

Fakultät für Physik und Astronomie der Ruhr-Universität Bochum

Institut für Theoretische Physik Weltraum- und Astrophysik

Manuskript zur Vorlesung

Grundlagen der Quantenmechanik und Statistik

- basierend auf Vorlesungen gehalten von H. Fichtner -

Bochum 2013

Manuskript zur Vorlesung

Grundlagen der Quantenmechanik und Statistik



Horst Fichtner Institut für Theoretische Physik Lehrstuhl IV: Weltraum- und Astrophysik

21. März 2013

Version: 1.2

Vorwort

Dieses Skript basiert auf der Vorlesung "Grundlagen der Quantenmechanik und Statistik" aus den Sommersemestern 2007 und 2008 an der Ruhr-Universität Bochum, gehalten von PD Dr. Horst Fichtner. Die vorliegende LATEX-Version sowie alle Abbildungen wurden von Tobias Krähling erstellt.

Zum Titelbild: Das Titelbild zeigt stehende Elektronenwellen in einem Quantenkorral – einem Ring aus 48 Eisenatomen. Hierzu wurden zunächst die Eisenatome auf eine Kupferoberfläche aufgedampft und anschließend die räumlich statistisch verteilten Eisenatome mit der Spitze eines Niedertemperatur-Rastertunnelmikroskop zu einem Kreis mit einem Radius von 7,1 nm angeordnet. Das vom Rastertunnelmikroskop aufgenommene Bild zeigt stehende Wellen in der Ladungsverteilung auf der Kupferoberfläche. Diese räumlichen Oszillationen sind quantenmechanische Interferenzmuster, die durch die Streuung des zweidimensionalen Elektronengases an den Eisenatomen und lokalen Defekten hervorgerufen werden (Quelle: IBM Almaden Research Center, Visualization Lab, http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/stm.html)

Vorbemerkung: Das vorliegende Skript kann (und soll) kein Lehrbuch ersetzen. Insbesondere ist es (immer noch) nicht so gründlich Korrektur gelesen wie manches Buch. Daher sind wir (weiterhin) dankbar für jeden Hinweis auf (wahrscheinlich noch existierende) Fehler!

Inhaltsverzeichnis

Vo	rwor	t	i
I.	Qu	lantenmechanik	1
1.	War	um Quantentheorie?	3
	1.1.	Teilchencharakter der Strahlung	3
		1.1.1. Die Planck'sche Strahlungsformel	4
		1.1.2. Der Photoeffekt	8
		1.1.3. Der Compton-Effekt	9
	1.2.	Wellencharakter der Materie	10
		1.2.1. Die Atommodelle von Rutherford und Bohr	10
		1.2.2. Die Materiewellen	13
		1.2.3. Interferenz von Materiewellen	15
	1.3.	Die Einordnung der Quantenmechanik	16
2.	Well	lenmechanik	17
	2.1.	Die Wellenfunktion	17
	2.2.	Die Dispersionsrelation für Materiewellen	19
	2.3.	Die Klein-Gordon- und die Schrödingergleichung	20
	2.4.	Eigenschaften der Schrödinger-Gleichung	24
	2.5.	Die Interpretation der Wellenfunktion	25
	2.6.	Erwartungswerte, Operatoren und das Korrespondenzprinzip	28
	2.7.	Die Eigenschaften der quantenmechanischen Operatoren	30
	2.8.	Die bra- und ket-Vektoren und der Hilbertraum	31
	2.9.	Die Heisenberg'sche Unschärferelation	32
3.	Lös	ung der Schrödinger-Gleichung für spezielle physikalische Systeme	37
	3.1.	Das freie Teilchen	37
	3.2.	Der eindimensionale harmonische Oszillator	39
	3.3.	Allgemeines zu Potentialen, gebundenen und Streuzuständen	43
	3.4.	Der Tunneleffekt	45
		3.4.1. Die WKB-Approximation	46
		3.4.2. α -Zerfall als Beispiel für den Tunneleffekt	49
	3.5.	Konservative Zentralkraftsysteme	50
		3.5.1. Der Drehimpulsoperator	51

		3.5.2. 3.5.3.	Das Wasserstoffatom	55 63
4.	Svs	teme v	on Quanten	67
	4.1.	Die Sc	hrödinger-Gleichung für Teilchensysteme	67
	4.2.	Das Pe	eriodensystem der Elemente	69
5.	Die	Interpr	etation(sprobleme) der Quantenmechanik	71
п.	Sta	atistik		75
6.	War	um Sta	tistik (= statistische Mechanik)?	77
	6.1.	Pragm	atische Motivation	77
	6.2.	"Prinz	ipielle" Motivation	78
	6.3.	Physil	calische Motivation	78
	6.4.	Haupt	sätze der Thermodynamik	78
7.	Kine	etische	Gastheorie	81
	7.1.	Vertei	ungsfunktionen und Momente	81
	7.2.	Die M	AXWELL'sche (Geschwindigkeits-)Verteilung und das ideale Gas	84
	7.3.	Die (Ir	nformations)Entropie	85
		7.3.1.	Allgemeine Betrachtung	85
		7.3.2.	Anwendung auf ein thermodynamisches System	86
		7.3.3.	Anwendung auf ein ideales Gas	87
		7.3.4.	Exkurs: Volumen eines Zustands im μ -Raum	90
8.	The	rmodyı	namik	91
	8.1.	Zustai	ndsgrößen	91
	8.2.	Tempe	eratur und Entropie	92
	8.3.	Zustai	ndsänderungen: reversible und irreversible Prozesse	94
	8.4.	Die Ha	auptsätze	95
	8.5.	Zustai	ndsgleichungen	95
		8.5.1.	Das ideale Gas	96
		8.5.2.	Das reale Gas	98
	0.6	8.5.3.	Flüssige und feste Stoffe	100
	8.6.	Der Ca	arnot sche Kreisprozess	101
	8.7.	Die th		103
		ð.7.1.	Nonstante leiichenzani ($dN = 0$)	103
		0.7.2.	variable relichenzani ($\alpha N \neq 0$)	100
9.	Stat	istisch	e Mechanik	109
	9.1.	Die Zu	Istandssumme und die statistischen Gesamtheiten	109
		9.1.1.	Die Zustandssumme	109
		9.1.2.	Die statistischen Gesamtheiten	111
		9.1.3.	Die Zustandssumme des klassischen idealen Gases	113

	9.2. 9.3.	Phaser 9.2.1. 9.2.2. (Ideale 9.3.1. 9.3.2. 9.3.3. 9.3.4.	uraumdichte und Dichtematrix	 . 114 . 114 . 117 . 118 . 119 . 120 . 121 . 122
III. A.	An Abs A.1. A.2. A.3.	hang chließe Die Th Mathe Die Gr	ender Überblick: Das Grundgerüst der Theoretischen Physik leoretische Physik im Studium	125 127 . 127 . 128 . 128
В.	Math B.1.	nematis Opera	sche Grundlagen toren und Skalarprodukt	129 . 129
C.	Peri	odensy	vstem	131
D.	Verz	eichnis	sse	133

Literatur			•			•		•											 •	•	133	
Tabellenverzeichnis				•	 •														 •	•	135	
Abbildungsverzeichnis	•	•	•	•		•	•	•	•	 •	•	•			•	•	•	•	 •		135	

Teil I.

Quantenmechanik

Kapitel 1.

Warum Quantentheorie?

1.1. Teilchencharakter der Strahlung

Die "Quantisierung" der Strahlung ist historisch aus drei wesentlichen Beobachtungen gefolgert und bestätigt worden:

- PLANCK (1901): Die Herleitung eines die Beobachtungen (LUMMER¹ und PRINGSHEIM² 1900; RUBENS³ und KURLBAUM⁴ 1900) beschreibenden Energieverteilungsgesetzes der Strahlung eines "schwarzen Körpers" (KIRCHHOFF⁵ 1862) gelingt mit der Annahme, dass die Strahlung *nicht kontinuierlich*, sondern in diskreten "Portionen" emittiert und absorbiert wird⁶.
- EINSTEIN (1905): Mit der Annahme einer solchen "Portionierung" der Strahlung kann der *Photoeffekt* (Lenard⁷ 1902; Richardson⁸ und Compton⁹ 1912) vollständig erklärt werden¹⁰.
- **Сомртон (1923):** Die Streuung von Röntgenstrahlung an "freien" Elektronen (Sadler und Mesham 1912) kann mit der Annahme einer "quantisierten" Strahlung befriedigend erklärt werden¹¹.

¹ Otto Richard Lummer, 1860-1925, dt. Physiker

² Ernst Pringsheim, 1859-1917, dt. Physiker

³ Heinrich Rubens, 1865-1922, dt. Physiker

⁴ Ferdinand Kurlbaum, 1857-1927, dt. Physiker

⁵ Gustav Robert Kirchhoff, 1824-1887, dt. Physiker

⁶ M. Planck: Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum. In: Analen der Physik **309** (1901), S. 553-563, DOI: 10.1002/andp.19013090310

⁷ Philipp Eduard Anton Lenard, 1862-1947, dt. Physiker, Physik-Nobelpreis 1905

⁸ Owen Willans Richardson, 1879-1959, en. Physiker, Physik-Nobelpreis 1928

⁹ Arthur Holly Compton, 1892-1962, amerik. Physiker, Physik-Nobelpreis 1927

¹⁰ A. Einstein: Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. In: Annalen der Physik **322**, S. 132-148, DOI: 10.1002/andp.19053220607

¹¹ A. Compton: A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements. In: Physical Review **21** (1923), S. 483-502, DOI: 10.1103/PhysRev.21.483

Während PLANCK¹² eine "Quantisierung" lediglich aus rein technischen Gründen nur für Absorption und Emission annahm und sie nicht physikalisch (über-)interpretiert wissen wollte, hat EINSTEIN¹³ das Konzept begrifflich erweitert und die Realität einer "intrinsischen" Quantisierung der Strahlung postuliert.

1.1.1. Die Planck'sche Strahlungsformel

Um 1900 waren folgende Strahlungsgesetze bekannt: Seien d*E* und d*u* die räumliche Energiedichte der Strahlung im Intervall $[\lambda, \lambda + d\lambda]$ bzw. $[\nu, \nu + d\nu]$, so gilt (mit $\lambda \nu = c$) das:

(a) *Wien'sche Gesetz*¹⁴ für kurze Wellenlängen (hohe Frequenzen):

$$dE = \frac{a}{\lambda^5} \exp\left\{-\frac{b}{\lambda T}\right\} d\lambda \qquad \Leftrightarrow \qquad du = \frac{a}{c^4} v^3 \exp\left\{-\frac{bv}{cT}\right\} dv \qquad (1.1.1)$$

mit den Konstanten *a* und *b*.

(b) *Rayleigh-Jeans-Gesetz*^{15,16} für lange Wellenlängen (niedrige Frequenzen):

$$dE = \frac{8\pi k_B T}{\lambda^4} d\lambda \qquad \Leftrightarrow \qquad du = \frac{8\pi k_B T}{c^3} v^2 dv.$$
(1.1.2)

(c) Wien'sches Verschiebungsgesetz

$$dE = T^{5}\Phi(\lambda T) d\lambda \qquad \Leftrightarrow \qquad du = \frac{\nu^{3}}{c^{3}}g\left(\frac{T}{\nu}\right) d\nu \qquad (1.1.3)$$

mit den Funktionen Φ und g.

(d) Stefan-Boltzmann-Gesetz^{17,18}

$$E = \tilde{\alpha}T^4 \qquad \Leftrightarrow \qquad u = \alpha T^4. \tag{1.1.4}$$

Die Unzulänglichkeit von (b) folgt bereits aus der Überlegung, dass sich die gesamte Energiedichte aus

$$u = \int du = \lim_{s \to \infty} \int_0^s \frac{8\pi k_B T}{c^3} v^2 \, dv = \infty$$
 (1.1.5)

zu unendlich ergibt (die sogenannte Ultraviolett-Katastrophe).

Bemerkung 1.1.1: Die ersten beiden Gesetze (a) und (b) sind Näherungen, die letzten beiden (c) und (d) sind exakt.

¹² Max Karl Ernst Ludwig Planck, 1858-1947, dt. Physiker, Physik-Nobelpreis 1918

¹³ Albert Einstein, 1879-1955, dt. Physiker, Physik-Nobelpreis 1921

¹⁴ Wilhelm Carl Werner Otto Fritz Franz Wien, 1864-1928, dt. Physiker, Physik-Nobelpreis 1911

¹⁵ John William Strutt, 3. Baron Rayleigh, 1842-1919, en. Physiker, Physik-Nobelpreis 1904

¹⁶ Sir James Hopwood Jeans, 1877-1946, en. Physiker, Astronom und Mathematiker

¹⁷ Josef Stefan, 1835-1893, österr. Mathematiker und Physiker

¹⁸ Ludwig Boltzmann, 1844-1906, österr. Physiker und Philosoph

Planck nahm nun an, dass:

- (i) Ein schwarzer Körper als System von *N* Hertz'schen Oszillatoren mit mittlerer Energie \overline{U} betrachtet werden kann, so dass die Gesamtenergie der Oszillatoren durch $U = N\overline{U}$ gegeben ist.
- (ii) Die Gesamtenergie U "nicht als eine stetige, unbeschränkt teilbare, sondern als eine diskrete aus einer ganzen Anzahl P von endlichen Teilen ϵ zusammengesetzte Größe aufzufassen" ist: $U = P\epsilon$.
- (iii) Die Entropie S_N des Systems aus

$$S_N = k_B \ln W + C \tag{1.1.6}$$

berechnet werden kann.

(iv) Die Wahrscheinlichkeit W dafür, dass die N Hertz'schen Oszillatoren insgesamt die Schwingungsenergie U besitzen, proportional zur Anzahl Z aller bei der Verteilung der Energie U auf die N Oszillatoren möglichen Kombinationen ist. Diese Anzahl Z ist gleich der Anzahl der möglichen Verteilungen ("Complexionen") Pder Energieelemente (jeweils mit Energie ϵ) auf die N Oszillatoren. Also

$$W \sim Z = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)!P!} \simeq \frac{(N+P)^{N+P}}{N^N P^P},$$
(1.1.7)

wobei die Stirling'sche Formel $n! \approx n^n$ ausgenutzt wurde, die für $n \gg 1$ gültig ist (im vorliegenden Fall also $N, P \ge 1$).

Aus (iii) und (iv) folgt dann (bei geeigneter Wahl der Konstanten *C*)

$$S_{N} = k_{B} \ln Z = k_{B} \left\{ (N+P) \ln(N+P) - N \ln(N) - P \ln(P) \right\}$$

$$\stackrel{P \stackrel{(\underline{i})}{=} \underline{u} \stackrel{(\underline{i})}{\epsilon} N \overline{\underline{u}}}{\stackrel{\downarrow}{=} k_{B} N} \left\{ \left(1 + \frac{\overline{U}}{\epsilon} \right) \ln \left(1 + \frac{\overline{U}}{\epsilon} \right) - \frac{\overline{U}}{\epsilon} \ln \left(\frac{\overline{U}}{\epsilon} \right) \right\}, \qquad (1.1.8)$$

so dass für die Entropie eines Oszillators gilt:

$$S = \frac{S_N}{N} = k \left\{ \left(1 + \frac{\overline{U}}{\epsilon} \right) \ln \left(1 + \frac{\overline{U}}{\epsilon} \right) - \frac{\overline{U}}{\epsilon} \ln \left(\frac{\overline{U}}{\epsilon} \right) \right\} = S \left(\frac{\overline{U}}{\epsilon} \right).$$
(1.1.9)

Andererseits wusste PLANCK aus der Thermodynamik, dass für einen Oszillator auch gilt [vgl. Gleichung (8.2.8)]:

$$\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}v} = \frac{8\pi v^2}{c^3} \overline{U} \qquad \text{und} \qquad \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\overline{U}} = \frac{1}{T}.$$
(1.1.10)

Bemerkung 1.1.2: Das entspricht $\overline{U} = k_B T$ in obigem Rayleigh-Jeans-Gesetz [Gleichung (1.1.2)] (Gleichverteilung von kinetischer und potentieller Energie).

Aus dem Wien'schen Verschiebungsgesetz [Gleichung (1.1.3)] folgt somit

$$\overline{U} = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\nu} = \frac{\nu}{8\pi} g\left(\frac{T}{\nu}\right) \qquad \Rightarrow \qquad T = \nu \cdot g^{-1}\left(8\pi \frac{\overline{U}}{\nu}\right) \tag{1.1.11}$$

und demnach

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\overline{U}} = \frac{1}{T} = \frac{1}{\nu} \frac{1}{g^{-1}\left(8\pi \frac{\overline{U}}{\nu}\right)} \eqqcolon \frac{1}{\nu} f\left(\frac{\overline{U}}{\nu}\right). \tag{1.1.12}$$

Damit folgt

$$S = \int_{0}^{\overline{U}} \frac{1}{\nu} f\left(\frac{\overline{U}'}{\nu}\right) d\overline{U}' = \int_{0}^{\overline{U}} \frac{1}{\nu} f(x')\nu \, dx' = \int_{0}^{\overline{U}} f(x') \, dx' = F\left(\frac{\overline{U}}{\nu}\right) = S\left(\frac{\overline{U}}{\nu}\right). \quad (1.1.13)$$

Der Vergleich mit obiger Beziehung für die Entropie liefert:

$$S\left(\frac{\overline{U}}{\epsilon}\right) \stackrel{!}{=} S\left(\frac{\overline{U}}{\nu}\right) \implies \epsilon = h\nu \quad \text{mit} \quad h = \text{const.} > 0.$$
 (1.1.14)

Daraus erhält man:

$$S = k_B \left\{ \left(1 + \frac{\overline{U}}{h\nu} \right) \ln \left(1 + \frac{\overline{U}}{h\nu} \right) - \frac{\overline{U}}{h\nu} \ln \left(\frac{\overline{U}}{h\nu} \right) \right\}$$

$$\Rightarrow \frac{dS}{d\overline{U}} = \frac{k_B}{h\nu} \ln \left(\frac{h\nu}{\overline{U}} + 1 \right) \stackrel{!}{=} \frac{1}{T}$$

$$\Rightarrow \overline{U} = \frac{h\nu}{\exp\left\{ \frac{h\nu}{k_BT} \right\} - 1} \stackrel{!}{=} \frac{c^3}{8\pi\nu^2} \frac{du}{d\nu}.$$
(1.1.15)

Daraus folgt das

Planck'sche Strahlungsgesetz für einen schwarzen Körper
$$du = \frac{8\pi hv^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left\{\frac{hv}{k_BT}\right\} - 1} dv$$
(1.1.16a) $dE = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left\{\frac{hc}{\lambda k_BT}\right\} - 1} d\lambda.$ (1.1.16b)

Dieses Strahlungsgesetz enthält als Grenzfälle das Wien'sche Gesetz (vgl. Gleichung (1.1.1) mit $a = 8\pi hc$ und $b = \frac{hc}{k_B}$)

$$\nu \gg \frac{k_B T}{h} \implies du \simeq \frac{8\pi h \nu^3}{c^4} \exp\left\{-\frac{h\nu}{k_B T}\right\} d\nu$$
 (1.1.17)

und das Rayleigh-Jeans Gesetz [vgl. Gleichung (1.1.2)]

$$v \ll \frac{k_B T}{h} \qquad \Rightarrow \qquad \mathrm{d}u \simeq \frac{8\pi h v^3}{c^3} \frac{k_B T}{h v} \,\mathrm{d}v = \frac{8\pi k_B T}{c^3} v^2 \,\mathrm{d}v.$$
 (1.1.18)

In Abbildung 1.1 und 1.2 sind das Planck'sche Strahlungsgesetz sowie die Unterschiede zum Wien'schen und Rayleigh-Jeans-Gesetz graphisch dargestellt.



