also $N-1 = N$,
 $\ln N! = N \ln N - N$ (Stirling-Formel) und $E_L = h^2/(8mL^2)$, gibt:

$$\sigma(U, V, N) = N \ln \left[\left(\frac{4\pi m U}{3h^2 N} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] + \frac{5}{2} N. \quad (\text{Informationsentropie ideales Gas}) \quad (20.5)$$

Vergleich mit thermodynamischer Entropie des idealen Gases (s. Thdyn-Skripte):

$$S(U, V, N) = kN \ln \left[\frac{U^{3/2} V}{U_0^{3/2} V_0} \right] + S_0 \quad \text{Man erinnere sich: } S \text{ ist nur relativ zum Wert in einem} \quad (20.6) \\
 \text{anderen Zustand (mit Index 0) angebbar.}$$

Die Abhängigkeiten von U, V, N sind tatsächlich die gleichen (beachte: $U_0 \sim N, V_0 \sim N, S_0 \sim N$)!

Abschätzung typischer Größenordnungen

Machen wir für 1 mol Gas unter Normalbedingungen.

$N = N_A \approx 6 \times 10^{23}$. Groß genug für jegliche Statistik.

$U = 1.5NkT \approx 10^{24} \times 1.4 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \times 300\text{K} \approx 4\text{kJ}$.

$E_L = h^2/8mL^2$ mit sagen wir $m = 10^4 m_e \approx 10^{-26} \text{ kg}$ (He) sowie $L^3 = 22 \text{ l}$ gibt

$E_L = (6 \times 10^{-34} \text{ Js})^2 / (8 \times 10^{-26} \text{ kg} \times 0.08 \text{ m}^2) \approx 5 \times 10^{-41} \text{ J}$.

Also ist der Kugelradius $r = \sqrt{U/E_L} \approx 10^{22}$ wirklich extrem viel größer als 1.

Für die Informationsentropie ergibt sich $\sigma \approx (10 + 2.5)N \approx 10^{25}$.

Und das statistische Gewicht ist noch gigantischer: $g = e^\sigma = 10^{10^{24}}$!

Eine Zahl mit 10^{24} Ziffern! Unvorstellbar riesig.

Ihr Informationsgehalt ist: $10^{25} \text{ bit} = 10^{15} \text{ Gigabyte}$.

Mehr als 100000 Gigabyte pro Erdbewohner. Alle Computer der Welt reichen nicht zum Abspeichern.

Die Informationsentropie σ hat etwa die gleiche Größenordnung wie die Teilchenzahl N .
Fazit: Sie ist also riesig und das statistische Gewicht $g = e^\sigma$ überaus gigantisch.
Dies gilt nicht nur für das ideale Gas, sondern für die meisten makroskopische Systeme.

Übungsaufgabe 12 zum 30.01.07

INFORMATIONSENTROPIE

1. Bestimme den absoluten und relativen Fehler der vereinfachten Stirling-Formel $\ln(N!) \approx N \ln N - N$ für $N = 10, 10^2, 10^3, \dots, 10^6$.
2. Berechne die Informationsentropie $\sigma(M) = \ln g(M)$ eines eindimensionalen idealen Gases wechselwirkungsfreier Teilchen der Masse m . Die Parameter des Makrozustandes $M = (U, L, N)$ sind Teilchenzahl N , Länge L des Intervalls in dem die Teilchen eingesperrt seien und ihre Gesamtenergie U .

Einführung 26.01.2007 20. Abgeschlossene Systeme	STATISTISCHE THERMODYNAMIK (konkret: Modellsystem Gas)
<u>Mikrozustand:</u> $m = \begin{cases} (q, p) & \text{KM} \\ \psi(q) & \text{QM} \end{cases}$	<u>Makrozustand:</u> $M = (U, V, N)$
erreichbarer Mikrozustand: $m \in M$ (m realisiert M) $g(M) = \text{Anzahl der } m \in M = \text{statistisches Gewicht von } M.$	
<div style="border: 1px solid black; display: inline-block; padding: 5px;"> • <u>Informationsentropie:</u> $\sigma(M) = \ln g(M).$ </div>	
ideales Gas: $\sigma = N \ln \left[\left(\frac{4\pi m U}{3h^2 N} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] + \frac{5}{2}N.$	

21 Thermischer Kontakt: Temperatur & Entropie

System 1	System 2
U_1	U_2
V_1	V_2
N_1	N_2

feste Wand: durchlässig f. Energie (Wärme)
undurchlässig f. Teilchen

Wir betrachten folgendes abgeschlossenes System:

2 makroskopische Teilsysteme in Wärmekontakt,
ohne Teilchenaustausch,

Teilvolumina V_i fest.

Energieaustausch schwach, so daß

- Mikrozustände $m = (m_1, m_2)$ gegeben durch Quantenzahlen m_i der ungestörten Teilsysteme,
- die Teilsysteme statistisch unabhängig,
- Gesamtenergie gleich Summe der Teilenergien, $E_m = E_{1,m_1} + E_{2,m_2}$, bzw. $U = U_1 + U_2$.

21.1 Wahrscheinlichkeit einer Konfiguration

Konfiguration: Makrozustand mit bestimmten U_1 und $U_2 = U - U_1$.

Die Zahl der Mikrozustände zu einer Konfiguration ist wegen der statistischen Unabhängigkeit der Teile gleich dem Produkt der Zahlen erreichbarer Mikrozuständen in den Teilen:⁴²

$$g_K(U_1) = g_1(U_1) \cdot g_2(U - U_1). \tag{21.1}$$

Das statistische Gewicht des Gesamtsystems ist damit

$$g_{tot}(U) = \sum_{U_1} g_1(U_1) g_2(U - U_1). \tag{21.2}$$

⁴²Zur Vereinfachung werden hier und im folgenden die Argumente V_i, N_i nicht ausgeschrieben, da sie laut Voraussetzung ohnehin unveränderlich sind.

Wie häufig tritt die Konfiguration mit der Energie U_1 auf? Offensichtlich

$$w_K(U_1) = \frac{g_K(U_1)}{g_{tot}(U)} = \frac{g_1(U_1)g_2(U - U_1)}{g_{tot}(U)}. \tag{21.3}$$

Logarithmen sind günstiger:

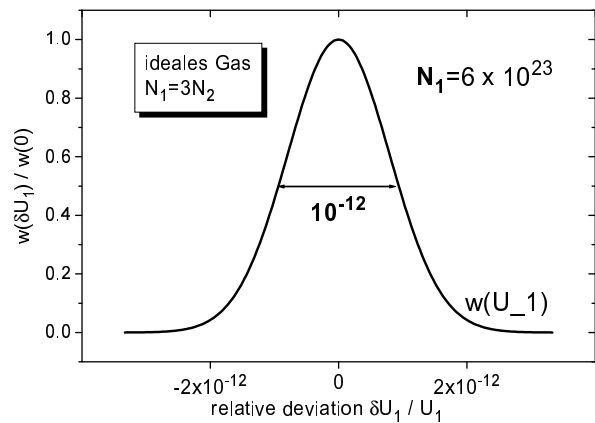
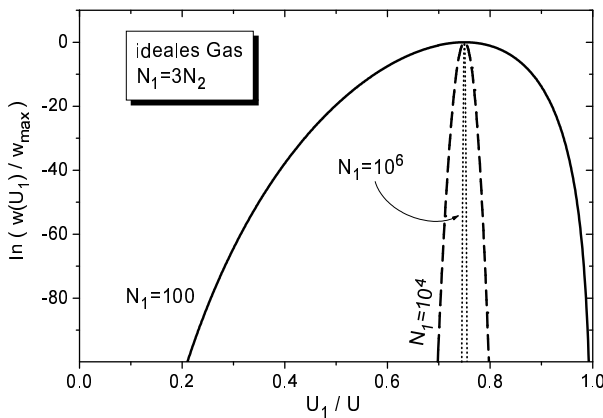
$$\ln w_K(U_1) = \sigma_K(U_1) - \sigma_{tot}(U) = \sigma_1(U_1) + \sigma_2(U - U_1) - \sigma_{tot}(U) \quad (\text{mit } \sigma_i = \ln g_i) \tag{21.4}$$

Konkret für 2 ideale Gase:

Da hatten wir $\sigma_i = \ln g_i = \frac{3}{2}N_i \ln U_i + C_i$, wobei C_i unabhängig von U_i .

Also ergibt sich $\ln w_K(U_1) = \frac{3}{2}[N_1 \ln U_1 + N_2 \ln (U - U_1)] + C$

Diese Funktion ist in der linken Abbildung für wachsende N_1 dargestellt.



Es tritt ein Maximum auf, das mit wachsender Teilchenzahl rasch schärfer wird.

Bei realistischen Teilchenzahlen ist dies nur etwa $10^{-12}U_1 \approx U_1/\sqrt{N}$ breit !!!

Die rechte Abbildung zeigt dafür die Wahrscheinlichkeitsverteilung $w_K(U_1)$.

Dies gilt nicht nur speziell für ideale Gase, sondern ist typisch für makroskopische Systeme.

Die Häufigkeitsverteilung $w_K(U_1)$ der Konfigurationen hat ein ausgeprägtes Maximum, dessen Halbwertsbreite nur etwa $U_1/\sqrt{N_1} \approx 10^{-12}U_1$ ist.

So genau kann niemand Energien messen, also ist der Mittelwert $\bar{U}_1 = \sum_{U_1} w_K(U_1)U_1$ praktisch gleich dem wahrscheinlichsten Wert.

Fazit:
Ein abgeschlossenes System befindet sich praktisch immer in der wahrscheinlichsten Konfiguration.

21.2 Entropie

Praktisch alle Mitglieder des statistischen Ensembles realisieren die wahrscheinlichste Konfiguration.

⇒ dies ist die Gleichgewichtskonfiguration des Gesamtsystems.

⇒ Bedingung für thermisches Gleichgewicht: g_1g_2 maximal bzw. $\sigma_1 + \sigma_2$ maximal.

Thermodynamik (Planck):

“Jeder in der Natur stattfindende Prozeß verläuft in der Art, daß die Summe der Entropien sämtlicher an dem Prozeß irgendwie beteiligten Körper nicht kleiner wird”

Anscheinend hat $\sigma_1 + \sigma_2$ gerade diese Eigenschaft, maximal zu sein im Gleichgewicht.

Also spielt σ die Rolle der Entropie. Fehlt nur ein konstanter Faktor:

$$\boxed{S = k\sigma = k \ln g}. \quad \text{Das ist die berühmte Entropie-Formel von Boltzmann.} \quad (21.5)$$

Auf seinem Grabstein steht sie in der Form⁴³ $S = k \ln W$.

Daß k gerade die Boltzmannkonstante ist, werden wir gleich sehen.

21.3 Temperatur

Notwendige Bedingung für das Maximum von $\sigma_1 + \sigma_2$:

$$0 = \frac{\partial}{\partial U_1} [\sigma_1(U_1) + \sigma_2(U - U_1)] = \sigma_1'(U_1) - \sigma_2'(U - U_1). \quad (\text{wo } \sigma' = \frac{\partial \sigma}{\partial U})$$

Thermisches Gleichgewicht: σ' in beiden Untersystemen.

Da σ' oft vorkommt, führen wir ein neues Symbol ein:

$$\beta := \frac{\partial \sigma}{\partial U}. \quad (21.6)$$

Erinnerung an Thermodynamik:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial k\sigma}{\partial U} = k\beta \quad \text{bzw.} \quad \boxed{\beta = \frac{1}{kT}} \quad (21.7)$$

Test für's ideale Gas:

$$\sigma = \frac{3}{2}N \ln U + C \Rightarrow \beta = \frac{3N}{2U} \Rightarrow U = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2}NkT.$$

Das stimmt, wenn k tatsächlich die Boltzmannkonstante ist.

Übungsaufgabe zum 06.02.07

Betrachten Sie ein System von N identischen harmonischen Oszillatoren. Es besitze die Energie

$$E = \left(n + \frac{N}{2}\right) \hbar\omega \quad (n \geq 0; \text{ ganz}).$$

1. Berechnen Sie das statistische Gewicht $g(E)$.
2. Berechnen Sie Entropie S und Temperatur T als Funktionen der Energie E .
3. Geben Sie den Zusammenhang zwischen der Quantenzahl n und der Temperatur T an.

Tip: steht im Nolting.

⁴³Wird jedenfalls immer behauptet, ich war noch nicht dort.

21.4 Druck und chemisches Potential

Formel (21.5) für die Entropie hat weitere Konsequenzen.

Aus der Thermodynamik wissen wir nämlich $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$,
d.h., die Entropie S ist als Funktion dieser Variablen ein thermodynamisches Potential.
Aus ihr läßt sich nicht nur die Temperatur gemäß (21.7) berechnen,
sondern auch alle anderen relevanten Variablen:

$$p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = kT \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V} \right)_{U,N} \quad \text{Druck} \quad (21.8)$$

$$\mu = - T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} = -kT \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{U,V} \quad \text{chemisches Potential} \quad (21.9)$$

Die Bestimmung der thermodynamischen Eigenschaften eines abgeschlossenen Systems ist damit gemäß (21.5) auf die Berechnung der Zahl g seiner Mikrozustände als Funktion von (U, V, N) zurückgeführt.

Test am idealen Gas:

Formel (20.5) in die Druckformel eingesetzt liefert $p = \frac{kTN}{V}$. Das ist gerade die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases. Die kalorische Zustandsgleichung hatten wir schon im vorigen Abschnitt aus der Temperaturformel erhalten. Mit dem chemischen Potential werden wir uns erst später befassen.

Rolle von Druck und chemischem Potential für das Maximum der Konfigurationsentropie

Nun kehren wir zu unseren beiden Teilsystemen zurück. Bisher hatten wir nur Energieaustausch zugelassen und gefunden, daß die Konfigurationsentropie $\sigma_1 + \sigma_2$ maximal wird, wenn beide Temperaturparameter (21.7) gleich sind. Läßt man auch veränderliche Teilvolumina bei konstantem Gesamtvolumen zu (Zwischenwand beweglich), ergibt sich analog als zusätzliche Bedingung für das Entropiemaximum gerade die Gleichheit beider $\partial\sigma_i/\partial V_i$, d.h. der Drücke. Die wahrscheinlichste Konfiguration ist unter diesen Bedinugen jene mit gleichen Temperaturen und Drücken in beiden Teilen. Wird zusätzlich noch Teilchenaustausch zugelassen, müssen zusätzlich noch die beiden chemischen Potentiale gleich sein. Das sind gerade die Bedingungen für das Gleichgewicht aus der phänomenologisch Thermodynamik. Die wahrscheinlichste Konfiguration der Statistik entspricht also dem Gleichgewicht der Phänomenologie.

Im folgenden wollen wir uns der Einfachheit halber wieder auf den Energieaustausch beschränken.

21.5 Gesetz der Entropiezunahme

Anfangszustand: Teilsysteme voneinander isoliert mit irgendwelchen Energien U_{i0} .

I-Entropie Gesamtsystem: $\sigma_K(U_{10}, U_{20}) = \ln g_1(U_{10})g_2(U_{20}) = \sigma_1(U_{10}) + \sigma_2(U_{20})$.