Abbildung 1.1: Planck'sches Strahlungsgesetz



Abbildung 1.2: Vergleich Planck'sches Strahlungsgesetz, Wien'sches Gesetz und Rayleigh-Jeans-Gesetz

-7-

Durch Vergleich mit den Messungen von Kurlbaum (1898) sowie Lummer und Pringsheim (1900) ergaben sich

- ► $h = 6,550 \cdot 10^{-34}$ Js für das *Planck'sche Wirkungsquantum* und
- ► $k_B = 1,346 \cdot 10^{-23}$ J/K für die *Boltzmannkonstante*.

Das sind bereits schon recht gute Werte, die aktuellen Werte lauten¹⁹:

 $h = 6,62606896 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ und $k_B = 1,3806504 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}.$

Ein Grund, warum die Quantisierung lange unentdeckt blieb, ist die Kleinheit des Wirkungsquantums: in makroskopischen Systemen ist sie praktisch unbeobachtbar.

Bemerkung 1.1.3: Formal kann oft ein Resultat der "klassischen (nicht quantisierten) Physik" durch den Grenzwert $h \rightarrow 0$ in der Formeln der Quantenphysik hergeleitet werden, z. B. bleibt *h* im *Wien'schen Gesetz* erhalten, tritt jedoch im *Rayleigh-Jeans Gesetz* nicht auf – das entspricht der Erwartung, dass bei kurzen Wellenlänge, also kleinen aufgelösten Raumdimensionen, Quanteneffekte eine Rolle spielen, nicht aber bei langen Wellenlängen, für die das *Rayleigh-Jeans Gesetz* gilt.

1.1.2. Der Photoeffekt

Die auch als "Lichtelektrischer Effekt" bezeichnete Auslösung von Elektronen aus einer mit UV-Licht bestrahlten Oberfläche wurde von Hertz²⁰ (1886: UV-Licht als Ursache), Rutherford²¹ (1898: Auslösung negativer "Ionen") und Thomson²²/Lenard (1899: "Elektronen") entdeckt bzw. untersucht und kann durch folgende Beobachtungen charakterisiert werden (Lenard 1902):

- (a) Die Zahl der ausgelösten Elektronen ist proportional zur Intensität des einfallenden Lichtes, solange dessen Frequenz unverändert bleibt.
- (b) Die Anfangsgeschwindigkeit der ausgelösten Elektronen ist unabhängig von der Lichtintensität, aber abhängig von der Lichtfrequenz.

EINSTEIN (1905) nahm an, dass

- (a) das Licht tatsächlich "quantisiert" ist,
- (b) die Energie der ausgelösten Elektronen durch

$$E_{kin} = h\nu - e\Phi \tag{1.1.19}$$

gegeben ist, also die kinetische Energie gleich der Photonenenergie abzüglich der Auslösearbeit ist,

¹⁹ "NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty", Stand 2006, http://physics.nist.gov/cuu/ Constants/

²⁰ Heinrich Rudolf Hertz, 1857-1894, dt. Physiker

²¹ Ernest Rutherford, 1871-1937, neuseeländischer Atomphysiker, Chemie-Nobelpreis 1908

²² Joseph John Thomson, 1856-1940, en. Physiker, Physik-Nobelpreis 1906

(c) keine Elektronen unterhalb der Grenzfrequenz

$$\nu = \frac{e\Phi}{h} \tag{1.1.20}$$

ausgelöst werden,

(d) dass die Elektronen ohne zeitliche Verzögerung ausgelöst werden (Ergänzung durch die Beobachtung von Meyer und Gerlach 1902).

Diese Aussagen wurden durch Messungen von Richardson und Compton (1912) sowie Millikan²³ (1916) bestätigt.

Bemerkung 1.1.4: Klassisch erwartet man, dass

- (i) die Anfangsgeschwindigkeit bzw. die Energie der Elektronen proportional zur Lichtintensität ist,
- (ii) keine Grenzfrequenz existiert,
- (iii) eine Zeitverzögerung zwischen Lichtabsorption und Elektronenauslösung existiert.

Bemerkung 1.1.5: Die Bezeichnung "Elektron" wurde von G. J. STONEY²⁴ im Jahre 1894 geprägt²⁵.

1.1.3. Der Compton-Effekt

Bei der Streuung von Röntgenstrahlung an Elektronen ist

- (a) die Streustrahlung "weicher", d.h. sie hat eine niedrigere Frequenz bzw. eine längere Wellenlänge als die einfallende Strahlung (zuerst gefunden von SADLER und MESHAM²⁶ (1912) durch Bestrahlung einer Substanz mit niedrigem Atomgewicht);
- (b) die Wellenlängenzunahme $\Delta \lambda$ proportional zu sin² $\frac{\Theta}{2}$, wobei Θ den Streuwinkel bezeichnet.

Сомртом (1922/23) erklärte auch diesen Befund mit der Lichtquantenhypothese als "Stoßwechselwirkung" zwischen einfallendem Photon und Elektron (siehe Abbildung 1.3).

²³ Robert Andrews Millikan, 1868-1953, amerik. Physiker, Physik-Nobelpreis 1923

²⁴ George Johnstone Stoney, 1826-1911, irischer Physiker

²⁵ G. J. Stoney: Of the Electron or Atom of Electricity. In: Philosophical Magazine **38** (1894), S. 418

²⁶ C. A. Sadler, P. Mesham: Röntgen Radiation from Substances of Low Atomic Weight. In: Philosophical Magazine 24 (1912), S. 138-149



Abbildung 1.3: Compton-Effekt

Bemerkung 1.1.6:

- 1. Klassisch kann die Winkelverteilung von $\Delta \lambda$ über Lichtdruck und Dopplereffekt erklärt werden, nicht aber der Betrag der Änderung.
- 2. Für abnehmende Frequenz und steigendes Atomgewicht geht der Compton-Effekt in den Photo-Effekt über.
- 3. Das Wort "Photon" wurde (erst) 1926 von G. N. Lewis²⁷ in einem *Nature*-Artikel²⁸ eingeführt.

1.2. Wellencharakter der Materie

Ebenso wie es experimentelle Befunde gab, die die Unzulänglichkeit einer reinen Wellenbeschreibung für Licht (elektromagnetische Strahlung) aufzeigten (s. o.), gab es *Hinweise auf die begrenzte Anwendbarkeit klassischer Vorstellungen* auf die Struktur von Materie.

1.2.1. Die Atommodelle von Rutherford und Bohr

Aufgrund von Streuexperimenten an Atomen entwickelte RUTHERFORD (1911) die Vorstellung²⁹, dass

- (a) ein Atom ($r_{Atom} \gtrsim 10^{-10}$ m) einen vergleichsweise kleinen ($\leq 10^{-14}$ m) positiv geladenen Kern hat, der fast die gesamte Masse enthält;
- (b) der Atomkern in vergleichsweise großen Abständen (≥ 10⁻¹⁰ m) von Elektronen "umkreist" wird;
- (c) die (Ellipsen-)Bahnen der Elektronen sich aus der Einwirkung von Coulomb- und Zentrifugalkraft ergeben.

²⁷ Gilbert Newton Lewis, 1875-1946, amerik. Physikochemiker

²⁸ G. N. Lewis: *The Conservation of Photons*. In: *Nature* **118** (1926), S. 874-875, DOI: 10.1038/118874a0

²⁹ E. Rutherford: The Scattering of α and β Particles by Matter and the Structure of the Atom. In: Philosophical Magazine **21** (1911), S. 669-688

Bemerkung 1.2.1: Vorläufermodelle nahmen stationär verteilte Elektronen in einer homogenen Verteilung positiver Ladung an (THOMSON 1903) oder z. B. eine Vielzahl von elektrischen "Dubletts" oder "Dynamiden" (LENARD 1903), sehr kleine identische Teilchen mit sehr kleinem ($\leq 3 \cdot 10^{-14}$ m) Durchmesser, die im Atom verteilt sind.

Das *Rutherford'sche Modell* ist zwar einfach, aber *nicht konsistent* mit der klassischen Physik und den Beobachtungen, denn:

- (i) Die Elektronen sollten als beschleunigte Ladungen strahlen, was nicht nur nicht beobachtet wird, sondern auch die Instabilität des Atoms zur Folge hätte.
- (ii) Prinzipiell wären kontinuierliche Energieänderungen infolge der Abstrahlung elektromagnetischer Wellen möglich, was aber nicht beobachtet wird. Vielmehr werden Linienspektren beobachtet, in denen die Linien in bestimmten Serien auftreten, so z. B. die *Balmer-Serie* des Wasserstoffs (BALMER³⁰ 1885, Rydberg³¹ 1890):

Balmer-Serie				
	$\nu = cR\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right)$	mit	$R = 109677,6 \mathrm{cm}^{-1}.$	(1.2.1)

(iii) Es sollten für Atome "gleichen Typs" verschiedene Elektronenbahnsysteme erlaubt sein, was aber zu verschiedenen Verhalten von Atomen mit gleichem Z führen würde. Das wird ebenfalls nicht beobachtet.

Bemerkung 1.2.2: Die Linien wurden erstmals von Wollaston³² (1802) bzw. Fraunho-Fer³³ (1817) beobachtet, die Systematik durch Stoney (1871) bzw. Hartley (1883) erkannt.

Um die Beobachtungsbefunde mit einer theoretischen Vorstellung in Einklang zu bringen, formulierte Bohr³⁴ (1913) folgende Postulate³⁵:

- 1. Periodische Bewegungen atomarer Systeme erfolgen in stationären Zuständen mit diskreten Energien E_1, E_2, \ldots ohne Energieabstrahlung.
- 2. Übergänge zwischen den stationären Zuständen bewirken eine elektromagnetische Strahlung mit einer Frequenz ν , die durch $h\nu = E_i E_j$ festgelegt ist.

Bohr zeigte, dass dies im Falle von Kreisbahnen mit $n \in \mathbb{N}$ äquivalent ist zu (l = mvr):

³⁰ Johann Jakob Balmer, 1825-1898, schweizer Mathematiker und Physiker

³¹ Johannes Robert Rydberg, 1854-1919, schwed. Physiker

³² William Hyde Wollaston, 1766-1828, en. Arzt, Physiker und Chemiker

³³ Joseph von Fraunhofer, 1787-1826, dt. Optiker und Physiker

³⁴ Niels Bohr, 1885-1962, dänischer Physik, Physik-Nobelpreis 1922

³⁵ Niels Bohr: On the Constitution of Atoms and Molecules. In: Philosophical Magazine 26 (1913), S. 1-25, S. 476-502, S. 857-875

Bohr'sche Quantisierungsbedingung $l_n = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad \Leftrightarrow \quad mv_n r_n = n\hbar.$ (1.2.2)

Auf dieser Weise lassen sich tatsächlich die Serien in den Linienspektren beschreiben, was im Folgendem am Beispiel des Wasserstoffatoms gezeigt wird.

Für die stationäre Elektronenbahn beim Wasserstoffatom müssen Zentripetalkraft F_Z und die elektrostatische Anziehung zwischen dem Elektron und dem Wasserstoffkern (Proton) F_C betragsmäßig gleich sein, also

$$|F_z| = |F_C| \quad \Leftrightarrow \quad \frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \quad \Leftrightarrow \quad mvr = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 v} \stackrel{!}{=} n\hbar, \tag{1.2.3}$$

wobei die Bohr'sche Quantisierungsbedingung [Gleichung (1.2.2)] verwendet wurde. Damit erhält man für die Geschwindigkeit und den Radius auf einer Bahn:

$$v_n = \frac{e^2}{2\epsilon_0 h} \frac{1}{n} \quad \text{und} \quad r_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} n^2. \tag{1.2.4}$$

Für die kinetische Energie erhält man

$$E_{kin,n} = \frac{1}{2}mv_n^2 = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$
(1.2.5)

sowie für die potentielle Energie

$$E_{pot,n} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_n} = -\frac{me^4}{4\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}.$$
 (1.2.6)

Bei einem "Bahnwechsel" $n \rightarrow m$ gilt

$$\Delta E_{kin} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$
(1.2.7a)

$$\Delta E_{pot} = \frac{me^4}{4\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$
(1.2.7b)

und somit

$$\Delta E = h\nu = \Delta E_{pot} - \Delta E_{kin} = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$
(1.2.8)

$$\Rightarrow \qquad \nu = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right). \tag{1.2.9}$$

Für den Übergang auf die zweite Schale, also m = 2, erhält man die *Balmer-Serie* [vgl. Gleichung (1.2.1)]

$$\nu = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^3} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right) = cR\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right)$$
(1.2.10)

mit der Rydbergkonstanten

$$R = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 ch^3} \simeq 1,097 \cdot 10^7 \,\mathrm{m}^{-1}.$$
 (1.2.11)

Вонк vollzog einen weiteren entscheidenden Schritt Richtung moderner Quantenmechanik, indem er sagte:

"Wir müssen auf alle Versuche verzichten, das Verhalten eines aktiven Elektrons während eines Übergangs eines Atoms von einem stationären Zustand in einen anderen klassisch uns vorzustellen oder zu erklären."

Bemerkung 1.2.3: Dieser seinerzeit sehr umstrittene Vorschlag musste später noch deutlich erweitert werden.

1.2.2. Die Materiewellen

DE BROGLIE³⁶ (1923) frug sich³⁷:

- (a) Wenn Licht (≜ elektromagnetische Strahlung) neben seiner Wellennatur auch Teilcheneigenschaften hat, sollte nicht Materie neben ihrer Teilchennatur auch Welleneigenschaften haben?
- (b) Sind die (bereits von Намилом³⁸ und Jacobi³⁹ bemerkten) Ähnlichkeiten zwischen den Gesetzen der (Teilchen-)Mechanik und denen der (Licht-)Wellentheorie nur rein formal oder deuten sie auf einen tiefer liegenden physikalischen Zusammenhang hin?

Er schlug folgende *Hypothese* vor: "Mit der Bewegung eines Materieteilchens ist ein System ebener Wellen derart assoziiert, dass die Gruppengeschwindigkeit der Wellen gleich der Geschwindigkeit des Materieteilchens ist."

Man erhält in der nicht-relativistischen Betrachtungsweise also aus

$$E = \frac{1}{2}mv^{2} \stackrel{!}{=} hv \quad \text{und} \quad v_{gr} = \frac{d\omega}{dk} \stackrel{\downarrow}{=} \frac{d\nu}{d\left(\frac{1}{\lambda}\right)} \stackrel{!}{=} v \quad (1.2.12)$$

die Beziehung

$$d\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \frac{1}{v} dv \stackrel{\downarrow}{=} \frac{1}{v} \frac{mv}{h} dv \stackrel{\downarrow}{=} \frac{1}{h} dp = d\left(\frac{p}{h}\right)$$
(1.2.13)

³⁶ Louis-Victor Pierre Raymond de Broglie, 1892-1987, franz. Physiker, Physik-Nobelpreis 1929

³⁷ L. de Broglie: Waves and Quanta. In: Nature 112 (1923), S. 540, DOI: 10.1038/112540a0

³⁸ William Rowan Hamilton, 1805-1865, irischer Mathematiker und Physiker

³⁹ Carl Gustav Jacob Jacobi, 1804-1851, dt. Mathematiker

und damit die

de Broglie-Wellenlänge eines (freien Materieteilchens)	
$\lambda = \frac{h}{p}.$	(1.2.14)

Wegen $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ schreibt man auch

$$\frac{2\pi}{k} = \frac{h}{p} \qquad \Rightarrow \qquad p = \frac{h}{2\pi}k =: \hbar k$$
 (1.2.15)

und verallgemeinert auf den

Wellenzahlvektor eines Materieteilchens bzw. der Impuls eines Photons									
$p = \hbar k.$	(1.2.16)								

Bemerkung 1.2.4:

1. Damit zeigt sich, dass tatsächlich Wellentheorie und Mechanik nicht nur formal ähnlich sind, denn mit der de Broglie-Wellenlänge geht das Fermat'sche Prinzip⁴⁰

$$\delta \int \frac{1}{\lambda} \, \mathrm{d}s = 0 \tag{1.2.17a}$$

in das Prinzip der kleinsten (extremalen) Wirkung

$$\delta \int p \, \mathrm{d}s = 0 \tag{1.2.17b}$$

über.

2. Wie erwartet verschwindet die de Broglie-Wellenlänge eines "klassischen" Teilchens $(h \rightarrow 0!)$.

Mit den Materiewellen kann die Bohr'sche Quantisierungsbedingung [Gleichung (1.2.2)] einfach erklärt (?) bzw. interpretiert werden:

$$mv_n r_n = n\hbar \quad \Leftrightarrow \quad 2\pi p_n r_n = nh$$

 $\Leftrightarrow \quad 2\pi r_n = \frac{nh}{p_n} = n\lambda_n.$ (1.2.18)

D. h. der Umfang einer Elektronenbahn ist ein ganzzahliges Vielfaches der Elektronenwellenlänge. Anschaulich entspricht also die Elektronenbahn einer stehenden Welle (siehe Abbildung 1.4).

⁴⁰ Pierre de Fermat, 1607-1665, franz. Mathematiker und Jurist

1.2.3. Interferenz von Materiewellen

Eine experimentelle Bestätigung der de Broglie-Hypothese gelang erstmals Davisson⁴¹ und Germer⁴² (1927) durch Bestrahlung eines Nickelkristalls mit Elektronen: es wurden eindeutige Beugungsphänomene nachgewiesen⁴³. Das oft zitierte Doppelspaltexperiment⁴⁴ zur Elektronenwelleninterferenz wurde erst von Jönsson⁴⁵ (1961) durchgeführt (siehe Abbildung 1.5).

Bemerkung 1.2.5: Lesenswert dazu sind Feynman's⁴⁶ Ausführung in den *Feynmans Lectures, Vol. III.*



Abbildung 1.4: Elektronenbahn als stehende Welle



⁴¹ Clinton Joseph Davisson, 1881-1958, amerik. Physiker, Physik-Nobelpreis 1937

⁴² Lester Halbert Germer, 1896-1971, amerik. Physiker

 ⁴³ C. Davisson, L. H. Germer: Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel. In: Physical Review 30, S. 705-740, DOI: 10.1103/PhysRev.30.705

⁴⁴ Claus Jönsson: Elektroneninterferenzen an mehreren künstlich hergestellten Feinspalten. In: Zeitschrift für Physik A **161** (1961), S. 454-474, DOI: 10.1007/BF01342460

⁴⁵ Claus Jönsson, geb. 1930, dt. Physiker

⁴⁶ Richard Phillips Feynman, 1918-1988, amerik. Physiker, Physik-Nobelpreis 1965

1.3. Die Einordnung der Quantenmechanik

Die Einordnung der Quantenmechanik lässt sich wie folgt schematisch darstellen:



Abbildung 1.6: Einordnung der Quantenmechanik

Gegenstand der Vorlesung ist die nicht-relativistische Quantenmechanik.

Kapitel 2.

Wellenmechanik

Wir wissen nun, dass Materiewellen geeignet sind, quantentheoretische Aussagen (z. B. die Bohr'sche Quantisierungsbedingung) plausibel zu machen und eine "Vorstellung" der Quantenwelt (stehende Wellen im Atom, Teilcheninterferenz) zu formulieren. Wir wissen auch, das diese Wellen durch die Frequenz $v = \frac{E}{h}$ und die Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{p}$ charakterisiert sind, wobei *E* und *p* die Energie und der Impuls des jeweilig betrachteten Materieteilchens sind, und dass allgemeiner $p = \hbar k$ und $|k| = k = \frac{2\pi}{\lambda}$ gilt. Wie aber kann nun:

- (a) eine Funktion formuliert werden, die Materiewellen beschreibt?
- (b) eine Differentialgleichung formuliert werden, deren Lösung die gesuchte Wellenfunktion ist?
- (c) eine solche Wellenfunktion sinnvoll interpretiert werden?

Wir beginnen mit der Betrachtung des Problems (a)...