Nun ermöglichen wir thermischen Kontakt (schwachen Energieaustausch).

Ausgleichsvorgänge beginnen – darüber sagt unsere Statistik nichts.

Aber über den Gleichgewichtszustand am Ende:

Gesamt-Energie: $U = U_{10} + U_{20}$,

die Menge erreichbarer Mikrozustände vergrößert sich um alle Konfigurationen mit $U_1 \neq U_{10}$.

Damit wächst auch die Entropie:

$$\begin{aligned} \sigma(U) &= \ln \sum_{U_1} g_1(U_1)g_2(U - U_1) = \ln \left\{ g_1(U_{10})g_2(U_{20}) + \sum_{U_1 \neq U_{10}} g_1(U_1)g_2(U - U_1) \right\} \\ &> \ln g_1(U_{10})g_2(U_{20}) = \sigma_K(U_{10}, U_{20}). \end{aligned} \quad (21.10)$$

Das ist das Gesetz der Entropiezunahme aus der Sicht der Statistik.

21.6 Additivität der Entropie

Was passiert, wenn die Anfangskonfiguration schon die wahrscheinlichste war?

Dann (und nur dann) ist die Entropie des gekoppelten Systems gleich der Summe der Einzelentropien:

$$\sigma(U) = \sigma_1(U_{10}) + \sigma_2(U_{20}) \quad \text{gdw.} \quad \sigma_1(U_{10}) + \sigma_2(U_{20}) = \max_{U_1 \in [0, U]} \sigma_1(U_1) + \sigma_2(U - U_1), \quad (21.11)$$

Zumindest im Rahmen jeder vernünftigen Meßgenauigkeit.

Begründung:

Wir wissen, das Maximum von $g_1(U_1)g_2(U - U_1)$ ist extrem scharf.

Seine Halbwertsbreite ist nur von der Ordnung $\Delta U_1 = U_1/\sqrt{N} \approx 10^{-12}U_1$.

⇒ zur Summe in (21.10) trägt nur winziger Bereich um Maximum bei

⇒ Summe = $\max(g_1(U_1)g_2(U - U_1)) \cdot \Delta N$ wo ΔN effektive Zahl beitragender Summanden.

⇒ $\sigma(U) = \max_{U_1} [\ln g_1(U_1)g_2(U - U_1)] + \ln \Delta N$

der zweite Summand ist winzig gegen den ersten, q.e.d.

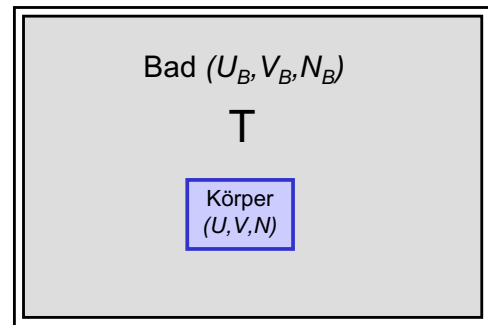
22 Körper im Wärmebad

Wie hängen die thermodynamischen Eigenschaften eines Körpers⁴⁴ von der Temperatur ab?

Will man dies experimentell untersuchen, hält man den Körper am besten im Gleichgewicht mit einem Wärmebad, das die jeweils gewünschte Temperatur T hat. Das Bad muß diese Temperatur unabhängig vom Wärmeaustausch mit dem Körper (z.B. bei isothermer Expansion) konstant halten können. Es muss also eine sehr viel größere Wärmekapazität als dieser besitzen.

Theoretisch beschreiben wir diese Situation dadurch, daß wir den Körper hinreichend schwach mit einem sehr viel größeren System als Wärmebad koppeln und beide zu einem Übersystem zusammenfassen, das vom Rest der Welt vollständig isoliert ist.

Für dieses abgeschlossenen Übersystem können wir dann die Ergebnisse der letzten beiden Kapitel nutzen. Wir beschreiben den Körper durch die Makrovariablen U, V, N und das Bad durch U_B, V_B, N_B . Volumina und Teilchenzahlen seien zunächst wieder fest, so daß wir uns nur um den Energieaustausch zwischen Körper und Bad kümmern müssen. Die Gesamtenergie $U_{tot} = U + U_B$ bleibt dabei konstant.



22.1 Boltzmann-Verteilung $w_m(T)$

Sei m ein beliebiger Mikrozustand des Körpers. Seine Energie sei E_m .

Im mikrokanonischen Ensemble des abgeschlossenen Übersystems kann er mit allen erreichbaren Mikrozuständen des Bades zur Energie $U_B = U_{tot} - E_m$ kombiniert werden. Das sind $g_B(U_B)$ Stück. Für seine Häufigkeit gilt also

$$w_m(T) \sim g_B(U_{tot} - E_m) = e^{\sigma_B(U_{tot} - E_m)} \stackrel{E_m \ll U_{tot}}{\sim} e^{\sigma_B(U_{tot}) - \beta E_m + \dots} \sim e^{-\beta E_m}.$$

Normiert man noch, so ergibt sich die

$$\text{Boltzmann-Verteilung } w_m(T) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_m} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right), \quad \text{mit } Z = \sum_m e^{-\beta E_m} \quad (22.1)$$

Der Normierungsfaktor Z wird Zustandssumme genannt.

Die Boltzmannverteilung ist von fundamentaler Bedeutung. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit (relative Häufigkeit) an, den Körper in einem bestimmten⁴⁵ Mikrozustand m zu finden, wenn er im Gleichgewicht mit einem Wärmebad der Temperatur T ist.

⁴⁴mit "Körper" ist irgendein makroskopisches Objekt gemeint, z.B. ein Menge Gas, Flüssigkeit ...

⁴⁵Hier ist wirklich ein ganz konkreter einzelner Mikrozustand gemeint, also nicht etwa irgendeiner mit der Energie E_m , sondern quantenmechanisch genau eine Wellenfunktion bzw. klassisch genau fixierte Koordinaten und Impulse.

22.2 Mittelwerte: Kanonisches Ensemble

Mit der Boltzmannverteilung kann man leicht den

$$\textit{thermischen Mittelwert} \quad \langle f \rangle_T := \sum_m w_m(T) f_m = \frac{1}{Z} \sum_m f_m e^{-\beta E_m} \quad (22.2)$$

jeder physikalischen Größe f eines Körpers bei der Temperatur T berechnen, wenn man deren Werte f_m und die Energien E_m für alle seine Mikrozustände m kennt.

Vom Wärmebad geht hier einzig und allein die Temperatur über den Parameter β ein.

Man kann dies auch auffassen als die Mittelung über ein Ensemble identischer isolierter Körper, in dem die Häufigkeit mit der jeder Mikrozustand vorkommt, proportional zum Boltzmannfaktor $e^{-\beta E_m}$ ist. Dieses Ensemble heißt kanonische Gesamtheit. Da alle Mikrozustände gleicher Energie gleich häufig vorkommen, ändert sich auch diese Gesamtheit wie schon die mikrokanonische zeitlich nicht.

Alle statistischen Eigenschaften von Körpern gegebener Temperatur⁴⁶ T können somit aus dem kanonischen Ensemble abgeleitet werden.

22.3 Mittlere Energie $U(T, V, N)$ des Körpers im Wärmebad

Offensichtlich gilt

$$U(T) = \sum_m w_m E_m = \frac{1}{Z} \sum_m E_m e^{-\beta E_m} = \frac{1}{Z} \sum_m \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) e^{-\beta E_m} = \frac{1}{Z} \left(-\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = -\partial_\beta \ln Z.$$

Das ist ja super:

$$\boxed{U(T) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(T) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z(T)} \quad (22.3)$$

Die mittlere Energie des Körpers als Funktion der Temperatur T ⁴⁷ kann durch Ableiten des Logarithmus der Zustandssumme nach der Temperatur erhalten werden.

Hier sehen wir erstmals: die Zustandssumme ist was ganz wichtiges.

⁴⁶und gegebener Volumina V und Teilchenzahlen N

⁴⁷und von V und von N , aber das schreiben wir im Moment nicht aus

22.4 Energieschwankung ΔU des Körpers im Wärmebad

$$(\Delta U)^2 = \sum_m w_m (E_m - U)^2 = \sum_m w_m E_m^2 - U^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} Z - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z \right)^2 = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} U$$

Dies läßt sich in verschiedene Formen bringen:

$$\boxed{(\Delta U)^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} = kT^2 C_V} \quad (22.4)$$

Wichtige Konsequenz: $(\Delta U)^2 \sim N$, also

$$\frac{\Delta U}{U} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ Bei makroskopischen Körpern im Wärmebad ist die Energieschwankung viel kleiner als jede praktisch erreichbare Meßgenauigkeit. Sie haben gleichzeitig eine genaue Temperatur } T \text{ (die des Bades) und eine genaue innere Energie } U \text{ (den Mittelwert 22.3).} \\ \bullet \text{ Dies gilt nicht für mikroskopische Körper, die im Wärmebad spürbare Energieschwankungen haben können.} \end{array} \right. \quad (22.5)$$

Dies ist uns schon im vorigen Kapitel begegnet: 2 makroskopische Körper im thermischen Gleichgewicht realisieren praktisch immer die wahrscheinlichste Konfiguration.

22.5 Thermodyn. Potential Körper im Wärmebad: freie Energie

Thermodynamik: $F = U - TS \implies$ wir brauchen S .

Die bisherige statistische Entropiedefinition in der Form $S = k \ln g$ gilt nur für ein mikrokanonisches Ensemble, d.h. einen isolierten Körper (abgeschlossenes System), in dem alle erreichbaren Mikrozustände die gleiche Häufigkeit $w_m = 1/g$ haben. Um dies für Ensemble mit verschiedenen wahrscheinlichen Mikrozuständen zu verallgemeinern, formen wir zunächst identisch um, $\ln g = -\ln w_m$ und mitteln dies mit den Gewichten w_m . Das gibt

$$S := -k \sum_m w_m \ln w_m$$

Allgemeine Definition der statistischen Entropie

Abzusummieren ist hier über alle Mikrozustände m des Körpers.

Für die mikrokanonische Gesamtheit ergibt sich die alte Formel: (22.6)

$\ln w_m = -\ln g$ kann vor die Summe gezogen werden und wegen $\sum_m w_m = 1$ bleibt $k \ln g$.

Einsetzen der Boltzmann-Verteilung gibt

$$S = -k \sum_m w_m (\ln e^{-\beta E_m} - \ln Z) = \frac{U}{T} + k \ln Z \stackrel{(22.3)}{=} kT \partial_T \ln Z + k \ln Z = \frac{\partial kT \ln Z}{\partial T} \quad (22.7)$$

Das ist die Entropie des makroskopischen Körpers im Wärmebad.

Freie Energie $F(T, V, N)$

Wir wissen aus der phänomenologischen Thermodynamik: das Potential zu den Variablen T, V, N ist die freie Energie $F = U - TS$. Entsprechend der zweiten Gleichung in (22.7) ist dies gerade

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z(T, V, N) = -kT \ln \left[\sum_m \exp \left(-\frac{E_m(V, N)}{kT} \right) \right] \quad (22.8)$$

Fazit: Das thermodynamische Potential $F(T, V, N)$ und damit alle thermodynamischen Eigenschaften des Körpers als Funktion von Temperatur, Volumen und Teilchenzahl lassen sich direkt aus der Zustandssumme Z berechnen.

Beispiele nächste Vorlesung.

23 Körper in Wärmebad und Teilchenreservoir

Jetzt betrachten wir Körper bei gegebener Temperatur T und gegebenem chemischen Potential μ .

Die Temperatur wird wie bereits im letzten Kapitel durch Ankopplung an ein Wärmebad B fixiert. Wenn dieses hinreichend groß ist, wird sein Temperaturparameter $\beta = \partial\sigma_B/\partial U_B$ vernachlässigbar wenig durch den Energieaustausch mit dem Körper verändert.

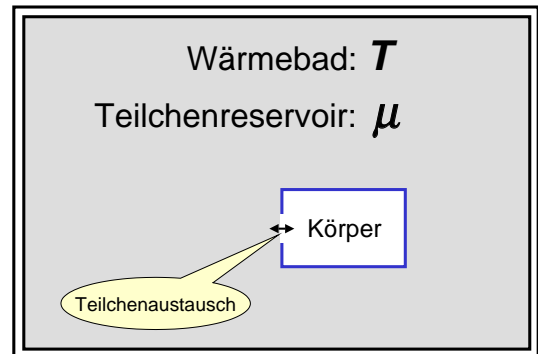
Analog fixiert man das chemische Potential, indem man zusätzlich Teilchenaustausch mit dem Bad zulässt (es möge aus den gleichen Teilchen bestehen, wie der Körper). Weil es groß ist, ändert sich sein chemisches Potential

$\mu = kT(\partial\sigma_B/\partial N_B)$ durch den Teilchenaustausch mit dem Körper vernachlässigbar wenig.

Beispiele für solche Situationen:

- Luft im Zimmer (Körper) bei offenem Fenster (Atmosphäre = Bad + Reservoir)
- Eisscholle (Körper) auf riesigem See (Reservoir)
- Lösungsgleichgewicht . . .

Wir verfahren wieder völlig analog zum letzten Kapitel.



23.1 Großkanonische Verteilung

Wir betrachten wieder einen beliebigen Mikrozustand N, m des Körpers. Er wird festgelegt durch die Teilchenzahl N sowie einen Satz m weiterer Quantenzahlen, der sich im allgemeinen mit N ändert. Die Energie des Körpers in diesem Mikrozustand sei $E_m(N)$.

Im mikrokanonischen Ensemble des abgeschlossenen Übersystems kann dieser Zustand mit allen erreichbaren Mikrozuständen des Bades zur Teilchenzahl $N_B = N_{tot} - N$ und Energie $U_B = U_{tot} - E_m(N)$ kombiniert werden. Das sind $g_B(U_B, N_B)$ Stück.

Für seine Häufigkeit gilt also

$$w_m(N) \sim g_B(U_{tot} - E_m(N), N_{tot} - N) = e^{\sigma_B(U_{tot} - E_m(N), N_{tot} - N)} \stackrel{\text{Körper klein}}{\sim} e^{\sigma_B(U_{tot}, N_{tot}) - \beta(E_m(N) - \mu N)} \sim e^{-\beta(E_m(N) - \mu N)}.$$

Normiert man noch, so ergibt sich die Großkanonische Verteilung

$$w_m(N) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp\left(\frac{\mu N - E_m(N)}{kT}\right) \quad \text{mit } \mathcal{Z} = \sum_N \sum_m e^{\beta(\mu N - E_m(N))} \quad (23.1)$$

Der Normierungsfaktor \mathcal{Z} wird große Zustandssumme genannt.⁴⁸

Diese Verteilung gibt die Wahrscheinlichkeit (relative Häufigkeit) an, den Körper in einem bestimmten Mikrozustand m zur Teilchenzahl N zu finden, wenn er im Gleichgewicht mit einem Wärmebad und Teilchenreservoir der Temperatur T und mit dem chemischen Potential μ ist.