2.1. Die Wellenfunktion

Allgemein kann eine ebene, monochromatische Welle durch eine periodische Funktion $f(\mathbf{r},t)$ charakterisiert werden:

$$f(\mathbf{r},t) = \exp\left\{i\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t\right)\right\}.$$
(2.1.1)

Gemäß der de Broglie-Hypothese (siehe Abschnitt 1.2.2) wird die Teilchenbewegung durch ein System ebener Wellen beschrieben, d. h. durch die Überlagerung von ebenen, monochromatischen Wellen, einem sogenannten "Wellenpaket":

$$\psi(\mathbf{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int a(\mathbf{k}) \exp\left\{i\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t\right)\right\} \,\mathrm{d}^{3}k. \tag{2.1.2}$$

Die Funktion a(k) beschreibt den jeweiligen Beitrag (die Amplitude) einer Einzelwelle mit Wellenzahlvektor k, also mit Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi}{|k|}$. Man bezeichnet $\phi = k \cdot r - \omega t$ als *Phase* einer Welle. Für Orte r gleicher Phase $\phi = \text{const. gilt dann:}$

$$\phi = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t \quad \Leftrightarrow \quad \phi + \omega t = |\mathbf{k}| \mathbf{e}_k \cdot \mathbf{r} \quad \Rightarrow \quad \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left(\mathbf{e}_k \cdot \mathbf{r} \right) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left(\frac{\phi + \omega t}{|\mathbf{k}|} \right) = \frac{\omega}{|\mathbf{k}|}, \quad (2.1.3)$$

d. h. die Phase breitet sich mit der *Phasengeschwindigkeit* $v_{Ph} = \frac{\omega}{|k|}e_k$ aus. Zentrale Bedeutung hat die Funktion $\omega = \omega(k)$, die sogenannte *Dispersionsrelation*, die das Verhalten eines Wellenpakets wesentlich bestimmt. Um das einzusehen, betracht wir zwei Fälle:

(a) *dispersionsfreie Wellen*: $\frac{d\omega}{dk} = \nabla_k \omega$ ist keine Funktion von *k*.

Daraus folgt $\omega = c|\mathbf{k}|$ mit c = const. (Dispersionsrelation von EM-Wellen). Offenbar gilt $|\mathbf{v}_{Ph}| = \frac{\omega}{|\mathbf{k}|} = c$ und somit $\mathbf{v}_{Ph} = c\mathbf{e}_k = c\frac{k}{|\mathbf{k}|} \Rightarrow \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_{Ph} = c\frac{k^2}{|\mathbf{k}|} = c|\mathbf{k}|$, also:

$$\begin{split} \psi(\mathbf{r},t) &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int a(\mathbf{k}) \exp\left\{i\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t\right)\right\} \,\mathrm{d}^{3}k \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int a(\mathbf{k}) \exp\left\{i\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - c|\mathbf{k}|t\right)\right\} \,\mathrm{d}^{3}k \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int a(\mathbf{k}) \exp\left\{i\mathbf{k}\left(\mathbf{r} - \mathbf{v}_{ph}t\right)\right\} \,\mathrm{d}^{3}k \\ \frac{s = \mathbf{r} - \mathbf{v}_{ph}t}{=} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int a(\mathbf{k}) \exp\left\{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{s}\right\} \,\mathrm{d}^{3}k \\ &= \psi(\mathbf{s},0) = \psi(\mathbf{r} - \mathbf{v}_{ph}t,0). \end{split}$$
(2.1.4)

D. h. das Wellenpaket propagiert "unverzerrt" mit konstanter Geschwindigkeit v_{ph} .

(b) *dispersive Wellen:* $\frac{d\omega}{dk} = \nabla_k \omega$ ist eine Funktion von k.

Die Phasengeschwindigkeit ist hier eine Funktion von k, so dass sich die einzelnen ebenen Wellen des Pakets mit unterschiedlichem Geschwindigkeiten ausbreiten – daraus folgt, dass das Wellenpaket "verzerrt" wird. Falls letzteres aus Wellen mit ähnlichen Wellenzahlvektoren zusammengesetzt ist, also alle k nahe einem k_0 liegen, erfolgt die Verzerrung langsam und es gilt:

$$\psi(\mathbf{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int a(\mathbf{k}) \exp\left\{i\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t\right)\right\} d^{3}k$$
$$\stackrel{[\mathbf{k}=\mathbf{k}_{0}+\kappa]}{\stackrel{\downarrow}{=}} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int a(\mathbf{k}_{0}+\kappa) \exp\left\{i\left([\mathbf{k}_{0}+\kappa]\cdot\mathbf{r}-\omega t\right)\right\} d^{3}k.$$
(2.1.5)

Unter Verwendung von $d^3k = d^3\kappa$, $\frac{|\kappa|}{|k_0|} \ll 1$ und

$$\omega(k) = \omega(k_0) + \nabla_k \omega|_{k_0} (k - k_0) + \ldots \approx \omega(k_0) + \nabla_k \omega|_{k_0} \cdot \kappa$$
(2.1.6)

findet man

$$\psi(\mathbf{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int a(\mathbf{k}_0 + \mathbf{\kappa}) \exp\left\{i\left(\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r} - \nabla_{\mathbf{k}}\omega|_{\mathbf{k}_0} \cdot \mathbf{\kappa}t\right)\right\} d^3\kappa \cdot \exp\left\{i\left(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - \omega(\mathbf{k}_0)t\right)\right\}$$
$$= \underbrace{M(\mathbf{r},t,\mathbf{k}_0)}_{\text{"Modulationsfaktor"}} \underbrace{\exp\left\{i\left(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - \omega(\mathbf{k}_0)t\right)\right\}}_{\text{ebene Welle}}$$
(2.1.7)

mit dem Modulationsfaktor

$$\frac{v_{gr} := \nabla_{k}\omega \triangleq ,, Gruppengeschwindigkeit''}{M(r,t,k_0) \stackrel{\downarrow}{=} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int a(k_0 + \kappa) \exp\left\{i\kappa\left(r - v_{gr}t\right)\right\} d^3\kappa \qquad (2.1.8)$$

$$= M(\mathbf{r} - \mathbf{v}_{gr}t, 0, \mathbf{k}_0), \tag{2.1.9}$$

d.h. der Modulationsfaktor propagiert mit der Gruppengeschwindigkeit ($v_{gr} = \nabla_k \omega$).



Abbildung 2.1: Dispersive Wellen

Bemerkung 2.1.1: Im Falle dispersionsfreier Wellen mit $\omega = c|k|$ gilt:

$$\boldsymbol{v}_{gr} = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}\boldsymbol{k}} = c\boldsymbol{e}_k = \boldsymbol{v}_{ph} \tag{2.1.10}$$

Offenkundig ist also die Dispersionsrelation entscheidend und wir müssen letztere für Materiewellen bestimmen.

2.2. Die Dispersionsrelation für Materiewellen

Gemäß de Broglie gilt für Materiewellen (nicht-relativistisch)

$$p = \hbar k \quad \stackrel{\downarrow}{\Leftrightarrow} \quad v = \frac{\hbar}{m} k \stackrel{!}{=} v_{gr} = \nabla_k \omega = \frac{d\omega}{dk} \Rightarrow \quad \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar}{m} k \quad \Rightarrow \quad \omega = \frac{\hbar}{2m} k^2 + \omega_0 \quad (2.2.1)$$

und mit der Wahl $\omega_0 = 0$:

Dispersionsrelation für Materiewellen

$$\omega = \frac{\hbar}{2m}k^2. \tag{2.2.2}$$

Offenbar wird $|v_{gr}| \ge c$ für $|k| \ge \frac{mc}{\hbar}$, daher muss eine für alle |k| gültige Dispersionsrelation unter Berücksichtigung relativistischer Effekte hergeleitet werden:

$$p = \gamma mv = \frac{mv}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \hbar k \quad \Rightarrow \qquad v^2 = \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) \left(\frac{\hbar}{m}k\right)^2$$
$$\Rightarrow \quad v^2 \left(1 + \frac{\hbar^2 k^2}{m^2 c^2}\right) = \frac{\hbar^2}{m^2} k^2$$
$$\Rightarrow \qquad v = \frac{\frac{\hbar}{m}k}{\sqrt{1 + \left(\frac{\hbar k}{mc}\right)^2}} \stackrel{!}{=} \frac{d\omega}{dk}$$
$$\Rightarrow \qquad \omega = \frac{m}{\hbar}c^2 \sqrt{1 + \left(\frac{\hbar k}{mc}\right)^2}$$

und damit (siehe auch Abbildung 2.2)



Abbildung 2.2: Dispersionsrelation für Materiewellen

2.3. Die Klein-Gordon- und die Schrödingergleichung

Die Grundgleichungen für Materiewellen, die wir gemäß der obigen Frage (b) formulieren möchten (siehe Kapitel 2), können nicht streng hergeleitet werden, vielmehr beruhen sie auf Analogien zwischen klassischen und quantenmechanischen Größen. Dazu stellen wir zunächst fest, dass für elektromagnetische Wellen (EM-Wellen) gilt: **Dispersionsrelation:** $\omega = c|k|$

Wellengleichung:

$$\underbrace{\left\{\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta\right\}}_{=\Box}\psi(\mathbf{r},t) = \Box\psi(\mathbf{r},t) = 0$$
(\Box ist der D'ALEMBERT-Operator¹)

Diese beiden Gleichungen sind konsistent, denn für ein Wellenpaket

$$\psi(\mathbf{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int a(\mathbf{k}) \exp\left\{i\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t\right)\right\} \,\mathrm{d}^{3}k \tag{2.3.1}$$

gilt mit

$$\frac{\partial}{\partial t} \exp\{\ldots\} = -i\omega \exp\{\ldots\} \implies \frac{\partial^2}{\partial t^2} \exp\{\ldots\} = -\omega^2 \exp\{\ldots\}$$
$$\nabla \exp\{\ldots\} = ik \exp\{\ldots\} \implies \Delta \exp\{\ldots\} = -k^2 \exp\{\ldots\}$$

folgendes:

$$\begin{cases} \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta \end{cases} \psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left\{ \int \left(-\frac{\omega^2}{c^2} \right) a(\mathbf{k}) \exp\left\{ \dots \right\} \, \mathrm{d}^3 k + \int \mathbf{k}^2 a(\mathbf{k}) \exp\left\{ \dots \right\} \, \mathrm{d}^3 k \right\} \\ = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \left\{ \mathbf{k}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right\} a(\mathbf{k}) \exp\left\{ \dots \right\} \, \mathrm{d}^3 k \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.3.2)$$

und damit

$$\omega^2 = c^2 k^2 \quad \Rightarrow \quad \omega = c|k|. \tag{2.3.3}$$

Im Falle von Materiewellen sollte analog gelten:

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \left\{ \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^2 + k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right\} a(k) \exp\{\dots\} d^3k$$

= $\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left\{ \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^2 \int a(k) \exp\{\dots\} d^3k + \int k^2 a(k) \exp\{\dots\} d^3k$
 $- \int \frac{\omega^2}{c^2} a(k) \exp\{\dots\} d^3k \right\}$
= $\left(\frac{mc}{\hbar} \right)^2 \psi(\mathbf{r}, t) - \Delta \psi(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}$ (2.3.4)

und man erhält die

Klein-Gordon-Gleichung eines kräftefreien Teilchens
$$\left\{\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta + \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^2\right\}\psi(\mathbf{r},t) = 0.$$
(2.3.5)

¹ Jean-Baptiste le Rond, genannt d'Alembert, 1717-1783, franz. Mathematiker, Physiker und Philosoph

Diese Gleichung beschreibt relativistisch die Materiewelle, die mit einem sich kräftefrei bewegenden Teilchen assoziiert ist.

Bemerkung 2.3.1: Im Falle verschwindender Ruhemasse m = 0, also für Photonen, geht die Klein-Gordon-Gleichung^{2,3} in die wohlbekannte Wellengleichung (s. o.) der elektrodynamischen Potentiale über.

Bemerkung 2.3.2: Wie bereits in der Elektrodynamik, wird auch in der Quantenmechanik oft der *Quabla*- bzw. d'Alembert-Operator verwendet:

$$\Box := \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta \Longrightarrow \left\{ \Box + \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^2 \right\} \psi(\mathbf{r}, t) = 0.$$
(2.3.6)

Bemerkung 2.3.3: Wenn man die Klein-Gordon-Gleichung verwendet ergaben sich allerdings Probleme mit der sogenannten "Kontinuitätsgleichung" der Quantenmechanik. Das führte schließlich zur Dirac-Gleichung⁴.

Betrachtet man nur den nicht-relativistische Fall, so gilt analog:

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \left(\frac{\hbar}{2m} k^2 - \omega\right) a(k) \exp\{\dots\} d^3k$$

= $\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left\{ -\int \omega a(k) \exp\{\dots\} d^3k + \frac{\hbar}{2m} \int k^2 a(k) \exp\{\dots\} d^3k \right\}$
= $\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) - \frac{\hbar}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t)$ (2.3.7)

und man erhält, durch Multiplikation mit $-\hbar$, die



Bemerkung 2.3.4: Die Multiplikation mit ħ erfolgt aus (später einsehbaren) praktischen Gründen: so erhält man als Dimension der Terme nämlich eine "Energie". ◀

² Oskar Benjamin Klein, 1894-1977, schwed. Physiker

³ Walter Gordon, 1893-1939, dt. Physiker

⁴ Paul Adrien Maurice Dirac, 1902-1984, en. Physiker, Physik-Nobelpreis 1933

Bemerkung 2.3.5: Diese Gleichung wurde erstmals von Schrödinger⁵ im Jahre 1926 "hergeleitet"^{6,7,8,9,10}. Auf die analoge Entwicklung einer Matrizenmechanik durch Heisenberg¹¹ (1915) wird hier nicht eingegangen.

Bemerkung 2.3.6: Hinsichtlich der Ordnung der zeitlichen und räumlichen Ableitungen ist die Schrödinger-Gleichung – im Unterschied zur Klein-Gordon-Gleichung – asymmetrisch, kann also für "relativistische" Probleme nicht relevant sein.

Um auch die Bewegung eines Materieteilchens beschreiben zu können, auf welches eine Kraft wirkt, lassen wir uns von einer weiteren Analogie leiten:

Sei $\psi(\mathbf{r},t) = \psi_0 \exp \{-i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\}$, dann gilt:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi \quad \Leftrightarrow \quad i\hbar(-i\omega)\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}(-k^2)\psi$$

$$\stackrel{\boxed{\hbar = \frac{\hbar}{2\pi}; \ \omega = 2\pi\nu}}{\Leftrightarrow \quad \hbar\omega\psi = \frac{\hbar^2k^2}{2m}\psi \quad \Leftrightarrow \quad h\nu\psi = \frac{(\hbar k)^2}{2m}\psi \quad \Leftrightarrow \quad E\psi = \frac{p^2}{2m}\psi$$

$$\Leftrightarrow \quad E = \frac{p^2}{2m}.$$
(2.3.9)

In gewisser Weise entspricht also die Schrödinger-Gleichung dem Energiesatz. Dann liegt als Verallgemeinerung nahe:

Sei
$$E = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$
, dann folgt:



Bemerkung 2.3.7: Die Erweiterung um den Term V(r) entspricht formal der oben bereits erwähnten, aber zunächst vernachlässigten Konstanten ω_0 in der Dispersions-Relation (siehe Gleichung (2.2.1)).

- ⁵ Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger, 1887-1961, österr. Physiker und Wissenschaftstheoretiker, Physik-Nobelpreis 1933
- ⁶ E. Schrödinger: Quantisierung als Eigenwertproblem. In: Annalen der Physik **384** (1926), S. 361-376, DOI: 10.1002/andp.19263840404.
- ⁷ E. Schrödinger: *Quantisierung als Eigenwertproblem*. In: *Annalen der Physik* **384** (1926), S. 489-527, DOI: 10.1002/andp.19263840602.
- ⁸ E. Schrödinger: Quantisierung als Eigenwertproblem. In: Annalen der Physik **385** (1926), S. 437-490, DOI: 10.1002/andp.19263851302.
- ⁹ E. Schrödinger: *Quantisierung als Eigenwertproblem*. In: *Annalen der Physik* **386** (1926), S. 109-139, DOI: 10.1002/andp.19263861802.
- ¹⁰ E. Schrödinger: Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinem. In: Annalen der Physik **384** (1926), S. 734-756, DOI: 10.1002/andp.19263840804.

¹¹ Werner Karl Heisenberg, 1901-1976, dt. Physiker, Physik-Nobelpreis 1932

Bereits hier stellen wir fest, dass – wie auch immer die Wellenfunktion zu interpretieren ist – die folgenden Zuordnungen gelten:

$$E\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \implies E \to i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$
 (2.3.11a)

$$\frac{p^2}{2m}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi \iff p \cdot p\psi = -(\hbar\nabla) \cdot \hbar(\nabla)\psi \implies p \to \frac{\hbar}{i}\nabla.$$
(2.3.11b)

D. h. durch Anwendung dieser Differential-Operatoren auf die nicht beobachtbare Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r},t)$ erhält man die vertrauten beobachtbaren Größen, die sogenannten "*Observablen*". Dieses Operator-Kalkül erlaubt es, die Schrödinger-Gleichung formal als

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t) = \hat{H}\psi(\mathbf{r},t)$$
 (2.3.12)

zu schreiben, wobei $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r})$ als *Hamilton-Operator* bezeichnet wird, der direkt zur Hamilton-Funktion der klassischen Mechanik korrespondiert¹².

Bemerkung 2.3.8: Tatsächlich basierte SCHRÖDINGERS ursprüngliche Herleitung auf dem Hamilton'schen Formalismus der klassischen Mechanik.

2.4. Eigenschaften der Schrödinger-Gleichung

Bevor wir uns der Interpretation von $\psi(\mathbf{r},t)$ zuwenden, ist es lohnenswert, auf einige Eigenschaften der Schrödinger-Gleichung hinzuweisen:

- (a) Die Schrödinger-Gleichung ist linear, d. h. wenn $\psi_1(\mathbf{r},t)$ und $\psi_2(\mathbf{r},t)$ Lösungen sind, ist auch $\psi(\mathbf{r},t) = c_1\psi_1(\mathbf{r},t) + c_2\psi_2(\mathbf{r},t)$ mit $c_{1,2} \in \mathbb{C}$ eine Lösung.
- (b) Die explizit komplexe Form der Schrödinger-Gleichung führt zu Wellen- statt Diffusionslösungen, die typisch für parabolische Differentialgleichungen mit reellen Koeffizienten sind.
- (c) Die komplex-konjugierte Schrödinger-Gleichung lautet

$$-i\hbar\frac{\partial\psi^*}{\partial t} = \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r})\right\}\psi^*,$$
(2.4.1)

d. h. ψ^* erfüllt *nicht* die Schrödinger-Gleichung, sondern ihre komplex-konjugierte Version.

¹² Siehe auch Gleichung 3.12.11 und Kapitel 5. im Skript "Theoretische Physik: Mechanik" von R. Schlickeiser.

2.5. Die Interpretation der Wellenfunktion

Nach der konzeptionellen "Vereinheitlichung" von EM-Wellen und Materieteilchen stellt sich die grundsätzliche Frage, ob und wie das Quanten- und Wellenbild miteinander in Zusammenhang gebracht werden können?

Eine Antwort kann aus einer Analyse des Doppelspaltversuchs erhalten werden, von dem wir folgendes wissen:

- (a) Das Interferenzbild ist durch Maxima und Minima charakterisiert.
- (b) Ein Detektor, mit dem das Interferenzbild gemessen wird, weist an eng lokalisierten Stellen stets "Quanten" nach.
- (c) Es ist unmöglich vorherzusagen, durch welchen Spalt ein Quant treten und wo es auf die Detektorfläche treffen wird.
- (d) Stellen wir fest, durch welchen Spalt ein Quant tritt, verschwinden die Interferenzerscheinungen für diese so lokalisierten Quanten (siehe Abbildung 2.3).