⁴⁸Man beachte den feinen Unterschied zwischen dem kaligraphischen \mathcal{Z} und dem gewöhnlichen Z .

23.2 Grokanonisches Potential

Behauptung: das großkanonische Potential

$$\Omega(T, V, \mu) := -kT \ln \mathcal{Z}(T, V, \mu) = -kT \ln \sum_N \sum_m \exp\left(\frac{\mu N - E_m(N, V)}{kT}\right) \quad (23.2)$$

ist ein thermodynamisches Potential.

Beweis: alle Mittelwerte lassen sich durch Ableitung von Ω bestimmen:

$$\text{Teilchenzahl: } \langle N \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N,m} N e^{\beta(\mu N - E_m(N))} = \frac{1}{\beta \mathcal{Z}} \partial_\mu \mathcal{Z} = kT \partial_\mu \ln \mathcal{Z} = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \quad (23.3)$$

$$\begin{aligned} \text{Energie: } U := \langle E \rangle &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N,m} E_m(N) e^{\beta(\mu N - E_m(N))} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N,m} (\mu N - \partial_\beta) e^{\beta(\mu N - E_m(N))} \\ &= \mu \langle N \rangle - \partial_\beta \ln \mathcal{Z} = \mu \langle N \rangle + kT^2 \partial_T \ln \mathcal{Z} = \mu \langle N \rangle + kT (\partial_T (T \ln \mathcal{Z} - \ln \mathcal{Z})) \\ &= \Omega - T \frac{\partial \Omega}{\partial T} + \mu \langle N \rangle \end{aligned} \quad (23.4)$$

$$\begin{aligned} \text{Entropie: } S &\stackrel{(22.6)}{=} -k \sum_{N,m} w_m(N) (\ln e^{\beta(\mu N - E_m(N))} - \ln \mathcal{Z}) \\ &= \frac{1}{T} (\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle + kT \ln \mathcal{Z}) \stackrel{(23.4)}{=} -\frac{\partial \Omega}{\partial T} \end{aligned} \quad (23.5)$$

$$\text{Druck: } \langle p \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N,m} \left(-\frac{\partial E_m(N)}{\partial V} \right) e^{\beta(\mu N - E_m(N))} = kT \partial_V \ln \mathcal{Z} = -\frac{\partial \Omega}{\partial V}. \quad (23.6)$$

Damit bin ich mit der großkanonischen Gesamtheit und auch den allgemeinen Darlegungen zu den Prinzipien und Grundbegriffen der statistischen Thermodynamik am Ende.

Zusammenfassung zu den Grundlagen der Statistischen Thermodynamik

Thermodynamische Systeme werden durch statistische Ensembles repräsentiert. Die Elemente dieser Ensembles sind Duplikate des jeweiligen Systems in verschiedenen Mikrozuständen m . Mittelwerte physikalischer Größen f sind durch $\langle f \rangle = \sum_m w_m f_m$ gegeben, wobei die Häufigkeit w_m eines Mikrozustandes m im Ensemble von den makroskopischen Bedingungen abhängt. Wir haben die 3 wichtigsten Fälle betrachtet:

System	Ensemble	natürliche Variable	Häufigkeit	Potential
abgeschlossen	mikrokanonisch	U, V, N	$w_m \sim \delta(E_m - U)$	$S = k \ln \sum_m \delta(E_m - U)$
in Wärmebad	kanonisch	T, V, N	$w_m \sim e^{-\beta E_m}$	$F = -kT \ln \sum_m e^{-\beta E_m}$
in Wärmebad & Teilchenreservoir	großkanonisch	T, V, μ	$w_{N,m} \sim e^{\beta(\mu N - E_m(N))}$	$\Omega =$ $-kT \ln \sum_{N,m} e^{\beta(\mu N - E_m(N))}$

Die Mittelwerte thermodynamischer Größen können als Ableitungen der Potentiale in der letzten Spalte nach den verschiedenen natürlichen Variablen dargestellt werden und ihre Schwankungen als die entsprechenden Ableitungen ihrer Mittelwerte. Die relativen Schwankungen sind $\sim 1/\sqrt{N}$ und damit für makroskopische Systeme vernachlässigbar. Für diese sind die mikrokanonische, die kanonische und die großkanonischen Gesamtheiten äquivalent. Für die Berechnung konkreter thermodynamischer Eigenschaften kann man die jeweils zweckmäßigste statistische Gesamtheit benutzen.

24 Quantengase

Unter bestimmten Bedingungen hängen die Eigenschaften eines Gases entscheidend davon ab, ob die Gasteilchen Fermionen oder Bosonen sind, man spricht dann von Quantengasen.

24.1 Fermi- und Boseverteilung

Wir betrachten ein Gas aus einer Sorte identischer Teilchen. Ganz ohne Wechselwirkung würde jedes Teilchen dauerhaft in einem der Einteilchen-Zustände m sitzen. Mit Wechselwirkung finden hin und wieder Stöße statt. Diese verteilen die Teilchen zwischen den Zuständen um. Dadurch kann sich ein Gleichgewicht einstellen. Die Häufigkeit der Stöße hängt von der Stärke der Wechselwirkung ab. Wir beschränken uns auf hinreichend schwache Wechselwirkung, so daß in jedem Zeitpunkt fast alle Teilchen in ihrem Einteilchenzustand sitzen und nur eine vernachlässigbare Minderheit gerade mit Stößen beschäftigt ist.

Wir greifen nun einen beliebigen Einteilchen-Zustand k mit der Energie ε_k heraus. Alle Teilchen in diesem einen Zustand bilden ein kleines Teilsystem des Gases. Durch die Stöße hat es schwachen Teilchen- und Energieaustausch mit dem riesigen Rest des Gases, der als ein Wärmebad und Teilchenreservoir wirkt.

Dies ist genau die in Kapitel 23 "Körper in Wärmebad und Teilchenreservoir" behandelte Situation. Entsprechend betrachten wir das großkanonische Potential des Teilsystems der Teilchen in Zustand k . Zu jeder Zahl N von Teilchen in diesem Zustand gibt es nur einen Mikrozustand dieses Teilsystems und dessen Energie ist gerade $N \cdot \varepsilon_k$. Damit läuft die m -Summe in (23.2) leer:⁴⁹

$$\Omega_k = -kT \ln \mathcal{Z}_k = -kT \ln \sum_N \sum_m e^{\beta(\mu N - E_m(N))} = -kT \ln \sum_N e^{\beta(\mu - \varepsilon_k)N}. \quad (24.1)$$

Die weitere Auswertung unterscheidet sich für Fermionen und Bosonen.

Bei Fermionen läuft N wegen des Pauliprinzips nur über die Werte 0 und 1, also

$$\Omega_k = -kT \ln (1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_k)}). \quad (\text{Fermionen}) \quad (24.2)$$

Bei Bosonen hingegen muß die geometrische Reihe bis ∞ absummiert werden. Das konvergiert für $\mu < \varepsilon_k$ und gibt

$$\Omega_k = +kT \ln (1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_k)}). \quad (\text{Bosonen}) \quad (24.3)$$

Das gilt für jeden Einteilchen-Zustand k . Da diese statistisch unabhängig sind, erhält man das großkanonische Potential des gesamten Gases einfach durch Absummation über k :

$$\Omega = \sum_k \Omega_k = \mp kT \sum_k \ln (1 \pm e^{\beta(\mu - \varepsilon_k)}) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Fermionen} \\ \text{Bosonen} \end{array} \right. \quad (24.4)$$

⁴⁹Ich gehe davon aus, daß niemand den Index k mit der Boltzmann-Konstante k verwechselt.