Weiterhin weiß man für EM-Wellen, dass das Quadrat der Amplitude (also die Intensität) proportional zur Photonenzahl ist, d. h. (gemäß einer Interpretation von EINSTEIN) es ist an Orten hoher Intensität wahrscheinlicher ein Photon zu finden als an solchen niedriger Intensität. Um dies auch auf ein einzelnes Quant anwenden zu können, hat BORN¹³ (zusammen mit WIENER¹⁴ 1926) folgende bis heute akzeptierte *Interpretation der*

¹³ Max Born, 1882-1970, dt. Mathematiker und Physiker, Physik-Nobelpreis 1954

¹⁴ Norbert Wiener, 1894-1970, amerik. Mathematiker

Wellenfunktion formuliert^{15,16,17}:

BORN/WIENER-Interpretation der Wellenfunktion								
Die Wahrscheinlichkeit, ein Quant zu einer bestimmten Zeit t bei einem Experiment in einer Umgebung d ³ r um den Ort r anzutreffen, ist durch								
$ \psi(\boldsymbol{r},t) ^2 \mathrm{d}^3 r$	(2.5.1)							
gegeben.								

In quantentheoretischer Interpretation gibt es keinen direkten Zusammenhang zwischen der Bahn eines Quants und seiner Wellenfunktion. Insbesondere kann über die Bahn eines Quants zwischen zwei Messungen nichts ausgesagt werden.

Aus obiger Interpretation folgt, dass das Amplitudenquadrat der Wellenfunktion als Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\varrho(\mathbf{r},t) := |\psi(\mathbf{r},t)|^2 = \psi^*(\mathbf{r},t)\psi(\mathbf{r},t)$$
(2.5.2)

gedeutet werden kann. Daraus folgt unmittelbar die Normierungsbedingung:

$$\int \varrho(\mathbf{r},t) \,\mathrm{d}^3 r \stackrel{!}{=} 1 \quad \Leftrightarrow \quad \int |\psi(\mathbf{r},t)|^2 \,\mathrm{d}^3 r = \int \psi^* \psi \,\mathrm{d}^3 r \stackrel{!}{=} 1. \tag{2.5.3}$$

Diese besagt, dass ein Quant zu jedem Zeitpunkt "irgendwo" sein muss. Dass das Raumintegral über $|\psi|^2$ nicht nur unabhängig vom Ort des Quants ist (trivial!), sondern auch von der Zeit (so dass die Normierung erhalten bleibt!), sieht man an

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int \varrho \,\mathrm{d}^3 r \stackrel{\downarrow}{=} \int \frac{\partial \varrho}{\partial t} \,\mathrm{d}^3 r \stackrel{!}{=} 0.$$
(2.5.4)

Nun ist aber

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\psi^* \psi \right) = \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t}.$$
(2.5.5)

Mit den Schrödinger-Gleichungen $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V\right\}\psi$ und $i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \left\{\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - V\right\}\psi^*$ sowie $\tilde{V} = \frac{2m}{\hbar^2}V$ erhält man

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \frac{\hbar}{2mi} \left\{ \psi \Delta \psi^* - \psi \tilde{V} \psi^* - \psi^* \Delta \psi + \psi^* \tilde{V} \psi \right\}.$$
(2.5.6)

¹⁵ M. Born: Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge. In: Zeitschrift für Physik A **38** (1926), S. 803-827, DOI: 10.1007/BF01397184.

¹⁶ M. Born: Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik. In: Zeitschrift für Physik A 40 (1927), S. 167-192, DOI: 10.1007/BF01400360.

¹⁷ M. Born, N. Wiener: Eine neue Formulierung der Quantengesetze f
ür periodische und nicht periodische Vorg
änge. In: Zeitschrift f
ür Physik A 36 (1926), S. 174-187, DOI: 10.1007/BF01382261.
Mit den Beziehungen: $\nabla(\Phi A) = \Phi(\nabla \cdot A) + A \cdot \nabla \Phi$ und $\Delta = \nabla \cdot \nabla$ erhält man

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = \frac{\hbar}{2mi} \left\{ \nabla \cdot (\psi \nabla \psi^*) - (\nabla \psi^*) (\nabla \psi) - \nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi) + (\nabla \psi) (\nabla \psi^*) \right\}$$
$$= \nabla \left\{ \frac{\hbar}{2mi} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) \right\} =: -\nabla \cdot j \quad (2.5.7)$$

mit der

Wahrscheinlichkeitsstromdichte

$$j(\mathbf{r},t) \coloneqq \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^* \right).$$
(2.5.8)

Damit genügt $\rho(\mathbf{r},t)$ offenbar einer Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \nabla \cdot j = 0 \tag{2.5.9}$$

und es folgt

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int \varrho \,\mathrm{d}^3 r = \int \frac{\partial \varrho}{\partial t} \,\mathrm{d}^3 r = -\int \nabla \cdot j \,\mathrm{d}^3 r = -\oint_A j \cdot \mathrm{d}A = 0. \tag{2.5.10}$$

Das Oberflächenintegral verschwindet, weil

$$\int |\psi|^2 \, \mathrm{d}^3 r = 1 < \infty \tag{2.5.11}$$

erfüllt ist, d. h. $\lim_{|r|\to\infty} \psi(r,t)$ hinreichend schnell gegen Null geht.

Bemerkung 2.5.1: Mit Hilfe der Klein-Gordon-Gleichung kann *keine* Kontinuitätsgleichung für $\rho(\mathbf{r},t) = |\psi|^2$ hergeleitet werden, d. h. diese Größe kann in diesem Falle *nicht* als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretiert werden.

PAULI¹⁸ und WEISSKOPF¹⁹ (1934) gelang die Interpretation der Klein-Gordon-Gleichung als "Feldgleichung für ein geladenes Feld mit Spin 0", wobei ρ als Ladungsdichte gedeutet wird²⁰.

Bemerkung 2.5.2: Vor der BORN/WIENER-Interpretation der Lösung $\psi(\mathbf{r},t)$ (bzw. $\varrho = |\psi|^2$) der Schrödinger-Gleichung wurden auch Versuche unternommen, ψ bzw. ϱ mit der Materie- und Ladungsdichte in Zusammenhang zu bringen. Dies scheiterte u. a. an der Normierungsbedingung.

¹⁸ Wolfgang Ernst Pauli, 1900-1958, österr. Physiker, Physik-Nobelpreis 1945

¹⁹ Victor Frederick Weisskopf, 1908-2002, österr.-amerik. Physiker

²⁰ W. Pauli, V. Weisskopf: Über die Quantisierung der skalaren relativistischen Wellengleichung. In: Helvetica Physica Acta 7 (1934), S. 709-731.

2.6. Erwartungswerte, Operatoren und das Korrespondenzprinzip

Mit der Interpretation von $\psi(\mathbf{r},t)$ als "Wahrscheinlichkeitswelle" und von $\varrho(\mathbf{r},t) = |\psi|^2$ als Wahrscheinlichkeitsdichte liegt es nahe, folgende Erwartungswerte für den Ort und Impuls eines Quants zu definieren:

Erwartungswerte für Ort und Impuls

$$\langle r \rangle(t) = \int r \varrho(r,t) \, \mathrm{d}^3 r = \int r |\psi(r,t)|^2 \, \mathrm{d}^3 r = \int \psi^* r \psi \, \mathrm{d}^3 r \qquad (2.6.1a)$$

$$\langle \boldsymbol{p} \rangle(t) = \int \boldsymbol{p} \varrho(\boldsymbol{r}, t) \, \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r} = \int \boldsymbol{p} |\psi(\boldsymbol{r}, t)|^2 \, \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r} = \int \psi^* \boldsymbol{p} \psi \, \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r}. \tag{2.6.1b}$$

Bemerkung 2.6.1: Während $\int \psi^* \psi \, d^3 r$ zeitunabhängig ist [siehe Gleichung (2.5.4)], wird $\int \psi^* f(\mathbf{r}) \psi \, d^3 r$ i. a. zeitabhängig sein.

Nehmen wir nun an, dass $\langle v \rangle = \frac{d\langle r \rangle}{dt}$ gilt, so folgt mit $r = (x_1, x_2, x_3)$:

$$\frac{\mathrm{d}\langle x_i \rangle}{\mathrm{d}t} = \int x_i \frac{\partial \varrho}{\partial t} \,\mathrm{d}^3 r = -\int x_i \nabla \cdot \left(\frac{\hbar}{2mi} \left[\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*\right]\right) \mathrm{d}^3 r$$

$$\stackrel{\Phi(\nabla \cdot A) = \nabla(\Phi A) - A \cdot \nabla \Phi}{=} -\frac{\hbar}{2mi} \left\{ \underbrace{\int \nabla \cdot \left(x_i \left[\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*\right]\right) \mathrm{d}^3 r}_{(*)} - \underbrace{\int \left[\dots\right] \cdot \nabla x_i \mathrm{d}^3 r}_{(**)} \right\}. \quad (\star)$$

Umwandlung des ersten Integrals (*) von einem Volumen in ein Oberflächenintegral liefert hierfür

$$\int \nabla \cdot (x_i [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*]) d^3 r = \oint_A x_i [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] dA = 0, \qquad (\clubsuit)$$

da $\lim_{|\mathbf{r}|\to\infty} \psi = 0$. Das zweite Integral (**) führt auf

$$\int \left[\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*\right] \cdot \nabla x_i \, \mathrm{d}^3 r = \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x_i} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x_i} \, \mathrm{d}^3 r. \tag{(4)}$$

Einsetzen von Gl. (\clubsuit) und (\bigstar) in (\bigstar) liefert mit partieller Integration

$$\frac{\mathrm{d}\langle x_i \rangle}{\mathrm{d}t} = \frac{\hbar}{2mi} \left\{ \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x_i} \,\mathrm{d}^3 r - \underbrace{\int \frac{\partial}{\partial x_i} (\psi \psi^*) \,\mathrm{d}^3 r}_{=0 \text{ wg. } \lim_{|r| \to \infty} \psi = 0} + \int \frac{\partial \psi}{\partial x_i} \psi^* \,\mathrm{d}^3 r \right\}$$
$$= \frac{\hbar}{mi} \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x_i} \,\mathrm{d}^3 r \tag{2.6.2}$$

und allgemeiner demnach

$$\frac{\mathrm{d}\langle \boldsymbol{r}\rangle}{\mathrm{d}t} = \frac{\hbar}{mi} \int \psi^* \nabla \psi \,\mathrm{d}^3 \boldsymbol{r}. \tag{2.6.3}$$

Das heißt aber

$$\langle \boldsymbol{p} \rangle = m \langle \boldsymbol{v} \rangle = m \frac{\mathrm{d} \langle \boldsymbol{r} \rangle}{\mathrm{d} t} = \frac{\hbar}{i} \int \psi^* \nabla \psi \, \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r} = \int \psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \nabla\right) \psi \, \mathrm{d}^3 \boldsymbol{r}.$$
(2.6.4)

Vergleich mit obigem Erwartungswert ergibt erneut (vgl. Abschnitt 2.3):

$$p \to \frac{\hbar}{i} \nabla,$$
 (2.6.5)

d. h. dem Impuls *p* kann ein Operator zugeordnet werden.

Bemerkung 2.6.2: Die Tatsache, dass die Erwartungswerte der dynamischen Variablen r und p die Gleichungen der klassischen Mechanik erfüllen, nämlich

$$\langle \boldsymbol{p} \rangle = m \frac{\mathrm{d} \langle \boldsymbol{r} \rangle}{\mathrm{d} t} \tag{2.6.6}$$

sowie

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle \boldsymbol{p}\rangle = -\langle \boldsymbol{\nabla} V(\boldsymbol{r})\rangle \tag{2.6.7}$$

bezeichnet man als *Theorem von Ehrenfest*^{21,22} (1927).

Insgesamt können wir feststellen, dass den dynamischen Variablen Ort r, Impuls p, Energie H, \ldots quantenmechanische Operatoren

$$\hat{r} = r \qquad (Ortsoperator) \qquad (2.6.8a)$$

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla \qquad (Impulsoperator) \qquad (2.6.8b)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \qquad (Hamilton-Operator) \qquad (2.6.8c)$$

$$\dots \qquad \dots$$

zugeordnet werden, deren Anwendung auf die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r},t)$, die einen physikalischen Zustand festlegt, eine physikalische Observable ergibt. Dabei sind wegen

$$\hat{\boldsymbol{r}}\psi = \boldsymbol{\psi} \quad ; \quad \hat{\boldsymbol{p}}\psi = \frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla}\psi = \boldsymbol{p}\psi \quad ; \quad \hat{H}\psi = \left(-\frac{\hbar}{2m}\boldsymbol{\Delta} + V\right)\psi = E\psi \quad (2.6.9)$$

die möglichen Messwerte einer Observablen die Eigenwerte des zugeordneten Operators.

Allgemeiner gilt das *Korrespondenzprinzip*:

²¹ Paul Ehrenfest, 1880-1933, österr. Physiker

²² P. Ehrenfest: Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innderhalb der Quantenmechanik. In: Zeitschrift für Physik A **45** (1927), S. 455-457, DOI: 10.1007/BF01329203.

Das Korrespondenzprinzip

Jeder Observablen A(r,p), also jeder (reellen) Funktion der Orts- und Impulskoordinaten wird in der Quantenmechanik ein (möglicherweise komplexwertiger) Operator

$$\hat{A}(\hat{\boldsymbol{r}},\hat{\boldsymbol{p}}) = A(\boldsymbol{r},\frac{\hbar}{i}\boldsymbol{\nabla})$$
(2.6.10)

zugeordnet. Für den Erwartungswert einer solchen "dynamischen Variablen" gilt

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A}(\mathbf{r}, \frac{\hbar}{i} \nabla) \psi \, \mathrm{d}^3 \mathbf{r}, \qquad (2.6.11)$$

wobei $\psi(\mathbf{r},t)$ (als Lösung der Schrödinger-Gleichung) den physikalischen Zustand eines Systems beschreibt. Die Eigenwerte a_n des Operators \hat{A} , die die Gleichung

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n \quad \text{mit} \quad a_n \in \mathbb{R}$$
 (2.6.12)

erfüllen, sind die möglichen Messwerte der Observablen. Im Allgemeinen lässt sich die Eigenwertgleichung nur für bestimmte Eigenwerte a_n und zugehörige Eigenfunktionen ψ_n lösen.

2.7. Die Eigenschaften der quantenmechanischen Operatoren

Wenn die Eigenwerte *a* eines Operators \hat{A} die möglichen Messwerte repräsentieren sollen, müssen diese Eigenwerte reell sein. Das ist gewährleistet, wenn der Operator \hat{A} hermitesch ist, d. h. wenn gilt:

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi \, \mathrm{d}^3 r = \int (\hat{A} \psi)^* \psi \, \mathrm{d}^3 r = \int \psi \hat{A} \psi^* \, \mathrm{d}^3 r = \langle A \rangle^*.$$
(2.7.1)

Dann ist also auch insbesondere der Erwartungswert eines hermiteschen Operators reell. Zudem sind alle quantenmechanischen Operatoren *linear*, d. h. es gilt:

$$\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\hat{A}(\psi_1) + c_2\hat{A}(\psi_2) \quad \text{mit} \quad c_1, c_2 \in \mathbb{C}.$$
(2.7.2)

Schließlich sind Operatoren im Allgemeinen nicht vertauschbar:

Beispiel 2.7.1 [*Nichtvertauschbarkeit von Operatoren*]: Sei $\hat{r} = (\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3) = (x_1, x_2, x_3)$ und $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial x_3} \right) =: (\hat{p}_1, \hat{p}_2, \hat{p}_3)$. Dann folgt

$$\hat{x}_i \hat{p}_i \psi - \hat{p}_i \hat{x}_i \psi = x_i \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x_i} - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_i} (x_i \psi) = \frac{\hbar}{i} \left[x_i \frac{\partial \psi}{\partial x_i} - \psi - x_i \frac{\partial \psi}{\partial x_i} \right] = -\frac{\hbar}{i} \psi$$

und

$$\hat{x}_i \hat{p}_j \psi - \hat{p}_j \hat{x}_i \psi = x_i \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x_j} - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j} (x_i \psi) = \frac{\hbar}{i} \left[x_i \frac{\partial \psi}{\partial x_j} - x_i \frac{\partial \psi}{\partial x_j} \right] = 0.$$

Insgesamt also

$$\begin{bmatrix} \hat{x}_{i}\hat{p}_{j} & \vdots & \hat{x}_{i}\hat{p}_{j} - \hat{p}_{j}\hat{x}_{i} \text{ (Kommutator)} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \hat{x}_{i}\hat{p}_{j} & -\hat{p}_{j}\hat{x}_{i} \end{bmatrix} \psi = -\frac{\hbar}{i}\delta_{ij}\psi \qquad \Leftrightarrow \qquad [\hat{x}_{i},\hat{p}_{j}]\psi = -\frac{\hbar}{i}\delta_{ij}\psi = i\hbar\delta_{ij}\psi$$

$$\Rightarrow \qquad [\hat{x}_{i},\hat{p}_{j}] = i\hbar\delta_{ij} \qquad \Leftrightarrow \qquad [\hat{p}_{i},\hat{x}_{j}] = -i\hbar\delta_{ij}.$$

Offenkundig sind die Operatoren \hat{x}_i und \hat{p}_i nicht vertauschbar.

Allgemeiner gilt für zwei quantenmechanische Operatoren \hat{A} , \hat{B} :

Wenn für den Kommutator $[\hat{A},\hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0$ gilt, dann besitzen die beiden Operatoren ein System simultaner Eigenfunktionen.

Bemerkung 2.7.1:

=

- 1. Die *Nicht-Vertauschbarkeit* quantenmechanischer Operatoren steht im *direkten Zusammenhang* mit den Heisenberg'schen *Unschärferelationen* (siehe Abschnitt 2.9).
- 2. Der *Kommutator* der Quantenmechanik *entspricht* der *Poisson-Klammer* der klassischen Mechanik²³.
- 3. Hin und wieder ist auch der so genannte Antikommutator nützlich, der als

$$\left\{\hat{A},\hat{B}\right\} \coloneqq \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} \tag{2.7.3}$$

<

definiert ist.

2.8. Die bra- und ket-Vektoren und der Hilbertraum

DIRAC hat folgende abkürzende Schreibweise eingeführt:

$$\int \varphi^*(\mathbf{r},t)\chi(\mathbf{r},t)\,\mathrm{d}^3\mathbf{r} \coloneqq \left\langle \varphi | \chi \right\rangle \quad \left(= \left\langle \chi | \varphi \right\rangle^* \right). \tag{2.8.1}$$

Es gilt nun, dass die quadratintegrablen Funktionen

$$\chi(\mathbf{r},t) =: |\chi\rangle \quad \text{mit} \quad \langle \chi | \chi \rangle = \int \chi^*(\mathbf{r},t) \chi(\mathbf{r},t) \, \mathrm{d}^3 r < \infty$$
 (2.8.2)

einen *linearen* Raum, den sogenannten *Hilbertraum*, aufspannen, in dem durch $\langle \varphi | \chi \rangle$ ein Skalarprodukt definiert ist. $|\chi\rangle$, $|\varphi\rangle$ heißen *ket-Vektoren* und $\langle \chi |$, $\langle \varphi |$ heißen *bra-Vektoren*²⁴.

Dann gilt weiter für hermitesche Operatoren \hat{A} :

$$\langle A \rangle = \left\langle \psi \left| \hat{A} \right| \psi \right\rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi \, \mathrm{d}^3 r = \left\langle \psi \left| \hat{A} \psi \right\rangle = \left\langle \hat{A} \psi \left| \psi \right\rangle$$
(2.8.3a)

$$\hat{A}|\psi_n\rangle = a_n|\psi_n\rangle. \tag{2.8.3b}$$

²³ Siehe auch Kapitel 6.2 im Skript "Theoretische Physik: Mechanik" von R. Schlickeiser.

²⁴ Diese Bezeichnungen wurden aus "bra(c)ket" gebildet

Die *Eigenfunktionen* (oder *Eigenzustände*) $|\psi_n\rangle$ der in der Quantenmechanik auftretenden Operatoren bilden ein diskretes oder kontinuierliches *vollständiges Orthonormalsystem*, d. h. eine beliebige Zustandsfunktion ψ lässt sich mit den Koeffizienten/Funktionen C_n als Summe oder Integral schreiben:

$$\psi = \sum C_n |\psi_n\rangle. \tag{2.8.4}$$

Definiert man die Streuung einer Observablen als:

$$(\Delta A)^{2} := \left\langle (A - \langle A \rangle)^{2} \right\rangle \qquad \left(\text{mit z. B. } \langle A \rangle = \left\langle \psi \left| \hat{A} \right| \psi \right\rangle \right) \tag{2.8.5}$$

läßt sich folgendes Theorem beweisen:

Allgemeines Unschärfetheorem $|\Delta A||\Delta B| \ge \frac{1}{2} \left| \left\langle \psi \left| [\hat{A}, \hat{B}] \right| \psi \right\rangle \right|.$ (2.8.6)

Demnach gilt: Die Nichtvertauschbarkeit von Operatoren ist äquivalent zur Unmöglichkeit, die entsprechenden Observablen gleichzeitig beliebig genau messen zu können.

2.9. Die Heisenberg'sche Unschärferelation

Da in der klassischen Mechanik keine der dynamischen Variablen r und p bevorzugt ist, sollte auch die Quantenmechanik in Bezug auf Ort und Impuls in gewisser Weise symmetrisch sein. D. h. insbesondere, dass statt

$$\langle \boldsymbol{p} \rangle = \int \boldsymbol{p} |\psi(\boldsymbol{r},t)|^2 \,\mathrm{d}^3 \boldsymbol{r} \quad \text{auch} \quad \langle \boldsymbol{p} \rangle = \int \boldsymbol{p} |\tilde{\psi}(\boldsymbol{p},t)|^2 \,\mathrm{d}^3 \boldsymbol{p}$$
(2.9.1)

gelten sollte, was dann symmetrisch zu $\langle \mathbf{r} \rangle = \int \mathbf{r} |\psi(\mathbf{r},t)|^2 d^3 \mathbf{r}$ wäre. Mit der Verwendung von $\tilde{\psi}(\mathbf{p},t)$ arbeitet man im "Impulsraum". Es stellen sich die Fragen:

- (a) Wie kann $\tilde{\psi}(\boldsymbol{p},t)$ definiert werden?
- (b) Welcher Zusammenhang besteht zwischen $\tilde{\psi}(p,t)$ und $\psi(r,t)$?

Da $\tilde{\psi}(p,t)$ über $p = \hbar k$ mit a(k) in Zusammenhang stehen muss, betrachtet man:

$$\psi(\mathbf{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int a(\mathbf{k}) \exp\left\{i\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t\right)\right\} d^{3}k$$

$$\overset{[a(\mathbf{k})=\hbar^{3/2}\tilde{a}(p)]}{\stackrel{\downarrow}{p=\hbar k}} \stackrel{\downarrow}{=} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \tilde{a}(\mathbf{p}) \exp\left\{i\left(\frac{\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}-\omega t\right)\right\} d^{3}p$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}\right\} \underbrace{\tilde{a}(\mathbf{p})\exp\left\{-i\omega t\right\}}_{=:\tilde{\psi}(\mathbf{p},t)} d^{3}p. \tag{2.9.2}$$

Damit folgt für die

Wellenfunktion im Ortsraum
$$\psi(\mathbf{r},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \tilde{\psi}(\mathbf{p},t) \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}\right\} d^3p.$$
(2.9.3)

Offenbar (siehe Mathematikvorlesung) ist $\psi(\mathbf{r},t)$ die *Fouriertransformierte* von $\tilde{\psi}(\mathbf{p},t)$, so dass umgekehrt gilt

Wellenfunktion im Impulsraum
$$\tilde{\psi}(\boldsymbol{p},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int \psi(\boldsymbol{r},t) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r}\right\} d^3r$$
(2.9.4)

Bemerkung 2.9.1: Die Normierung ist so gewählt, dass mit

$$\int \psi^* \psi \, \mathrm{d}^3 r = \int \tilde{\psi}^* \tilde{\psi} \, \mathrm{d}^3 p = \int a^* a \, \mathrm{d}^3 k = \int \tilde{a}^* \tilde{a} \, \mathrm{d}^3 p = 1 \tag{2.9.5}$$

die Parseval'sche²⁵ Vollständigkeitsrelation gilt.

Statt einen physikalischen Zustand mit $\psi(\mathbf{r},t)$ *im Ortsraum* zu beschreiben, kann man auch $\tilde{\psi}(\mathbf{p},t)$ *im Impulsraum* verwenden. Dann ist

$$\tilde{\varrho}(\boldsymbol{p},t) = \tilde{\psi}^*(\boldsymbol{p},t)\tilde{\psi}(\boldsymbol{p},t) = \left|\tilde{\psi}(\boldsymbol{p},t)\right|^2$$
(2.9.6)

als Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum zu interpretieren (vgl. Abschnitt 2.5) und

$$\left|\tilde{\psi}(\boldsymbol{p},t)\right|^2 \mathrm{d}^3 p \tag{2.9.7}$$

²⁵ Marc-Antoine Parseval, 1755-1836, franz. Mathematiker

ist die Wahrscheinlichkeit, ein Quant zu einer bestimmten Zeit t in einer Umgebung dp um den Impuls p anzutreffen.

Bemerkung 2.9.2: Bei Verwendung der Funktion $\tilde{\psi}(p,t)$ zur Beschreibung eines Zustandes eines physikalischen Systems ergibt sich – ganz analog zu Abschnitt 2.6 –, dass gilt:

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int \tilde{\psi}^* \left(\frac{\hbar}{i} \nabla_p \right) \tilde{\psi} \, \mathrm{d}^3 p.$$
 (2.9.8)

Man erhält also

$$\hat{\boldsymbol{r}} = \frac{\hbar}{i} \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{p}} \tag{2.9.9}$$

und spricht von der *Impulsdarstellung des Ortsoperators*. Allgemeiner kann jeder quantenmechanischer Operator in Orts- oder Impulsdarstellung formuliert werden:

Ortsdarstellung:
$$\hat{A}(\hat{r},\hat{p}) = A\left(r,\frac{\hbar}{i}\nabla_r\right)$$
 (2.9.10a)

Impulsdarstellung:
$$\hat{A}(\hat{r},\hat{p}) = A\left(\frac{\hbar}{i}\nabla_{p},p\right).$$
 (2.9.10b)

Man kann allgemein zeigen (siehe Mathematikvorlesung), dass für die Breiten Δr und Δk von $\psi(r,0)$ und der Fouriertransformierten a(k) gilt: $\Delta x_i \Delta k_j \ge \frac{1}{2}\delta_{ij}$. Daraus folgt mit $p_j = \hbar k_j$:

Heisenberg'sche Unschärferelationen 1	
$\Delta x_i \Delta p_j \ge \frac{\hbar}{2} \delta_{ij}$	(2.9.11)

Mit

$$\Delta x_i = v_i \Delta t = \frac{p_i}{m} \Delta t \tag{2.9.12}$$

folgt für j = i

$$\Delta x_i \Delta p_i = \frac{p_i}{m} \Delta t \Delta p_i = \Delta t \Delta \left(\frac{p_i^2}{2m}\right)$$
(2.9.13)

und damit:

Heisenberg'sche Unschärferelation 2	
$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$	(2.9.14)

Man kann also feststellen: Ist ein Wellenpaket $\psi(\mathbf{r},t)$ im Ortsraum "schmal", wird das zugehörige Wellenpaket $\tilde{\psi}(\mathbf{p},t)$ im Impulsraum "breit" sein. Das kann mit dem Fall einer ebenen Welle $\psi(x,t) = \exp \{i (k_0 x - \omega t)\}$ illustriert werden: sie hat im Impuls- (bzw.



Abbildung 2.4: Ebene Welle im Orts- und Impulsraum

Wellenzahl)raum nur einen nicht verschwindenden *k*-Wert und ist im Ortsraum unendlich breit (siehe Abbildung 2.4).

Bemerkung 2.9.3: D. h. die Fouriertransformierte zu einer Konstanten ist die δ -Funktion und man hat für letztere die Darstellung

$$\delta(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{+ikx\} \, \mathrm{d}x.$$
 (2.9.15)

◀

Eine "Einengung" (d. h. Verschmälerung) des Wellenpakets im Ortsraum erfordert mehr Wellenmoden (d. h. Wellenzahlen), führt also zu einer Verbreiterung im Wellenzahlraum (Impulsraum).

Kapitel 3.

Lösung der Schrödinger-Gleichung für spezielle physikalische Systeme

3.1. Das freie Teilchen

Die Schrödinger-Gleichung lautet für ein freies Teilchen, d. h. ohne das Vorhandensein eines Potentials (V(r) = 0):

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi. \tag{3.1.1}$$

Mit dem *Separationsansatz* $\psi(\mathbf{r},t) = R(\mathbf{r})T(t)$ folgt:

Daraus folgt:

$$\frac{\mathrm{d}T(t)}{\mathrm{d}t} = -i\omega T(t) \qquad \Rightarrow \qquad T(t) = c_1 \exp\left\{-i\omega t\right\} \qquad (3.1.3a)$$

$$\Delta R(\mathbf{r}) + \underbrace{\left(\frac{2m\omega}{\hbar}\right)}_{=:k^2} R(\mathbf{r}) = 0 \qquad \Rightarrow \qquad R(\mathbf{r}) = c_2 \exp\left\{\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\right\}. \tag{3.1.3b}$$

Das Einsetzen in den Separationsansatz $\psi(\mathbf{r},t) = R(\mathbf{r})T(t)$ liefert

$$\psi(\mathbf{r},t) = R(\mathbf{r})T(t) = c_1c_2 \exp\left\{i(\pm \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\right\} = c \exp\left\{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\right\}.$$
(3.1.4)

Dann folgt für die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\varrho(\mathbf{r},t) = |\psi|^2 = |c|^2 \tag{3.1.5}$$

und für die Wahrscheinlichkeitsstromdichte

$$j(\mathbf{r},t) = \frac{\hbar}{2mi} \{\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*\} = \frac{\hbar}{2mi} \{\psi^* i \mathbf{k} \psi - \psi(-i\mathbf{k})\psi^*\} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{2m} 2|c|^2 = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} |c|^2.$$
(3.1.6)

In Analogie zum klassischen Teilchenstrom $j = \rho v$ gilt somit:

$$v = \frac{j}{\varrho} = \frac{\hbar k}{m} \implies p = \hbar k.$$
 (3.1.7)

Dies entspricht der DE BROGLIE-Hypothese (vgl. Abschnitt 1.2.2).

Mit der Energie des Teilchens findet man noch:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \stackrel{\downarrow}{=} \frac{\hbar^2 2m\omega}{2m\hbar} = \hbar\omega \stackrel{\uparrow}{=} \text{Separationskonstante.}$$
(3.1.8)

Bemerkung 3.1.1: Die Wellenfunktion eines freien Teilchens ist eine ebene Welle und damit nicht normierbar, denn $\int |c|^2 dr = \infty$. Daher behilft man sich mit der Annahme, dass jedes Experiment von einem Volumen *V* eingeschlossen werden kann, ohne die Resultate zu ändern. Dann normiert man wie folgt:

$$\psi(\mathbf{r},t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{i\left(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t\right)\right\}$$
(3.1.9)

und man findet in der Tat

$$\int \psi^* \psi \, \mathrm{d}^3 r = \frac{1}{V} \int_V 1 \, \mathrm{d}^3 r = 1. \tag{3.1.10}$$

Weiterhin gilt

$$\langle E \rangle = \int \psi^* E \psi \, \mathrm{d}^3 r \stackrel{\downarrow}{=} i\hbar \int \psi^* \frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}t} \, \mathrm{d}^3 r = i\hbar(-i\omega) \int \psi^* \psi \, \mathrm{d}^3 r = \hbar\omega.$$
(3.1.11)

Es gelten also die oben gefundenen Resultate.

Bemerkung 3.1.2: Die obige Betrachtung gilt für ein freies Teilchen mit exakt bekannter Geschwindigkeit, also exakt bekanntem Impuls. Im Einklang mit der Unschärferelation ist sein Ort dann völlig unbestimmt (ebene Welle $\Rightarrow \varrho = \text{const.}$). Eine Ortseinschränkung (Wellenpaket) erzwingt eine Impulsunschärfe.



Abbildung 3.1: Potential des harmonischen Oszillators und Potentialnäherung

3.2. Der eindimensionale harmonische Oszillator

Der eindimensionale harmonische Oszillator ist ein wichtiges "Beispielsystem", weil mit dem zugehörigen Potential

$$V_{HO}(\mathbf{r}) = \frac{k}{2}\mathbf{r}^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 \mathbf{r}^2$$
(3.2.1)

viele andere Potentiale in erster Näherung (lokal) beschrieben werden können (siehe Abbildung 3.1).

Wir betrachten im Folgenden den eindimensionalen harmonischen Oszillator, also

$$V(x) = \frac{k}{2}x^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2.$$
 (3.2.2)

Dann lautet die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi = \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right\}\psi.$$
(3.2.3)

Mit einem *Separationsansatz* (vgl. Abschnitt 3.1) $\psi(x,t) = Y(x)T(t)$ folgt:

$$i\hbar Y \frac{\partial T}{\partial t} = \hat{H}(YT) = -\frac{\hbar^2}{2m} T \frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 TY \qquad |: [Y(x) \cdot T(t)]$$

$$\Rightarrow i\hbar \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \stackrel{!}{=} \text{const.} = \hbar \omega \stackrel{\downarrow}{=} E$$

$$\Rightarrow \frac{dT(t)}{dt} = -i\frac{E}{\hbar} T(t) \Rightarrow T(t) = c_1 \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} Et\right\} \stackrel{\downarrow}{=} \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} Et\right\}.$$

Damit gilt

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = i\hbar Y \frac{\partial T}{\partial t} = i\hbar Y \left(-\frac{i}{\hbar}E\right)T = E \cdot Y \cdot T = E\psi.$$
(3.2.4)

Bemerkung 3.2.1: Dieses Ergebnis gilt allgemein, wenn der Hamilton-Operator \hat{H} nicht explizit von der Zeit abhängt, also insbesondere das Potential V(r) zeitunabhängig ist. Dann reduziert sich die Schrödingergleichung auf die Eigenwertgleichung $\hat{H}\psi = E\psi$.

Damit bleibt zu lösen

$$EY = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2Y = \hat{H}Y.$$
(3.2.5)

Die Substitution $z = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$ und $\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}$ liefert

$$\frac{d^2Y}{dz^2} + (\lambda - z^2)Y = 0.$$
(3.2.6)

Mit dem Ansatz $Y(z) = u(z) \exp\left\{-\frac{z^2}{2}\right\}$ folgt weiter

$$\frac{d^2u}{dz^2} - 2z\frac{du}{dz} + (\lambda - 1)u = 0.$$
(3.2.7)

Diese Differentialgleichung hat erlaubte (d. h. normierbare!) Lösungen für $\lambda = 2n + 1$ mit $n \in \mathbb{N}_0$ (Potenzreihenentwicklung!) und die Lösungen haben, mit N = const., die Form

$$u(z) = NH_n(z) = N \cdot (-1)^n \exp\left\{z^2\right\} \frac{d^n}{dz^n} \left[\exp\left\{-z^2\right\}\right] \quad \text{mit} \quad n = 0, 1, 2, \dots$$
(3.2.8)

mit den Hermite'schen Polynomen¹

$$H_n(z) = (-1)^n \exp\left\{z^2\right\} \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}z^n} \exp\left\{-z^2\right\}.$$
 (3.2.9)

Mit der Formel von FAÀ DI BRUNO² erhält man für Gleichung (3.2.9) die explizite Darstellung

$$H_n(z) = (-1)^n \sum_{k_1 + 2k_2 = n} \frac{n!}{k_1! k_2!} (-1)^{k_1 + k_2} (2z)^{k_1}.$$
 (3.2.10)

$H_0(z)$	=	1	$H_1(z)$	=	2z	$H_2(z)$	=	$4z^2 - 2$
$H_3(z)$	=	$8z^3 - 12z$	$H_4(z)$	=	$16z^4 - 48z^2 + 12$			

Tabelle 3.1: Hermite'sche Polynome bis n = 4

In Tabelle 3.1 sind die Hermite'schen Polynome bis n = 4 wiedergegeben, höhere Polynome lassen sich einfach über die Rekursionsformel

$$H_n(z) = 2zH_{n-1}(z) - 2(n-1)H_{n-2}(z)$$
(3.2.11)

¹ Charles Hermite, 1822-1901, franz. Mathematiker

² Francesco Faà di Bruno, 1825-1888, ital. Offizier, Mathematiker, Ingenieur, Erfinder, Erzieher, Komponist und Geistlicher

berechnen.

Es ergibt sich also, dass die Gleichung $\hat{H}Y = EY$ nur für $E_n = \frac{1}{2}\hbar\omega(2n+1) = \hbar\omega(n+\frac{1}{2})$ zu quantenmechanisch sinnvollen Lösungen führt. Mit anderen Worten: der Hamilton-Operator des eindimensionalen harmonischen Oszillators hat ein diskretes Eigenwertspektrum

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \tag{3.2.12}$$

und die Eigenfunktionen

$$Y_n(z) = NH_n(z) \exp\left\{-\frac{z^2}{2}\right\}.$$
 (3.2.13)

Die entsprechenden Wellenfunktionen $\psi_n(x,t) = NH_n(z) \exp\left\{-\frac{z^2}{2}\right\} \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}E_nt\right\}$ sollen normiert sein:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n|^2 \,\mathrm{d}x \stackrel{!}{=} 1 \quad \Rightarrow \quad N = \frac{1}{(2^n n!)^{\frac{1}{2}}} \cdot \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}.$$
(3.2.14)

Demnach gilt:







Wahrscheinlichkeitsdichten



Bemerkung 3.2.2: Gemäß Abschnitt 2.8 wird die Schrödingergleichung (3.2.3) dann durch die Linearkombination

$$\psi(x,t) = \sum_{n} c_n \psi_n(x,t) \tag{3.2.16}$$

gelöst. In dieser Überlagerung sieht man dann, dass sich aus den ψ_n , die die Frequenz $\omega_n = \frac{E_n}{\hbar} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\omega$ enthalten, für die Erwartungswerte Lösungen mit der Frequenz ω ergeben.

Bemerkung 3.2.3: Die Zahl der Nullstellen ist gleich dem Grad des zugehörigen Hermite'schen Polynoms.

Bemerkung 3.2.4: Klassisch ist der Bereich V(x) > E verboten, quantenmechanisch wirkt er wie ein absorbierendes Medium, siehe die Schrödingergleichung

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left[E - V(x) \right] \psi = 0.$$
(3.2.17)

Für den klassisch erlaubten Bereich $V(x) \le E$ ergeben sich "Schwingungslösungen".

Bemerkung 3.2.5: Es gilt für den Grundzustand ψ_0 :

$$\langle x \rangle = \langle p \rangle = 0 \quad ; \quad \left\langle x^2 \right\rangle = \frac{1}{2} \frac{\hbar}{m\omega} \quad ; \quad \left\langle p^2 \right\rangle = \frac{1}{2} \hbar m \omega$$
$$\Rightarrow \Delta x \Delta p = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2} = \sqrt{\langle x^2 \rangle \langle p^2 \rangle} = \frac{\hbar}{2}$$

Damit folgt auch für den Erwartungswert der Grundzustandsenergie

$$\langle E_0 \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \langle x^2 \rangle = \frac{1}{2}\hbar\omega_0 > 0.$$
(3.2.18)

Diese "Nullpunktsenergie" des harmonischen Oszillators besitzt also aufgrund der Heisenberg'schen Unschärferelation den kleinstmöglichen Wert (> 0!). Dies ist ein typisch quantenmechanischer Effekt (und verschwindet für den klassischen Grenzfall $\hbar \rightarrow 0$).

Bemerkung 3.2.6: Für die klassische Wahrscheinlichkeitsdichte erwartet man $\rho_{kl.} \sim \frac{1}{v} = \frac{1}{x}$. Mit $x(t) = c \sin(\omega t)$ folgt

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = c\omega\cos(\omega t) = c\omega\sqrt{1-\frac{x^2}{c^2}} \quad \Rightarrow \quad \varrho_{kl.}(x) \sim \left\{c\omega\sqrt{1-\frac{x^2}{c^2}}\right\}^{-1}.$$
(3.2.19)

Die quantenmechanische Wahrscheinlichkeitsdichte oszilliert örtlich (!) um ϱ_{kl} .