Die mittlere Teilchendichte im Gas wird damit

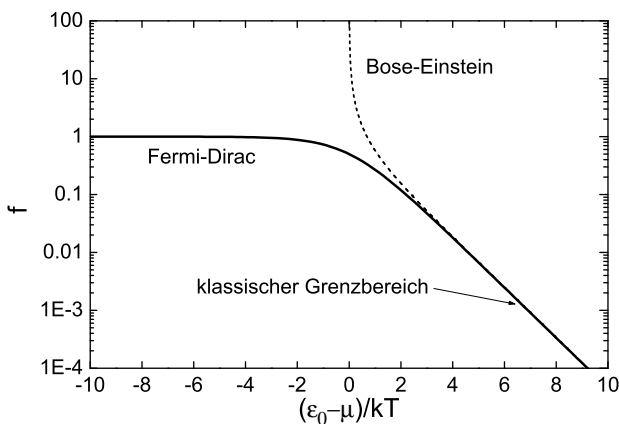
$$n := \frac{\langle N \rangle}{V} = -\frac{1}{V} \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \pm \frac{kT}{V} \sum_k \frac{\pm \beta e^{\beta(\mu - \varepsilon_k)}}{1 \pm e^{\beta(\mu - \varepsilon_k)}} = \frac{1}{V} \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} \pm 1} = \frac{1}{V} \sum_k f_k. \quad (24.5)$$

Die Beiträge der einzelnen Zustände k zur Gesamtteilchenzahl nennt man die Verteilungsfunktion

$$f_k = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_k - \mu)] \pm 1} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Fermi- oder auch Fermi-Dirac-Verteilung} \\ \text{Bose- oder auch Bose-Einstein-Verteilung} \end{array} \right. \quad (24.6)$$

Die beiden Verteilungsfunktionen unterscheiden sich nur durch das Vorzeichen der 1 im Nenner. Das ist ein kleiner Unterschied mit großen Konsequenzen.

Bei der **Fermiverteilung** ist dieses Vorzeichen positiv. Folglich ist der Nenner immer größer als 1 und es gilt $0 \leq f_k \leq 1$, wie für Fermionen zu erwarten.



Betrachten wir nun die Fermiverteilung als Funktion der Energien ε_k . Es gilt $f_k \rightarrow 1$ für $\varepsilon_k - \mu \rightarrow -\infty$ und $f_k \rightarrow 0$ für $\varepsilon_k - \mu \rightarrow \infty$. Der Übergangsbereich zwischen 1 und 0 liegt um $\varepsilon_k = \mu$ herum, wo $f_k = 1/2$ ist und hat eine Breite von der Ordnung kT .

Im Limit $T \rightarrow 0$ wird f_k eine Stufenfunktion. Alle Zustände mit $\varepsilon_k < \mu$ sind dann mit genau einem Teilchen besetzt, alle mit $\varepsilon_k > \mu$ sind leer. Die für $T \rightarrow 0$ höchste besetzte Energie heißt Fermi-Energie ε_F .

Bei der **Boseverteilung** ist das Vorzeichen der 1 im Nenner negativ. Damit f_k für alle k positiv und endlich bleibt, muß gelten $\mu < \min_k \varepsilon_k$. Wenn μ dicht unter dem Minimum der Energien ist, wird die Besetzung der tiefsten Zustände sehr groß.

Die beiden Verteilungsfunktionen werden in der Abbildung verglichen (aus dem Kittel [3]). Deutlich ist ihr unterschiedliches Verhalten für $\varepsilon - \mu < kT$ zu sehen. Man nennt Gase entartet, bei denen wesentliche Beiträge zur Dichte aus diesem Bereich kommen. Es ist zu erwarten, daß sich Fermi- und Bosegas in diesem Bereich unterschiedlich verhalten.

Im entgegengesetzten Grenzfall spielt die 1 im Nenner eine geringe Rolle, es gilt der

$$\text{klassische Grenzfall: } f_k \approx e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)} \quad \text{für Fermionen und Bosonen, falls } \varepsilon_k - \mu \gg kT. \quad (24.7)$$

In diesem Falle sind die mittleren Besetzungszahlen f_k der Einteilchenzustände klein gegen 1, sie genügen dem Boltzmanngesetz $f_k \sim e^{-\beta \varepsilon_k}$ und es spielt keine Rolle, ob die Teilchen Fermionen oder Bosonen sind.⁵⁰

Wir werden nun nacheinander wichtige Eigenschaften von entarteten Fermi- und Bosegasen diskutieren.

⁵⁰Man könnte hier einwenden, daß wir in Kapitel 22 die Boltzmannverteilung $w_m \sim e^{-\beta E_m}$ (22.1) für beliebige Körper im Wärmebad abgeleitet haben und nicht nur für irgendeinen Grenzfall. Stimmt fast, nur war dabei die Teilchenzahl N im Körper fest. Bei Körpern mit Teilchenaustausch ist der Gibbs-Faktor (23.1) zuständig, der ist allerdings nicht viel anders, in unserem Falle $w_k(N) \sim e^{-\beta(\varepsilon_k - \mu)N}$. Das ist die Wahrscheinlichkeit, N Teilchen im Zustand k zu finden. Das f_k ist eine ganz andere Größe, nämlich die mittlere Teilchenzahl $\langle N \rangle_k = \sum_N N w_k(N)$ im Zustand k . Beide werden für $\beta(\varepsilon_k - \mu) \gg 1$ aber annähernd gleich, weil dann der Beitrag von $N = 1$ dominiert und gleichzeitig der Normierungsnenner in $w_k(N)$ praktisch 1 ist.

24.2 Entartetes Fermigas: Fermi-Kugel

Wir betrachten N Teilchen mit halbzahligem Spin S in einem Würfel mit dem Volumen $V = L^3$.

Die Quantenzahlen der Einteilchenzustände sind $k = (\vec{k}, s_z)$. Hier ist $\vec{k} = \frac{\pi}{L}\vec{n}$ der Wellenvektor mit natürlichzahligem $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$ und s_z die Spinquantenzahl, die die $2S + 1$ ganzzahligen Werte $-S, -S + 1, \dots, S$ annehmen kann. Die zugehörigen Energien sind $\varepsilon_k = \varepsilon_0 + \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m = \varepsilon_0 + \vec{n}^2 E_V$ wo $E_V = \hbar^2 / 8mL^2$.

Limit $T \rightarrow 0$

In diesem Limit ist das Gas für alle Dichten entartet. Es gilt

$$f_k = \begin{cases} 1 & \text{falls } \varepsilon_k < \mu \\ 0 & \text{falls } \varepsilon_k > \mu \end{cases} \tag{24.8}$$

μ ist in diesem Fall die Grenze zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen und wird auch als Fermienergie ε_F bezeichnet.

Für unser Gas mit $\varepsilon_k = \varepsilon_0 + \hbar^2 \vec{k}^2 / 2m$ bedeutet das, alle Zustände mit $|\vec{k}| < k_F$ sind besetzt, wobei $\hbar k_F = \sqrt{2m\varepsilon_F}$ der sogenannte Fermi-Impuls ist. Die besetzten Zustände füllen im \vec{k} -Raum also eine Kugel mit dem Radius k_F , die sogenannte Fermi-Kugel.

Wie groß ist der Radius der Fermikugel?