3.3. Allgemeines zu Potentialen, gebundenen und Streuzuständen

Betrachtet sei das Kastenpotential

$$V(x) = \begin{cases} -V_0 & \text{für } |x| \le a \\ 0 & \text{für } |x| > a \end{cases}$$
(3.3.1)

und die drei Intervalle I_1 , I_2 und I_3 .



Abbildung 3.3: Kastenpotential

Die Schrödingergleichung lautet

im Intervall
$$I_1, I_3$$
:

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}$$
(3.3.2a)
und im Intervall I_2 :

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} - V_0\psi.$$
(3.3.2b)

Mit dem Separationsansatz (vgl. Abschnitt 3.2) $\psi(x,t) = Y(x)T(t)$ folgt

im Intervall
$$I_1, I_3$$
:
und im Intervall I_2 :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} = EY$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} - V_0Y = EY$$

bzw.

im Intervall
$$I_1, I_3$$
:
und im Intervall I_2 :

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}Y = 0$$

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} + \frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}Y = 0.$$

Zusammengefasst gilt also

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} + k^2 Y = 0 \quad \text{mit} \quad k^2 = \begin{cases} \frac{2mE}{\hbar^2} & ; & I_1, I_3.\\ \frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2} & ; & I_2. \end{cases}$$
(3.3.3)

Die prinzipielle Lösungsform folgt aus dem Vorzeichen der Konstanten k^2 :

 $k^2 > 0$: Schwingungsgleichung, also

$$Y(x) = A \exp\{ikx\} + B \exp\{-ikx\}$$
(3.3.4)

 k^2 < 0: Konstante *k* ist (rein) imaginär, so dass *Y*(*x*) exponentielles Verhalten hat. Die Normierbarkeit $\int_{-\infty}^{\infty} |Y|^2 dx \stackrel{!}{<} \infty$ erzwingt:

$$Y(x) = \begin{cases} C \exp\{|k|x\} & ; \quad x < -a \\ D \exp\{-|k|x\} & ; \quad x > a \end{cases}$$
(3.3.5)

Aus der Bedingung, dass die Wellenfunktion $\psi(x)$ stetig differenzierbar sein muss, folgt die Stetigkeit von Y und Y' bei $x = \pm a$. Diese *Anschlussbedingungen* legen die Konstanten *A*, *B*, *C* und *D* fest.



Abbildung 3.4: Lösungen für das Kastenpotential

Prinzipiell erhält man das nebenstehende Schema, aus dem man anschaulich Abbildung 3.4 abliest.

	I_1	I_2	I_3
<i>E</i> > 0	$k^2 > 0$	$k^2 > 0$	$k^2 > 0$
	Schwingungs-	Schwingungs-	Schwingungs-
	lösung	lösung	lösung
<i>E</i> < 0	$k^2 < 0$	$k^2 > 0$	$k^2 < 0$
	Dämpfungs-	Schwingungs-	Dämpfungs-
	lösung	lösung	lösung

Man gelangt zu folgenden (auch für andere Potentiale) gültigen Feststellungen:

- (a) Für *gebundene Zustände* mit $-V_0 < E < 0$ ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi|^2 dx$ in den klassisch nicht zugänglichen Bereichen I_1 und I_3 , also jenseits der "Potentialwände" von Null verschieden.
- (b) Quantenmechanisch gibt es eine nichtverschwindende Reflexionswahrscheinlichkeit für *Streuzustände* mit E > 0, für die klassisch keine Reflexion gefunden würde.
- (c) Während sich für gebundene Zustände ein diskretes Energiespektrum ergibt, weisen die Streuzustände ein kontinuierliches Spektrum auf.

Diese Feststellungen dokumentieren erneut die Konsequenzen des Wellencharakters von Materieteilchen.

Bemerkung 3.3.1: Analog zu (a) ergibt sich für einen "Potentialwall" oder "Potentialberg" eine von Null verschiedene Durchtunnelungswahrscheinlichkeit, da $|\psi|^2 dx > 0$ im Intervall [-a, a] ist.



Abbildung 3.5: Potentialwall und Durchtunnelungswahrscheinlichkeit

3.4. Der Tunneleffekt

Die im letzten Abschnitt erwähnte nicht-verschwindende Wahrscheinlichkeit, dass ein Quant mit $E < V_0$ einen Potentialberg der Höhe $V = V_0$ durchdringt (was klassisch unmöglich wäre), nennt man *Tunneleffekt*. Letzteres ist zum Verständnis verschiedener physikalischer Prozesse notwendig. Um das für den α -Zerfall genauer illustrieren zu können, befassen wir uns zuvor mit einer (auch in anderen Zusammenhängen oft hilfreichen) *Methode zur Berechnung von Näherungslösungen der stationären Schrödingergleichung* (deren exakte Lösung – wenn überhaupt – meist nur mit erheblichem mathematischem Aufwand möglich ist).

3.4.1. Die WKB-Approximation

Die WKB-Approximation wurde 1926 in drei verschiedenen Arbeiten von Wentzel³, Kramers⁴ und Brillouin⁵ entwickelt^{6,7,8}. Ausgehend von

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi$$
(3.4.1)

ergibt sich mit $\frac{p^2}{2m} = E - V \Leftrightarrow p = \pm \sqrt{2m(E - V)}$:

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2}\psi. \tag{3.4.2}$$

Da $\psi(x)$ im Allgemeinen eine komplexwertige Funktion ist, kann man *ansetzen*:

$$\psi(x) = A(x) \exp\{i\Phi(x)\}$$
 (3.4.3)

mit der *reellen Amplitude* A(x) und der *reellen Phase* $\Phi(x)$. Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung (3.4.2) liefert

$$\frac{\mathrm{d}^2 A}{\mathrm{d}x^2} + 2i\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}x} + iA\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}x^2} - A\left(\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}x}\right)^2 = -\frac{p^2}{\hbar^2}A.$$
(3.4.4)

Aus der Separation in Imaginär- und Realteil folgt:

 $(I) \quad 2\frac{dA}{dx}\frac{d\Phi}{dx} + A\frac{d^{2}\Phi}{dx^{2}} = 0 \qquad \Leftrightarrow \qquad \frac{d}{dx}\left(A^{2}\frac{d\Phi}{dx}\right) = 0 \\ \Rightarrow \quad A^{2}\frac{d\Phi}{dx} = \text{const.} = \tilde{c}^{2} \qquad \Rightarrow A(x) = \pm \frac{\tilde{c}}{\sqrt{\frac{d\Phi(x)}{dx}}}$ $(II) \quad \frac{d^{2}A}{dx^{2}} - A\left(\frac{d\Phi}{dx}\right)^{2} = -\frac{p^{2}}{\hbar^{2}}A \\ (III) \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{d\Phi}{dx}\right)^{2} = \frac{p^{2}}{\hbar^{2}} \qquad \Leftrightarrow \qquad \frac{d\Phi}{dx} = \pm \frac{p}{\hbar} \\ \Rightarrow \qquad \Phi(x) = \pm \frac{1}{\hbar}\int p(x) \, dx$

Der Schritt (III) ist die WKB-Approximation, bei der angenommen wird, dass *A* langsam variiert und $\frac{d^2A}{dx^2}$ dadurch vernachlässigbar ist.

Damit lautet die



³ Gregor Wentzel, 1898-1978, dt. Physiker

⁴ Hendrik Anthony Kramers, 1894-1952, niederl. Physiker

⁵ Léon Brillouin, 1889-1969, franz.-amerik. Physiker

- ⁶ G. Wentzel: Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen f
 ür die Zwecke der Wellenmechanik. In: Zeitschrift f
 ür Physik A **38** (1926), S. 518-529, DOI: 10.1007/BF01397171.
- ⁷ H. A. Kramers: Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung. In: Zeitschrift für Physik A 39 (1926), S. 828-840, DOI: 10.1007/BF01451751.
- ⁸ L. Brillouin: La mécanique ondulatoire de Schrödinger, une méthode générale de résolution par approximations successives. In: Comptes Rendus Acad. Sci. **183** (1926), S. 24-26.

Die Bedeutung der WKB-Methode liegt darüberhinaus in dem Umstand, dass sich die Energieniveaus gebundener Zustände näherungsweise aus

$$\int_{x_1}^{x_2} p(x) \, \mathrm{d}x = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(E - V(x))} \, \mathrm{d}x = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi \hbar \tag{3.4.6}$$

mit x_1 , x_2 als Lösungen von E - V(x) = 0 berechnen lassen. Diese *Quantisierungsbedingung* entspricht im Wesentlichen der Bohr'schen Quantisierungsbedingung (vgl. Abschnitt 1.2.1). Die Durchtunnelungswahrscheinlichkeit von Potentialwällen kann mit

$$T \simeq \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2}|p|\,\mathrm{d}x\right\}$$
(3.4.7)

abgeschätzt werden, was man wie in der folgenden Betrachtung sieht.

Im Inneren von (zu durchtunnelnden) Potentialwällen gilt

$$E < V \implies p \text{ imagin} \text{imagin} \text{ir} \stackrel{\forall \text{WKB}}{\Rightarrow} \psi(x) \simeq \frac{C}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left\{ \mp \frac{1}{\hbar} \int |p(x)| \, dx \right\}.$$
(3.4.8)



Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Wellenfunktion beim Tunneleffekt

Mit den Bezeichnungen und Intervallen aus Abbildung 3.6 gilt:

(I)
$$\psi(x) = A \exp\{ikx\} + B \exp\{-ikx\}$$
 (3.4.9a)

(II)
$$\psi(x) \simeq \frac{C}{\sqrt{|p(x)|}} \exp\left\{-\frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} |p(x)| \, dx\right\}$$
 (3.4.9b)

(III)
$$\psi(x) = D \exp\{ikx\}.$$
 (3.4.9c)

Die Durchtunnelungswahrscheinlichkeit T ist wie oben angegeben

$$T = \frac{|D|^2}{|A|^2} \simeq \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2} |p(x)| \,\mathrm{d}x\right\},\tag{3.4.10}$$

wobei angenommen wird, dass das Verhältnis der "einfallenden" zur "transmittierten" Wahrscheinlichkeitswellenamplitude gerade durch den WKB-Exponentialterm (hier: Dämpfung!) gegeben ist.

Bemerkung 3.4.1: Eine genauere Untersuchung der aus der WKB-Näherung folgenden Quantisierungsbedingungen liefert für

(a) Potentiale ohne unendlich hohe Wände:



 $\int_{x_1}^{x_2} p(x) \, \mathrm{d}x = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi \hbar \quad (3.4.11)$

(b) Potentiale mit einer unendlich hohen Wand:



(c) Potentiale mit zwei unendlich hohen Wänden:



$$\int_{0}^{a} p(x) \, \mathrm{d}x = (n+1) \, \pi \hbar \qquad (3.4.13)$$

◄

jeweils mit $n \in \mathbb{N}_0$.

Beispiel 3.4.1 [Energieniveaus des eindimensionalen harmonischen Oszillators]: Man hat:



Gemäß WKB-Näherung gilt:

$$\int_{x_1}^{x_2} p(x) dx = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m\left(E - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2\right)} dx = m\omega \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2} - x^2} dx$$

$$\stackrel{\text{z. B. Bronstein}}{= \frac{1}{2}m\omega} \left[x \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2} - x^2} + \frac{2E}{m\omega^2} \arcsin\left(\sqrt{\frac{m\omega^2}{2E}}x\right) \right]_{x=x_1}^{x_2}$$

$$= \frac{1}{2}m\omega \frac{2E}{m\omega^2} \left[\frac{\pi}{2} - \left(-\frac{\pi}{2}\right) \right] = \frac{E}{\omega} \pi \stackrel{\downarrow}{=} \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi \hbar$$

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

Das heißt, in diesem Falle liefert die WKB-Methode sogar die exakten Energiewerte.

3.4.2. *α*-Zerfall als Beispiel für den Tunneleffekt

Der α -Zerfall bezeichnet die (spontane) Emission eines α -Teilchens (\triangleq Heliumkern) aus bestimmten radioaktiven Kernen. GAMOW⁹ (1928) entwickelte die folgende Vorstellung zur Erklärung des experimentellen Befundes

$$\ln\left(\tau_{Kern}\right) = m\left(\frac{1}{\sqrt{E}}\right) + b \tag{3.4.14}$$

über die Lebensdauer τ_{Kern} des Kerns bis zum α -Zerfall:



Abbildung 3.7: Atomkernpotential

Mit der WKB-Näherung (3.4.1) erhält man also:

$$T \approx \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_{r_0}^{r_1}\sqrt{2m\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{2Ze^2}{r}-E\right)}dr\right\} = \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\int_{r_0}^{r_1}\sqrt{2mE\left(\frac{r_1}{r}-1\right)}dr\right\}$$
$$= \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2mE}\left[r_1\arccos\sqrt{\frac{r_0}{r_1}}-\sqrt{r_0\left(r_1-r_0\right)}\right]\right\} \approx \exp\left\{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2mE}\left[\frac{\pi}{2}r_1-2\sqrt{r_0r_1}\right]\right\}$$

⁹ George Anthony Gamow, 1904-1968, russisch-amerik. Physiker

Für die Wahrscheinlichkeit einer α -Teilchen-Emission gilt allgemein:

$$\begin{pmatrix}
\text{Entweichwahrscheinlichkeit} \\
\text{pro Zeiteinheit}
\end{pmatrix} = \underbrace{\left(\underbrace{\text{Frequenz mit der das } \alpha\text{-Teilchen}}_{\text{die Wände des Kernpotentials trifft}\right)}_{T} \times \underbrace{\left(\underbrace{\text{Entweichwahr}}_{\text{scheinlichkeit}}\right)}_{T}$$

mit der Geschwindigkeit v des α -Teilchens.

Daraus folgt für die Lebensdauer des Kerns bis zur α -Emission:

$$\tau \simeq \frac{2r_0}{v} \frac{1}{T} = \frac{2r_0}{v} \exp\left\{\frac{2}{\hbar} \sqrt{2mE} \left(\frac{\pi}{2}r_1 - 2\sqrt{r_0r_1}\right)\right\}$$
$$= \frac{2r_0}{v} \exp\left\{\underbrace{\left(\frac{\pi}{\hbar} \sqrt{2m}\frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)}_{=k_1} \frac{1}{\sqrt{E}} - \underbrace{\left(\frac{4}{\hbar} \sqrt{2m}\sqrt{\frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0}r_0}\right)}_{=k_2}\right\}$$
$$\xrightarrow{k_1} = \frac{k_2}{v}$$
$$= k_2$$
$$(3.4.16)$$

Dieses Ergebnis bestätigt (im Vergleich mit den Beobachtungen), dass die Lebensdauer eines " α -Emitters" in der Tat durch die Durchdringungswahrscheinlichkeit der "Coulomb"-Barriere bestimmt ist, da die $\frac{1}{\sqrt{E}}$ -Abhängigkeit gemessen wird.

3.5. Konservative Zentralkraftsysteme

Aus der klassischen Mechanik wissen/erinnern (?) wir, dass für die Gesamtenergie *E* eines Teilchens im konservativen Zentralkraftfeld gilt¹⁰:

$$E = \frac{1}{2}m\dot{r}^{2} + V(|\mathbf{r}|) = \frac{1}{2}m\left(\dot{r}^{2} + r^{2}\dot{\phi}^{2}\right) + V(r)$$

$$\stackrel{\text{Drehimpuls}}{= \frac{1}{2}m\dot{r}^{2} + \frac{m^{2}r^{4}\dot{\phi}^{2}}{2mr^{2}} + V(r) \stackrel{\downarrow}{=} \frac{1}{2}m\dot{r}^{2} + \frac{L^{2}}{2mr^{2}} + V(r) = \frac{1}{2}m\dot{r}^{2} + V_{eff}(r).$$
(3.5.1)

¹⁰ Siehe auch Kapitel 4.2.2 im Skript: "Theoretische Physik: Mechanik" von R. Schlickeiser.

Kommentar 3.5.1: Die Transformation der Energie von kartesischen Koordinaten in sphärische Polarkoordinaten erfolgt über¹¹:

$$r = re_r = r(\sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\sin\varphi, \cos\theta) \implies \dot{e}_r = (-\sin\varphi, \cos\varphi, 0)\dot{\phi} = \dot{\phi}e_{\phi}$$
$$\Rightarrow \dot{r} = \dot{r}e_r + r\dot{e}_r = \dot{r}e_r + r\dot{\phi}e_{\phi} \implies \dot{r}^2 = \dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2$$

und die des Drehimpulses über

$$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} = \boldsymbol{m}(\boldsymbol{r} \times \dot{\boldsymbol{r}}) = \boldsymbol{m}\boldsymbol{r}\left(\boldsymbol{e}_{r} \times \dot{\boldsymbol{r}}\boldsymbol{e}_{r} + \boldsymbol{e}_{r} \times \boldsymbol{r}\dot{\boldsymbol{\phi}}\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{\phi}}\right) = \boldsymbol{m}\boldsymbol{r}^{2}\dot{\boldsymbol{\phi}}\boldsymbol{e}_{z}.$$
(3.5.2)

Mit $p_r = m\dot{r}$ gilt

$$E = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r).$$
(3.5.3)

Gemäß des Korrespondenzprinzips (vgl. Abschnitt 2.6) ist der zugehörige Hamilton-Operator anzusetzen als

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\frac{\hat{p}_r^2}{m} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r).$$
(3.5.4)

Es stellen sich nun zwei Fragen:

- (a) Wie lautet der Drehimpulsoperator \hat{L} ?
- (b) Wie ist die Darstellung des benötigten Hamilton-Operators in den für die Beschreibung von Zentralkraftproblemen geeigneten sphärischen Polarkoordinaten?

Diese werden im nachfolgenden Abschnitt erörtert.

3.5.1. Der Drehimpulsoperator

Wieder von der klassischen Definition des Drehimpulses

$$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p} \tag{3.5.5}$$

ausgehend, setzt man an:

$$\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p} = r \times \frac{\hbar}{i} \nabla = \frac{\hbar}{i} r \times \nabla = \frac{\hbar}{i} \begin{pmatrix} x_2 \frac{\partial}{\partial x_3} - x_3 \frac{\partial}{\partial x_2} \\ x_3 \frac{\partial}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial}{\partial x_3} \\ x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1} \end{pmatrix}$$
(3.5.6)

Somit gilt offenbar:

$$[\hat{L}_1, \hat{L}_2] = i\hbar \hat{L}_3$$
; $[\hat{L}_1, \hat{L}_3] = -i\hbar \hat{L}_2$; $[\hat{L}_2, \hat{L}_2] = 0$; usw. (3.5.7)

¹¹ Siehe Kapitel 3.5.7 in "Einführung in die Theoretische Physik I und II" von H. Fichtner.

Allgemeiner also:

Kommutator des DrehimpulsoperatorsFür den Kommutator des Drehimpulsoperators gilt die Beziehung: $[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}\hat{L}_k$ (3.5.8)mit dem Levi-Civita-Symbol $\epsilon_{ijk} := \begin{cases} 1 & ; bei einer zyklischen Vertauschung von <math>i, j, k \ (i \neq j \neq k), \\ -1 & ; bei einer antizyklischen Vertauschung von <math>i, j, k \ (i \neq j \neq k), \\ 0 & ; wenn mindestens zwei Indizes identisch sind.$

Bemerkung 3.5.2: Wegen des nicht-verschwindenden Kommutators von je zwei Komponenten des Drehimpulses, kann man nicht alle Komponenten des Drehimpulses gleichzeitig scharf messen!

Während die einzelnen \hat{L} -Komponenten also nicht vertauschen, gilt

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0, \tag{3.5.9}$$

d. h. der Betrag des Drehimpulses und eine Komponente können gleichzeitig scharf gemessen werden. Man wählt üblicherweise $\hat{L}_i = \hat{L}_3$.