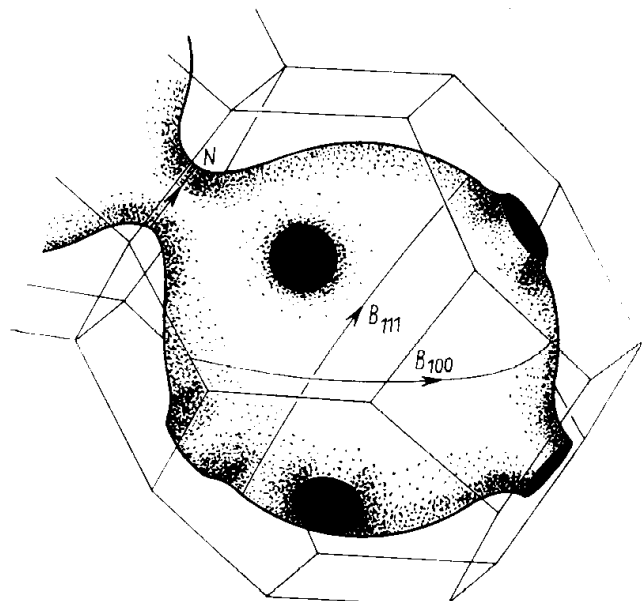
Das hängt von der Teilchendichte $n = N/V$ ab. Es muß gelten

$$n = \frac{1}{V} \sum_k f_k \stackrel{T=0}{=} \frac{1}{V} \frac{1}{8} \sum_{\substack{\vec{n} \\ |\vec{n}| < k_F L / \pi}} \approx \frac{2S + 1}{8V} \int_{|\vec{n}| < k_F L / \pi} dn = \frac{2S + 1}{8V} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{k_F L}{\pi} \right)^3 = \frac{2S + 1}{6\pi^2} k_F^3.$$

mithin $k_F = \left(\frac{6\pi^2}{2S + 1} n \right)^{1/3}$ folglich $\varepsilon_F = \varepsilon_0 + \frac{\hbar^2 (6\pi^2 / (2S + 1))^{2/3}}{2m} n^{2/3}$ (24.9)

Beispiel Metallelektronen:

Für diese ist $n \approx 10^{23} \text{cm}^{-3}$ und $S = 1/2$, das gibt $\varepsilon_F - \varepsilon_0 \approx 8\text{eV}$. Bei Raumtemperatur ist das riesig gegen die thermische Energie $kT \approx 0.025\text{eV}$. Damit sollten die Metallelektronen auch bei Raumtemperatur noch eine Fermikugel bilden, falls diese durch die Wechselwirkung mit den Atomrümpfen nicht zu sehr zerbeult wird. Die Abbildung zeigt die Fermifläche von Kupfer im \vec{k} -Raum. Sie ist tatsächlich fast eine Kugel. Bei anderen Metallen sind die Beulen größer, aber das führt hier zu weit.



Entartungsbedingung

Unter welchen Bedingungen ist das Gas bei endlichen Temperaturen entartet?

Per definitionem wenn wesentliche Beiträge zur Dichte aus Zuständen mit $\varepsilon_k - \mu < kT$ kommen. Wir berechnen also die Dichte (24.5):⁵¹

$$\begin{aligned}
 n &= \frac{1}{V} \sum_k f_k = \frac{1}{V} \sum_{\vec{n}, s_z} \frac{1}{\exp [(\varepsilon_0 - \vec{n}^2 E_V - \mu) / kT] + 1} & \left| \text{die Spinsummutation läuft leer, gibt Faktor } 2S + 1 \right. \\
 &= \frac{2S + 1}{V} \sum_{\vec{n}} \frac{1}{\exp [(\vec{n}^2 E_V + \varepsilon_0 - \mu) / kT] + 1} & \left| \begin{array}{l} E_V \sim 1/L^2 \ll kT \text{ für makroskopische } L. \text{ Da-} \\ \text{mit ändert sich der Summand ganz schwach} \\ \text{mit } \vec{n}. \text{ Also Summe durch Integral über einen} \\ \text{Oktanten approximierbar. Also ein achtel des} \\ \text{Integrals über den ganzen Raum.} \end{array} \right. \\
 &= \frac{2S + 1}{8V} \int d^3 n \frac{1}{\exp [(\vec{n}^2 E_V + \varepsilon_0 - \mu) / kT] + 1} & \left| \text{Kugelschale der Dicke } dn \text{ als Volumenelement,} \right. \\
 &= \frac{(2S + 1)\pi}{2V} \int dn \frac{n^2}{\exp [(n^2 E_V + \varepsilon_0 - \mu) / kT] + 1} & \left. \text{d.h. } d^3 n = 4\pi n^2 dn. \right. \\
 &= \frac{(2S + 1)\pi}{4V} \left(\frac{kT}{E_V} \right)^{3/2} \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{\exp [x + (\varepsilon_0 - \mu) / kT] + 1} & \left| \begin{array}{l} \text{Neue Integrationsvariable } x = \frac{n^2 E_V}{kT} \\ \text{durch Substitution } n = \sqrt{xkT/E_V}, dn = \\ \sqrt{kT/xE_V}/2 \end{array} \right. \\
 & & \left| \text{Einsetzen von } E_V = \hbar^2 \pi^2 / 2m \text{ gibt endgültig} \right.
 \end{aligned}$$

$n = n_Q \mathcal{F}_{1/2}(\eta) \quad \text{mit} \quad \begin{cases} \eta = \frac{\mu - \varepsilon_0}{kT} \\ n_Q = (2S + 1)(m kT / 2\pi \hbar^2)^{3/2} \\ \mathcal{F}_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{\exp [x - \eta] + 1} \end{cases}$	(24.10)
---	---------

Die Funktion $\mathcal{F}_{1/2}(\eta)$ heißt Fermi-Integral (der Ordnung 1/2). n_Q ist wieder die Quanten-Konzentration, diesmal des Fermigas.⁵²

Bei gegebener Dichte n und Temperatur T ist (24.10) eine Gleichung zur Bestimmung von μ .

Im klassischen Grenzfall $\varepsilon_0 - \mu > kT$ bzw. $\eta < -1$ ist die 1 im Nenner des Fermi-Integrals vernachlässigbar. Dann gilt $\mathcal{F}_{1/2}(\eta) \approx e^\eta \ll 1$. Also $n = n_Q e^\eta \ll n_Q$. Wenn also die Teilchendichte viel kleiner als n_Q ist, sollte sich das Gas klassisch verhalten. In der Tat gilt dann $\eta = \ln(n/n_Q)$ bzw. $\mu = \varepsilon_0 + kT \ln(n/n_Q)$, was genau unserem früheren Resultat für das ideale Gas entspricht.

Damit können wir auch die Ausgangsfrage beantworten:

Ein Fermigas ist entartet, wenn $n > n_Q = (2S + 1) \left(\frac{m kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2}$	$\cdot \begin{matrix} \text{– hohe Dichten} \\ \text{– tiefe Temperaturen} \end{matrix}$ (24.11)
---	--

Für eine Diskussion des allgemeinen Falls reicht die Zeit nicht, man findet sie z.B. im Nolting [?].

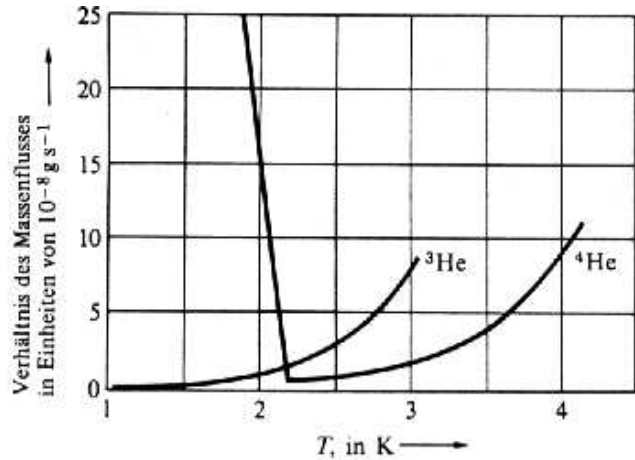
⁵¹Ich gehe wieder davon aus, daß der Leser die Dichte n links von den Quantenzahlen n rechts mühelos unterscheiden kann.