Eigenwerte von \hat{L}_3 und \hat{L}^2				
Die <i>Eigenwerte von</i> \hat{L}_3 <i>und</i> \hat{L}^2 ergeben sich zu:				
$\hat{L}^2 \psi\rangle = \hbar^2 l(l+1) \psi\rangle$	(3.5.10a)			
$\hat{L}_3 \psi\rangle = m\hbar \psi\rangle$	(3.5.10b)			
mit $l = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, 3, \dots$ und $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$ (also $(2l + 1)$ -Werte).				

Bemerkung 3.5.3: Zu einem bestimmten Drehimpulsquadrat \hat{L}^2 , d. h. zu einem Drehimpuls mit Betrag $L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$, gibt es also (2*l*+1) verschiedene ("Einstell-")Möglichkeiten der Komponente \hat{L}_3 . Diese Tatsache bezeichnet man als *Richtungsquantelung*.

Bemerkung 3.5.4: Der Drehimpuls kann in der Quantenmechanik nicht als Vektor dargestellt werden: bekannt (scharf messbar!) sind ledigleich $L_3 = m\hbar$ und $L^2 = \hbar^2 l(l + 1)$. Veranschaulichung:



Bei bekanntem L_3 ist die Richtung des Gesamtdrehimpulses unbekannt, man weiß lediglich, auf welchem Kegelmantel der Drehimpulsvektor liegt.

Abbildung 3.8: Drehimpulskegel

Bemerkung 3.5.5: Die Eigenfunktionen von L_3 und L^2 sind die so genannten *Kugelflächenfunktionen* $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ (siehe auch Tabelle 3.2)

$$Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = N_{lm}P_l^m(\cos\vartheta)\,\mathrm{e}^{im\varphi} \tag{3.5.11a}$$

mit

$$N_{lm} = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{(1 - |m|)! (2l + 1)}{(l + |m|)!}}$$
(3.5.11b)

und den Legendre-Funktionen¹²

$$P_l^m(x) = \left(1 - x^2\right)^{\left|\frac{m}{2}\right|} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x)$$
(3.5.11c)

mit den *Legendre-Polynomen* $P_l(x)$:

$$P_0(x) = 1$$
; $P_1(x) = x$; $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$; ... (3.5.11d)

<

◀

Damit ist Frage (a) (vgl. Seite 51) umfassend beantwortet und wir wenden uns Frage (b) zu.

Für die zweckmäßige Darstellung von $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r)$ in sphärischen Polarkoordinaten überlegen wir (Formelsammlung):

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right].$$
(3.5.12)

Dann folgt mit $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$

$$\hat{p}^2 = -\hbar^2 \left(\nabla \cdot \nabla \right) = -\hbar^2 \Delta = \hat{p}_r^2 - \frac{\hbar^2}{r^2} \left\{ \dots \right\}, \qquad (3.5.13)$$

¹² Adrien-Marie Legendre, 1752-1833, franz. Mathematiker

1	т	$Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$
0	0	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
1	±1	$\mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \vartheta \mathrm{e}^{\pm i\varphi}$
	0	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\vartheta$
2	±2	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\sin^2\vartheta\mathrm{e}^{\pm 2i\varphi}$
	±1	$\mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \cos \vartheta \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
	0	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}\left(3\cos^2\vartheta-1\right)$
3	±3	$\mp \frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \sin^3 \vartheta \mathrm{e}^{\pm 3i\varphi}$
	±2	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{2\pi}}\cos\vartheta\sin^2\vartheta\mathrm{e}^{\pm 2i\varphi}$
	±1	$\mp \frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \sin \vartheta \left(5 \cos^2 \vartheta - 1 \right) e^{\pm i\varphi}$
	0	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}\left(5\cos^3\vartheta-3\cos\vartheta\right)$

Tabelle 3.2: Kugelflächenfunktionen

wobei sich \hat{p}_r wegen

$$\hat{p}_r^2 = -\hbar^2 \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right] \quad \Rightarrow \quad \hat{p}_r = \frac{\hbar}{i} \left[\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right] = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r(\ldots) \right\}$$
(3.5.14)

als Operator für den Impuls in radialer Richtung interpretieren lässt, so dass in Analogie zur klassischen Mechanik der winkelabhängige Teil zum Drehimpulsquadrat(operator) korrespondieren sollte und man erhält:

Hamilton-Operator für Konservative Zentralkraftsysteme

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r) = \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V(r) \qquad (3.5.15)$$

und

Drehimpulsquadrat-Operator für Konservative Zentralkraftsysteme

$$\hat{L}^{2} = -\hbar^{2} \left\{ \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^{2}\vartheta} \frac{\partial^{2}}{\partial\varphi^{2}} \right\}.$$
(3.5.16)

Für die einzelnen Komponenten des Drehimpulsquadrat-Operators kann man zeigen:

$$\hat{L}_{1} = \frac{\hbar}{i} \left\{ -\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \cot\vartheta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right\}$$
(3.5.17a)

$$\hat{L}_2 = \frac{\hbar}{i} \left\{ \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cot \vartheta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right\}$$
(3.5.17b)

$$\hat{L}_3 = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \tag{3.5.17c}$$

3.5.2. Das Wasserstoffatom

Das Wasserstoffatom lässt sich auch quantenmechanisch noch vergleichsweise einfach behandeln, wenn man annimmt, dass der Kern (Proton) ruht, was wegen $m_p \gg m_e$ als brauchbare Näherung erscheint. Damit wird aus dem eigentlichen 2-Körper-System ein (konservatives) Zentralkraftsystem mit dem Coulomb-Potential $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ und die *zugehörige (stationäre) Schrödingergleichung* lautet

$$\hat{H}\psi = \left\{\frac{\hat{p}_{r}^{2}}{2m} + \frac{\hat{L}^{2}}{2mr^{2}} - \frac{e^{2}}{4\pi\epsilon_{0}r}\right\}\psi = E\psi.$$
(3.5.18)

Mit dem *Separationsansatz* $\psi = \psi(r, \vartheta, \varphi) = R_l(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ folgt wegen

$$\hat{p}_r^2 \psi = Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\hat{p}_r^2 R_l(r) = -Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\frac{\hbar^2}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R_l(r)}{\partial r}\right)$$
(3.5.19a)

und

$$\hat{L}^2 \psi = R_l(r) \hat{L}^2 Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = R_l(r) \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$
(3.5.19b)

die Beziehung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_l(r)}{dr}\right)\right\} + \left\{\frac{\hbar^2l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right\}R_l(r) = ER_l(r).$$
 (3.5.19c)

Mit dem Ansatz $R_l(r) = \frac{u_l(r)}{r}$ kann dies vereinfacht werden zu:

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2 u_l(r)}{\mathrm{d}r^2} + \left\{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right\}u_l(r) = Eu_l(r) \qquad \left| \cdot \left(\frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{e^2}\right)^2 \frac{2}{m}\right]$$
$$\Leftrightarrow -\left[\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2m}\right]^2 \frac{\mathrm{d}^2 u_l(r)}{\mathrm{d}r^2} + \left\{\left[\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2m}\right]^2 \frac{l(l+1)}{r^2} - \left[\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{e^2m}\right]\frac{2}{r}\right\}u_l(r) = \left[\frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{e^2}\right]^2 \frac{2}{m}Eu_l(r)$$

Die Einführung der Abkürzungen

$$a_{0} = \frac{4\pi\epsilon_{0}\hbar^{2}}{e^{2}m} \qquad \qquad \hat{=} \qquad \text{Bohr'scher Radius} (\approx 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}) \qquad (3.5.20a)$$
$$E_{0} = \frac{me^{4}}{2(4\pi\epsilon_{0}\hbar)^{2}} = \frac{e^{2}}{8a_{0}\pi\epsilon_{0}} \qquad \hat{=} \qquad \text{Ionisationsenergie} (\approx 13,55 \text{ eV}) \qquad (3.5.20b)$$

und den dimensionslosen Größen

$$\varrho \coloneqq \frac{r}{a_0} \quad \text{sowie} \quad \mathcal{E} \coloneqq \frac{E}{E_0}$$
(3.5.21)

führt auf die Differentialgleichung

$$\frac{d^2 u_l}{d\varrho^2} + \left\{ \mathcal{E} + \frac{2}{\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2} \right\} u_l = 0.$$
(3.5.22)

Die Lösung dieser Gleichung erfolgt unter Ausnutzung ihres asymptotischen Verhaltens:

1.
$$\rho \rightarrow 0$$
: $\frac{\mathrm{d}^2 u_l}{\mathrm{d} \rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} u_l = 0$

Aus $u_l = \varrho^s \Rightarrow s(s-1) = l(l+1) \Rightarrow s = l+1$ und s = -l folgt somit:

$$\begin{array}{cccc}
\hline \text{Normierbarkeit} & \boxed{l > 0} \\
\downarrow & \downarrow \\
u_l(\varrho) = \alpha \varrho^{l+1} + \beta \varrho^{-l} \stackrel{!}{<} \infty \qquad \Rightarrow \qquad \beta = 0 \qquad \Rightarrow \qquad u_l(\varrho) = \alpha \varrho^{l+1} \\
\end{array} (3.5.23)$$

2. $\rho \rightarrow \infty$: $\frac{d^2 u_l}{d\rho^2} + \mathcal{E}u_l = 0 \text{ mit } \mathcal{E} < 0 \text{ (gebundene Zustände!)}$

$$\frac{\text{Normierbarkeit}}{\downarrow}$$

$$\Rightarrow u_{l}(\varrho) = \gamma \exp\left\{-\sqrt{-\varepsilon}\varrho\right\} + \delta \exp\left\{+\sqrt{-\varepsilon}\varrho\right\} \stackrel{!}{<} \infty \quad \Rightarrow \quad \delta = 0$$

$$\Rightarrow u_{l}(\varrho) = \gamma \exp\left\{-\sqrt{-\varepsilon}\varrho\right\}$$

$$(3.5.24)$$

Wegen der Asymptotik für $\rho \rightarrow \infty$ setzt man für die tatsächliche Lösung an:

$$\begin{split} u_{l}(\varrho) &= c_{l} \exp\left\{-\sqrt{-\mathcal{E}}\varrho\right\} v_{l}(\varrho) \\ \Rightarrow & \frac{1}{c_{l}} \frac{\mathrm{d}u_{l}}{\mathrm{d}\varrho} = -\sqrt{-\mathcal{E}} \exp\left\{-\sqrt{-\mathcal{E}}\varrho\right\} v_{l} + \exp\left\{-\sqrt{-\mathcal{E}}\varrho\right\} \frac{\mathrm{d}v_{l}}{\mathrm{d}\varrho} \\ \Rightarrow & \frac{1}{c_{l}} \frac{\mathrm{d}^{2}u_{l}}{\mathrm{d}\varrho^{2}} = -\mathcal{E} \exp\left\{-\sqrt{-\mathcal{E}}\varrho\right\} v_{l} - \sqrt{-\mathcal{E}} \exp\left\{-\sqrt{-\mathcal{E}}\varrho\right\} \frac{\mathrm{d}v_{l}}{\mathrm{d}\varrho} \\ & -\sqrt{-\mathcal{E}} \exp\left\{-\sqrt{-\mathcal{E}}\varrho\right\} \frac{\mathrm{d}v_{l}}{\mathrm{d}\varrho} + \exp\left\{-\sqrt{-\mathcal{E}}\varrho\right\} \frac{\mathrm{d}^{2}v_{l}}{\mathrm{d}\varrho^{2}} \\ \Rightarrow & 0 = \frac{\mathrm{d}^{2}v_{l}}{\mathrm{d}\varrho^{2}} - 2\sqrt{-\mathcal{E}} \frac{\mathrm{d}v_{l}}{\mathrm{d}\varrho} + \left\{\frac{2}{\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^{2}}\right\} v_{l} \end{split}$$

Gelöst wird dies mit einem Potenzreihenansatz (Vorfaktor wegen Asymptotik für $\rho \rightarrow 0$):

$$v_l(\varrho) = \varrho^{l+1} \sum_{m=0}^{\infty} a_m \varrho^m.$$
 (3.5.25)

Dieser führt auf die Rekursionsformel für die Koeffizienten a_m :

$$a_{m+1} = 2 \frac{\sqrt{-\mathcal{E}}(m+l+1) - 1}{(m+l+1)(m+l+2) - l(l+1)} a_m.$$
(3.5.26)

Die Potenzreihe bricht mit $n_r \in \mathbb{N}_0$ ab für:

$$\sqrt{-\mathcal{E}} = \frac{1}{n_r + l + 1} \quad \Rightarrow \quad \mathcal{E} = -\frac{1}{(n_r + l + 1)^2} =: -\frac{1}{n^2}.$$
 (3.5.27)

Die dadurch definierten Lösungen sind die (assoziierten) Laguerre'schen Polynome¹³:

Assoziiertes Laguerre-Polynom vom Grad
$$n_r$$

$$L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2\varrho}{n}\right) = \sum_{m=0}^{n_r} a_m \varrho^m \qquad (3.5.28a)$$
wobei

$$L_j^k(x) = \frac{\mathrm{d}^k}{\mathrm{d}x^k} L_j(x) \tag{3.5.28b}$$

das assoziierte Laguerre-Polynom und

$$L_{j}(x) = \exp\{x\} \frac{d^{j}}{dx^{j}} \left[\exp\{-x\} x^{j}\right]$$
(3.5.28c)

das Laguerre-Polynom ist.

n	1	$R_{ln}(r)$
1	0	$2Ne^{-x}$
2	0	$2Ne^{-x}(1-x)$
2	1	$\frac{2}{\sqrt{3}}Ne^{-x}x$
3	0	$2Ne^{-x}\left(1-2x+\frac{2x^2}{3}\right)$
3	1	$\frac{2}{3}\sqrt{2}Ne^{-x}x(2-x)$
3	2	$\frac{4}{3\sqrt{10}}Ne^{-x}x^2$
4	0	$2Ne^{-x}\left(1 - 3x + 2x^2 - \frac{x^3}{3}\right)$
4	1	$2\sqrt{\frac{5}{3}}Ne^{-x}x\left(1-x+\frac{x^2}{5}\right)$
4	2	$2\sqrt{\frac{1}{5}}Ne^{-x}x^2\left(1-\frac{x}{3}\right)$
4	3	$\frac{2}{3\sqrt{35}}Ne^{-x}x^{3}$

Tabelle 3.3: Normierte Laguerre-Polynome für ein Elektron imCoulomb-Potential (mit $N = (Z/na_0)^{3/2}$, $x = Zr/na_0$ und $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/\mu e^2$)

¹³ Edmond Nicolas Laguerre, 1834-1886, franz. Mathematiker

Daraus folgt für den gesamten Radialanteil $R_l(r)$

$$R_{nl}(r) = \frac{u_l(r)}{r} = \frac{\tilde{c}_{nl}}{r} \exp\left\{-\frac{r}{a_0 n}\right\} v_{nl} = \frac{\tilde{c}_{nl}}{r} \exp\left\{-\frac{r}{a_0 n}\right\} \left(\frac{r}{a_0}\right)^{l+1} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{a_0 n}\right)$$
$$= c_{nl} \left(\frac{2r}{a_0 n}\right)^l \exp\left\{-\frac{r}{a_0 n}\right\} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{a_0 n}\right)$$
(3.5.29a)

mit der Normierungskonstanten

$$c_{nl} = \sqrt{\left(\frac{2}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}.$$
(3.5.29b)

Bemerkung 3.5.6: Hier ist die Bezeichnung der Radialfunktion von $R_l(r)$ auf $R_{nl}(r)$ wegen der obigen Abbruchbedingung der Potenzreihe (bzw. dem Grad der Laguerre-Polynome) geändert.

Für die gesamten Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms erhält man somit:

Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms

$$\psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$$

$$= c_{nl} \left(\frac{2r}{a_0n}\right)^l \exp\left\{-\frac{r}{a_0n}\right\} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{a_0n}\right)Y_{lm}(\vartheta,\varphi) \quad (3.5.30)$$

Die normierten Laguerre-Polynome für ein Elektron im Coulomb-Potential sind in Tabelle 3.3 wiedergegeben, eine graphische Darstellung der Radialfunktionen im Wasserstoffatom ist in Abbildung 3.9, die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Abbildung 3.10 dargestellt. In Tabelle 3.4 sind die Eigenfunktionen $\psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi)$ des Wasserstoffatoms aufgeführt, eine graphische Darstellung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte ist in Abbildung 3.11 wiedergeben.

Mit $E = \mathcal{E}E_0$ und $\mathcal{E} = -\frac{1}{n^2}$ folgen die *Energieniveaus des Wasserstoffatoms* zu:

Energieniveaus des Wasserstoffatoms	
$E_n = -\frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2}\frac{1}{n^2} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2\hbar^2}\frac{1}{n^2}.$	(3.5.31)

n	1	т	$\psi_{nlm}(r,\vartheta,\varphi)$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos\vartheta$
2	1	±1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	0	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \cos\vartheta$
3	1	±1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \left(3\cos^2\vartheta - 1\right)$
3	2	±1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	±2	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$

Tabelle 3.4: Normierte vollständige Eigenfunktionen eines Elektrons im Coulombpotential $V(r) = -Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r)$

Diese entsprechen genau den Werten, die Вонк bereits bei der Erklärung der Serien in den Linienspektren gefunden hat (vgl. Abschnitt 1.2.1).

Bemerkung 3.5.7: Zu einem festen Wert $n = n_r + l + 1 \in \mathbb{N}$ gehören die Kombinationen:

$$\begin{array}{c} l = 0 \quad , n_r = n - 1 \\ l = 1 \quad , n_r = n - 2 \\ l = 2 \quad , n_r = n - 3 \\ \vdots \quad , \quad \vdots \\ l = n - 1 \, , \quad n_r = 0 \end{array} \right\} \quad n \text{ Möglichkeiten}$$

Wegen der Richtungsquantelung gibt es für jedes l noch 2l + 1 weitere Möglichkeiten, insgesamt also

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

D. h. jedes Energieniveau des Wasserstoffatoms ist n^2 -fach entartet. Bei Hinzunahme des Elektronenspins ist die Entartung sogar $2n^2$ -fach.









Hinweis: Unterschiedliche Skalierung beachten!



Abbildung 3.11: Räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(x,z)|^2$ des Elektrons im Wasserstoffatom.

Die Farbe gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $(|\psi(x,z)|^2)$ wieder, wobei die Maßstäbe für die Farbskala in den einzelnen Abbildungen unterschiedlich sind und "gelb" eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte bedeutet. Die *x*- und *z*-Achse sind jeweils in Einheiten des Bohr-Radius a_0 aufgetragen (unterschiedliche Skalierungen beachten).
Damit sind (wie vorher phänomenologisch, vgl. Abschnitt 1.2.1) die Linienspektren inklusive der "Linienserien" erklärt, denn für eine Anfangs- und Endenergie E_a und E_e eines Übergangs gilt (siehe auch Tab. 3.5 und Abb. 3.12):

$$\Delta E = E_a - E_e = -E_0 \left\{ \frac{1}{n_a^2} - \frac{1}{n_e^2} \right\} = E_0 \left\{ \frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_a^2} \right\}$$
(3.5.32a)

$$\stackrel{\Delta E = \hbar \nu}{\rightarrow} \quad \nu = \frac{c}{\lambda} = cR \left\{ \frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_a^2} \right\} \quad ; \quad n_a > n_e$$
(3.5.32b)



Abbildung 3.12: Wasserstoffserien

3.5.3. Die Feinstruktur des Wasserstoffatoms

Die Ergebnisse des Abschnitts 3.5.2 gelten im Grenzfall eines ruhenden Atomkerns. Eine erste Korrektur ergibt sich aus der Tatsache, dass $m_e/m_p \simeq \frac{1}{1840}$ ist. Sie kann durch Interpretation von *m* in den obigen Formeln als reduzierte Masse $m = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$ berücksichtigt werden.