⁵²Sie ist um den Faktor $2S + 1$ größer als unsere frühere Definition (??), weil sich diese auf Teilchen ohne innere Freiheitsgrade bezog, während wir hier Teilchen mit $2S + 1$ Einstellmöglichkeiten des Spins betrachten.

24.3 Entartetes Bosegas: Bose-Einstein-Kondensation

Der Fall $T \rightarrow 0$ ist beim Bose-Gas trivial: alle Teilchen sitzen bei der tiefsten Energie ε_0 .

Hauptphänomen eines entarteten Bosegases bei kleinen endlichen Temperaturen ist die sogenannte Bose-Einstein-Kondensation: ein makroskopischer Teil des Gases bleibt im Grundzustand ε_0 sitzen. Bekanntestes Beispiel dafür ist das Helium-Isotop ^4He , bei dem das bis zu einer kritischen Temperatur T_E von etwa 2.2K der Fall ist. Der Anteil der Flüssigkeit im Grundzustand ε_0 verhält sich suprafluid, er hat keine Zähigkeit. Die Bose-Einstein-Kondensation äußert sich deshalb in einem drastischen Ansteigen des Durchflusses durch eine Kapillare unterhalb der kritischen Temperatur (s. Abbildung).



Die Bose-Einstein-Kondensation ergibt sich im Rahmen unserer Theorie wie folgt.

Wir betrachten Gasteilchen mit ganzzahligem Spin S . Für die Einteilchenzustände gilt das gleiche wie für die Fermionen. Alle Betrachtungen zur Berechnung der Teilchendichte sind eigentlich auch die gleichen – bis auf das andere Vorzeichen der 1 im Nenner der Verteilungsfunktion. Also müßte man die zu (24.10) analoge Formel

$$n = n_Q \mathcal{B}_{1/2}(\eta) \quad \text{mit} \quad \begin{cases} \eta = \frac{\mu - \varepsilon_0}{kT} \\ n_Q = (2S + 1)(m kT / 2\pi \hbar^2)^{3/2} \\ \mathcal{B}_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx \frac{\sqrt{x}}{\exp[x - \eta] - 1} \end{cases} \quad (24.12)$$

benutzen können. Für kleine Dichten $n \ll n_Q$ kann auch hier die 1 im Nenner weggelassen werden und es ergibt sich natürlich der gleiche klassische Grenzfall wie bei den Fermionen.

Mit wachsender Dichte n steigt auch μ , weil $\mathcal{B}_{1/2}(\eta)$ eine monoton wachsende Funktion ist.

Allerdings ist sie nach oben beschränkt, sie erreicht bei 0 den Maximalwert (s. [3], S. 210, Formel (69))

$$\mathcal{B}_{1/2}(0) \approx 2.612. \quad (24.13)$$

Für positive η divergiert das Integral, diese sind aber auch physikalisch verboten, weil wegen des Vorzeichens der 1 im Nenner der Boseverteilung immer gelten muß $\mu < \varepsilon_0$.

Konsequenz: Bei gegebener Dichte n hat Formel (24.12) keine Lösung für Temperaturen kleiner als ein kritischer Wert

$$T_E = \frac{2\pi \hbar^2}{m} \left(\frac{n}{(2S + 1)\mathcal{B}_{1/2}(0)} \right)^{2/3}. \quad (24.14)$$

Sie muß dort falsch sein.

Lösung des Rätsels:

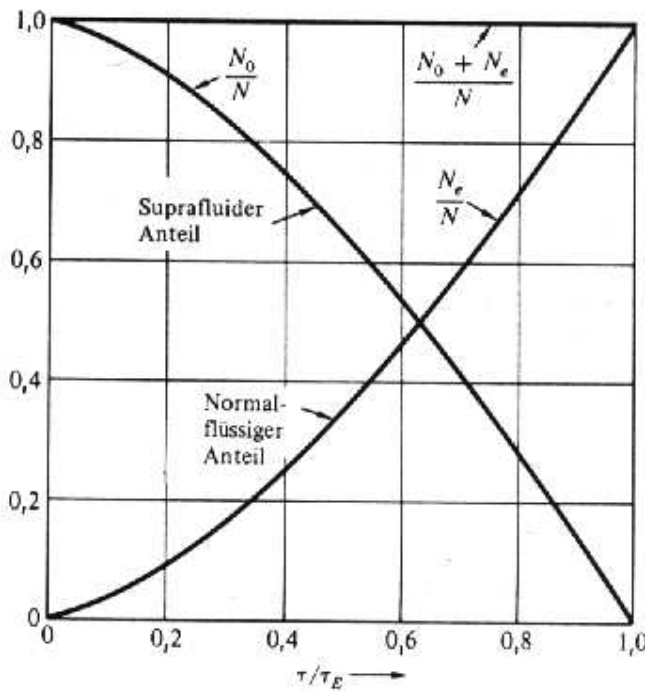
Beim Übergang von der Summe zur Integration ist der Grundzustand ε_0 rausgefallen (der Integrand im Integral (24.12) verschwindet für $x \rightarrow 0$). Bei Fermionen ist das ok, weil maximal ein Teilchen

in diesem Zustand sitzen kann, das gegen die restlichen 10^{23} nicht ins Gewicht fällt. Bei Bosonen können fast alle Teilchen im Grundzustand sitzen, ihre Vernachlässigung ist dann ein Fehler.

Man muß den Grundzustandsterm aus der Summe ziehen, bevor man zum Integral übergeht. Das gibt

$$n = n_0(\eta) + n_e(\eta) \quad \text{mit} \quad \begin{cases} n_0(\eta) = \frac{2S+1}{V} [\exp(-\eta) - 1]^{-1} & \text{Teilchen im Grundzustand} \\ n_e(\eta) = n_Q \mathcal{B}_{1/2}(\eta) & \text{Teilchen in höheren Zuständen.} \end{cases} \quad (24.15)$$

Die Eigenschaften eines makroskopischen Gases gegebener Dichte n und Temperatur T dürfen nicht vom Volumen abhängen. Wir können also getrost den sogenannten thermodynamischen Limes $V \rightarrow \infty$ bei $N/V = n = \text{const}$ betrachten. Es ist sinnvoll, dabei 2 Fälle zu unterscheiden:



• Hohe Temperaturen $T > T_E$

Die Gleichung $n_e(\eta) = n$ hat eine Lösung, die im thermodynamischen Limes zugleich (24.15) löst, weil der erste Term wegen des V im Nenner verschwindet. Es gilt also

$$n_0 = 0 \quad \& \quad n_e = n \quad \text{für } T > T_E \quad (24.16)$$

• Tiefe Temperaturen $T < T_E$

In diesem Falle gilt $n_e(\eta) \leq n_e(0) < n$. Deshalb muß der Beitrag n_0 endlich sein. Das geht im Limes $V \rightarrow \infty$ nur, wenn zugleich $\eta \rightarrow 0$. Also

$$\begin{aligned} n_0 &= n - n_e(0) \\ &\quad \& \quad \text{für } T < T_E. \\ n_e &= n_e(0) \end{aligned}$$

Dies ist in dem Bild aus [3] grafisch dargestellt.

Unterhalb der kritischen Temperatur T_E liefert der Grundzustand ϵ_0 einen vom Volumen unabhängigen endlichen Beitrag zur Teilchendichte. Das nennt man Bose-Einstein-Kondensation.

DIES WAR DIE LETZTE VORLESUNG. ALLEN VIEL GLÜCK!