Darüberhinaus gibt es bisher vernachlässigte Effekte, die zu qualitativen Änderungen der Energieniveaus führen. Zur Einordnung dieser Effekte ist es zweckmäßig, folgende Notation einzuführen:

$$-E_{n,Bohr} = \frac{me^4}{2(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} \frac{1}{n^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}\right)^2 mc^2 \frac{1}{n^2} = \alpha^2 \frac{mc^2}{2} \frac{1}{n^2}.$$
 (3.5.33)

Dabei wird die dimensionslose Größe

$$\alpha \coloneqq \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \simeq \frac{1}{137} \tag{3.5.34}$$

Bohr-Niveaus E_n :	$\sim \alpha^2 m c^2$	"Grundstruktur"
Relativistische Korrekturen:	$\sim \alpha^4 mc^2$	"Feinstruktur"
Spin-Bahn-Kopplung:	$\sim \alpha^4 m c^2$	"Feinstruktur"
Quantisierung des Coulomb-Feldes:	$\sim \alpha^5 mc^2$	"Lamb-Shift"
Spin-Spin-Kopplung (Ww. e-p Dipolmomente):	$\frac{m_e}{m_n} \alpha^4 m c^2$	"Hyperfeinstruktur"

 Tabelle 3.6:
 Korrekturen der Energieniveaus

als *Feinstrukturkonstante* bezeichnet wird. Damit gilt die in Tabelle 3.6 aufgeführten Korrekturübersicht.

Wesentlich ist hier die Erkenntnis, dass geladenen Teilchen ein "Spin" (Eigendrehimpuls) *S* zugeordnet werden muss und damit auch ein magnetisches Moment, welches mit den elektromagnetischen Feldern seiner Umgebung wechselwirkt. Das Elektron ist ein "Spin $\frac{1}{2}$ "-Teilchen, so dass für seinen Gesamtdrehimpuls gilt:

$$J = S + L. (3.5.35)$$

Für die ersten beiden Korrekturen (Relativistisch, Spin-Bahn-Kopplung) lautet der Hamilton-Operator näherungsweise

 $\hat{H} = \underbrace{mc^{2}}_{\text{Ruheenergie}} + \underbrace{\frac{\hat{p}^{2}}{2m} - \frac{\hat{p}^{4}}{8m^{3}c^{2}}}_{\text{des Elektrons mit}} + \underbrace{V(r) - \frac{\hbar^{2}}{8m^{2}c^{2}}\Delta V(r)}_{\text{potentielle Energie}} + \underbrace{\lambda \hat{L} \cdot \hat{S}}_{\substack{\text{Spin-Bahn-kopplung}}}$ (3.5.36)

mit $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ und $\lambda = \frac{1}{2me^2c^2r}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}r}$.

In diesem Falle ist weder *L* noch *S* eine Erhaltungsgröße (da $[\hat{H}, \hat{L}] \neq 0$ und $[\hat{H}, \hat{S}] \neq 0$), sondern *J* (da $[\hat{H}, \hat{J}] = 0$). In Abb. 3.13 sind die Wasserstoff-Energieniveaus mit der Feinstruktur schematisch dargestellt (mit der Quantenzahl j = l + s).

Wasserstoff-Energieniveaus mit Feinstruktur		
Die Wasserstoff-Energieniveaus sind mit der Feinstruktur in m_j entartet:		
$E_{nj} = -\frac{13.6 \text{eV}}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right]$	(3.5.37)	

Insgesamt können die in Tabelle 3.7 aufgeführten Quantenzahlen unterschieden werden.



Abbildung 3.13: Wasserstoff-Energieniveaus mit Feinstruktur

Hauptquantenzahl	п	(1,2,3,)
Nebenquantenzahl (Bahndrehimpulsquantenzahl)	1	$(0,1,2,\ldots,n-1)$
Magnetische Quantenzahl	m_l	$(-l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l)$
e-Spin-Quantenzahl	m_s	$\left(-\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$
Gesamtdrehimpulsquantenzahl	m_j	$(-l-s,\ldots,0,\ldots,l+s)$

Tabelle 3.7: Übersicht Quantenzahlen

Mit Hilfe des Pauli-Prinzips (siehe Abschnitt 4.1), welches besagt, dass jedes Energieniveau mit nur höchstens einem Elektron besetzt ist, ergeben sich die Konfigurationen der Atomhüllen.

Bemerkung 3.5.8: Berücksichtigt man ausschließlich relativistische Korrekturen und Spin-Bahn-Kopplung, so wird die $2n^2$ -fache Entartung der Bohr'schen Energieniveaus des Wasserstoffatoms nur teilweise aufgehoben. Erst die Berücksichtigung weiterer Effekte führt zu weiterer Verringerung der Entartung.

Bemerkung 3.5.9: Das Schema in Abbildung 3.13 wird als "Termschema" oder "Grotrian-Diagramm¹⁴" bezeichnet.

Die Bezeichnungen "Termschema" und s, p, d, f gehen auf eine Darstellung von Rydberg und Ritz¹⁵ zurück, gemäß der sich alle beobachteten Linienfrequenzen als Differenzen der Terme:

beschreiben lassen. Hierbei gilt:

 $p \triangleq \mathbf{p}$ rincipal series $d \triangleq$ first or **d**iffusive subordinate series $s \triangleq$ second as **s**harp subordinate series $f \triangleq$ fundamental series

Diese Bezeichnungen werden (namenlos) mit g,h, \ldots alphabetisch fortgesetzt.

Bemerkung 3.5.10: Befindet sich ein Wasserstoff-Atom in einem äußeren Magnetfeld, wird die |l|-Entartung aufgehoben und es kommt zu einer weiteren Linienaufspaltung, die als *Zeeman-Effekt* bezeichnet wird. Daher heißt m_l auch die "magnetische" Quantenzahl.

Das elektrische Analogon, also die Aufspaltung der Linien eines Wasserstoffatoms in einem äußeren elektrischen Feld, heißt *Stark-Effekt*¹⁶.

Bemerkung 3.5.11: Ähnlich wie relativistische Effekte und Spin-Bahn-Kopplung führen auch der *Lamb-Shift*¹⁷ und die Spin-Spin-Kopplung (siehe Tabelle 3.6) zu Niveau-Aufspaltungen. Die Beobachtung des Lamb-Shifts führte zur Entwicklung der Quantenelektrodynamik (und somit moderner Feldtheorien). Die durch die Wechselwirkung von Elektronen- und Protonen-Spin (magnetische Momente!) bewirkte *Hyperfeinstrukturaufspaltung* des Wasserstoffatoms wird in der Astrophysik verwendet. Der entsprechende Energieunterschied beträgt für die zum Grundzustand gehörenden ("Hyperfein"-)Niveaus

$$\Delta E = 5,88 \cdot 10^{-6} \,\mathrm{eV} \quad \Rightarrow \quad \nu = \frac{E}{h} \simeq 1420 \,\mathrm{MHz} \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{c}{\nu} \simeq 21 \,\mathrm{cm}.$$

Mit dieser "21 cm-Linie" wird z. B. die Spiralarmstruktur unserer Milchstraße erforscht.

¹⁴ Walter Robert Wilhelm Grotrian, 1890-1954, dt. Astronom und Astrophysiker

¹⁵ Walter Ritz, 1878-1909, schweizer Mathematiker und Physiker

¹⁶ Johannes Stark, 1874-1957, dt. Physiker, Physik-Nobelpreis 1919

¹⁷ Willis Eugene Lamb, 1913-2008, amerik. Physiker, Physik-Nobelpreis 1955

Kapitel 4.

Systeme von Quanten

Bisher haben wir lediglich den Fall *eines* Teilchens in einem Potential betrachtet. Um kompliziertere Atome und insbesondere den Aufbau des Periodensystems der Elemente zu verstehen, muss man zunächst eine quantentheoretische Beschreibung von so genannten Mehrteilchensystemen entwickeln.

4.1. Die Schrödinger-Gleichung für Teilchensysteme

War bisher die Wellenfunktion für ein Teilchen durch $\psi(\mathbf{r},t)$ gegeben, so muss im Falle mehrerer Teilchen eine Funktion $\psi_N(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\ldots,\mathbf{r}_N,t)$ betrachtet werden. Analog zum 1-Teilchen-Fall (vergleiche Abschnitt 2.5) ist dann

$$|\psi_N|^2 \,\mathrm{d}^3 r_1 \,\mathrm{d}^3 r_2 \dots \,\mathrm{d}^3 r_N \tag{4.1.1}$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, ein System aus *N*-Teilchen zum Zeitpunkt *t* in einem Zustand vorzufinden, bei dem sich Teilchen 1 in d^3r_1 , Teilchen 2 in d^3r_2 usw. befindet. Die Schrödinger-Gleichung lautet dann

$$i\hbar\frac{\partial\psi_N}{\partial t} = \hat{H}_N\psi_N = -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_j} \Delta_j\psi_N + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\psi_N$$
(4.1.2)

mit $\Delta_j = \frac{\partial^2}{\partial x_{j,1}^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_{j,2}^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_{j,3}^2}$, wenn $\mathbf{r}_j = (x_{j,1}, x_{j,2}, x_{j,3})$.

Es gibt – im wesentlichen Unterschied zur klassischen Physik – nun eine neue (weitere) "Unbestimmtheit" im Falle identischer Teilchen:

Sind z. B. zu einem Zeitpunkt t = 0 die wahrscheinlichsten Aufenthaltsorte zweier Elektronen gemäß $|\psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, 0)|^2 d^3r_1 d^3r_2$ bekannt, so ist zu einem späteren Zeitpunkt t > 0 aus $|\psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)|^2 d^3r_1 d^3r_2$ nicht mehr erkennbar, welches Elektron am wahrscheinlichsten in d^3r_1 und welches in d^3r_2 anzutreffen sein wird.

Bemerkung 4.1.1: Das ist völlig anders im klassischen Fall, wo infolge der Kenntnis der Bahn beider Elektronen ihr jeweiliger Ort zu einem beliebigen Zeitpunkt bestimmt werden kann. In der Quantenmechanik hingegen existiert der Begriff einer "Bahn" nicht.

Bemerkung 4.1.2: Die Tatsache, dass für *N* Teilchen die Wellenfunktion von den *N* Ortsvektoren abhängt, ist ein weiteres Indiz dafür, dass dieselbe nicht als Materiefeld interpretiert werden kann (wie SCHRÖDINGER anfänglich vermutete). Im letzteren Falle würde man weiterhin $\psi(\mathbf{r},t)$ erwarten.

Aus der obigen "Unbestimmtheit" (welches Elektron wo ist) folgt, dass für $\psi_{1,2} := \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ und $\psi_{2,1} := \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, t)$ gefordert werden muss:

$$|\psi_{2,1}|^2 d^3 r_1 d^3 r_2 \stackrel{!}{=} |\psi_{1,2}|^2 d^3 r_1 d^3 r_2 \quad \Rightarrow \quad |\psi_{1,2}|^2 = |\psi_{2,1}|^2.$$
(4.1.3)

Also:

1-malige Vertauschung: $\psi_{2,1} = C\psi_{1,2}$ mit $|C|^2 = 1$ 2-malige Vertauschung: $\psi_{1,2} = C\psi_{2,1} = C^2\psi_{1,2} \implies C^2 = 1 \implies C = \pm 1$

Daraus ergeben sich zwei Möglichkeiten für die allgemeine Struktur der Wellenfunktion zweier identischer Teilchen:

 $\psi_S \sim \psi_{1,2} + \psi_{2,1} \triangleq$ symmetrische Wellenfunktion $\psi_A \sim \psi_{1,2} - \psi_{2,1} \triangleq$ antisymmetrische Wellenfunktion

Wir haben in Abschnitt 3.5.3 den Spin (Eigendrehimpuls) *s* eines Teilchens kennengelernt. Es gibt nun die

- ► Fermionen mit halbzahligem Spin sowie die
- ► Bosonen mit ganzzahligem Spin

und es gilt, dass das Verhalten von

- ► Fermionen durch antisymmetrische sowie
- Bosonen durch symmetrische

Wellenfunktionen $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, t)$ beschrieben wird. Daraus folgt für ununterscheidbare Fermionen (z. B. Elektronen) mit gleichem Spin ($\mathbf{s}_1 = \mathbf{s}_2$), dass wegen der Antisymmetrie $\psi \sim \psi_{1,2} - \psi_{2,1} = 0$ gilt, was nicht sein kann. Verallgemeinert gilt das¹:

¹ W. Pauli: Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. In: Zeitschrift für Physik A **31** (1925), S. 765-783, DOI: 10.1007/BF02980631.

Pauli-Prinzip (Pauli 1925)

In einem System von identischen Fermionen können bei einer Messung nie zwei Teilchen in allen Quantenzahlen übereinstimmen.

Dieses Prinzip ist grundlegend für das Verständnis des Aufbaus der Atomhüllen und somit für das Periodensystem der Elemente.

4.2. Das Periodensystem der Elemente

Die maximale Anzahl der Elektronen pro Schale ergibt sich aus der Zahl der möglichen Kombination verschiedener Quantenzahlen zu $2n^2$ (siehe Bemerkung 3.5.7). Da infolge der gegenseitigen Wechselwirkung der Elektronen in der Atomhülle nicht nur die Entartung der Energieniveaus aufgehoben wird, sondern auch $E_{n,l} > E_{n+1,0}$ werden kann, werden nicht alle Schalen nacheinander aufgefüllt, sondern die "Auffüllung" erfolgt gemäß der jeweils günstigsten Energieverteilung. Dennoch bleibt eine ("Quasi-")Periodizität erhalten, die sich in ähnlichen chemischen Eigenschaften verschiedener Elemente manifestiert:

- Vollbesetzung der jeweils äußersten Schale oder ihrer energetisch günstigsten p- und s-Zustände hat erhöhte Stabilität (d. h. chemische Reaktionsträgheit) zur Folge
 - $\hat{=}$ Edelgase (²He, ¹⁰Ne, ¹⁸Ar, ³⁶Kr, ⁵⁴Xe, ⁹⁶Rn)
- ► Fehlen nur ein oder zwei Elektronen einer solchen Edelgaskonfiguration, nimmt das Atom bei chemischen Reaktionen bevorzugt Elektronen auf
 - [≙] Halogene mit sieben Elektronen in der äußersten Schale (⁹F, ¹⁷Cl, ³⁵Br, ⁵³J, ⁸⁵At)
 - [≙] Chalkogene mit sechs Elektronen in der äußersten Schale (⁸O, ¹⁶S, ³⁴Se, ⁵²Te, ⁸⁴Po)
- Ist die äußerste Schale nur mit einem oder zwei Elektronen besetzt, werden diese bevorzugt abgegeben
 - ≙ Alkali-Metalle mit einem Elektron in äußersten Schale (³Li, ¹¹Na, ¹⁹K, ³⁷Rb, ⁵⁵Cs, ⁸⁷Fr)

Die Elemente mit drei bis fünf Elektronen in der äußersten Schale bilden die Erdmetalle, Kohlenstoff-Silizium-Gruppe und die Stickstoff-Phosphor-Gruppe. Zusammen bilden diese acht die *Hauptgruppen*. Allgemein unterscheidet man:

Hauptgruppe	$\hat{=}$ bestimmt durch die s- und p-Zustände
Nebengruppe	≙ Besetzung der d-Zustände
Übergangsmetalle (Lanthanide, Actinide)	

Ein Periodensystem ist im Anhang (Abschnitt C) wiedergegeben.

Bemerkung 4.2.1: Die oben skizzierten Eigenschaften des Atomhüllenaufbaus erklärt auch, in Verbindung mit der Form der Wellenfunktion ψ_N , die Bildung und Struktur von Molekülen.

Kapitel 5.

Die Interpretation(sprobleme) der Quantenmechanik

Aus den vorangehenden Abschnitten ist deutlich geworden, dass die *Physik der Quantenwelt prinzipiell von der klassische Physik verschieden* ist. Die Grundgleichungen (hier die Schrödinger-Gleichung, allgemeiner z. B. die Dirac-Gleichung) beschreiben keine direkt messbaren Größen, sondern die zeitliche Entwicklung einer Wellenfunktion $\psi_N(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,...,\mathbf{r}_n,t)$ derart, dass $|\psi_N|^2 d^3r_1 d^3r_2 ... d^3r_N$ die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Zustand eines physikalischen Systems darstellt. Es kann aber nicht eindeutig vorhergesagt werden, welchen Zustand ein physikalisches System zu einem zukünftigen Zeitpunkt haben wird.

Man kann die *Quantenmechanik als eine Beschreibung der Information über ein physikalisches System bzw. der Messungen an einem physikalischen System* verstehen – und nicht als eine Beschreibung des physikalischen Systems an sich. Das wirft eine *grundsätzliche Frage* auf:

Hat ein physikalisches System vor einer Messung (unabhängig von dieser) tatsächlich einen bestimmten Zustand oder hat der Messvorgang zu den gemessenen Zustandseigenschaften beigetragen?

Eine entsprechende Diskussion wurde alsbald nach der Formulierung der Theorie intensiv geführt und resultierte nach 10 Jahren (1935) zu noch heute diskutierten Gedankenexperimenten, die helfen, die Bedeutung der Quantenmechanik zu verstehen. So gibt es zu obiger Frage folgende zunächst prinzipiell mögliche Antworten:

- (a) Ein physikalisches System hat tatsächlich unabhängig von einer Messung den durch diese Messung gefundenen Zustand.
 - *≙ "Realistischer Standpunkt"*
- (b) Eine Messung versetzt ein physikalisches System in den mit dieser Messung bestimmten Zustand.
 - *≙ "Orthodoxer Standpunkt"*

- (c) Die Frage (und ihre Beantwortung) ist irrelevant, weil metaphysisch.
 - *≜ "Agnostischer Standpunkt"*

Die heute zumeist vertretene Interpretation ist die *Kopenhagener Deutung*^{1,2,3,4,5} (Вонк, HEISENBERG), die im Wesentlichen Antwort (b) entspricht: es macht keinen Sinn, nach dem Zustand eines physikalischen Systems zwischen zwei Messungen zu fragen. Gemäß dieser Kopenhagener Deutung ist die Quantenmechanik eine vollständige Beschreibung der mikroskopischen (und damit der gesamten) physikalischen Welt.

Ein gegensätzlicher Standpunkt (Antwort (a)!) wurde von EINSTEIN, PODOLSKY⁶ und ROSEN⁷ eingenommen, die behaupteten (und glaubten beweisen zu können), dass die Quantenmechanik *keine* vollständige Theorie sei und sie keine vollständige Beschreibung der physikalischen Welt erlaubt⁸. Sie konstruierten ein Gedankenexperiment für zwei Teilchen (und damit das heute so genannte *EPR*-Paradoxon), welches die Existenz eines physikalischen Zustands eines Teilchens unabhängig von einer Messung nahelegt, insbesondere die physikalische Realität von Ort *und* Impuls eines Teilchens unabhängig von einem Messprozess (siehe z. B. Rollnik, 2003).

Das EPR-Paradoxon kann aufgelöst werden (Quantenmechanik beschreibt ein Teilchensystem aus beiden EPR-Teilchen, wobei Gesamtimpuls und Abstand der Teilchen auch in der Quantenmechanik gleichzeitig scharf messbar sind), aber eine prinzipielle Fernwirkung kann nicht ausgeschlossen werden. Ausschließen kann man aber die Informationsübertragung mit Hilfe dieser Fernwirkung, so dass kein Widerspruch zur Relativitätstheorie vorliegt.

Bemerkung 5.0.1: Im Verlauf der Diskussion des EPR-Paradoxons entstand auch das heute mit "Schrödinger's Katze" bezeichnete Gedankenexperiment⁹ (siehe z. B. Rollnik, 2003; Leibfried et al.: *Schrödingers Katze in die Falle gelockt*. In: *Physikalische Blätter* **53** (1997), S. 1117-1119; H. Genz: *Das Paradoxon von Einstein, Podolsky und Rosen*. In: *Physik in unserer Zeit* **28** (1997), S. 251-258, DOI: 10.1002/piuz.19970280605.).

Ein wesentlicher, weil quantitativer, Fortschritt hinsichtlich der Beantwortung obiger Frage nach der "Realität" physikalischer Zustände außerhalb von Messprozessen wurde

¹ M. Born: *Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge*. In: *Zeitschrift für Physik A* **37** (1926), S. 863-867, DOI: 10.1007/BF01397184.

² M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan: *Zur Quantenmechanik. II.* In: *Zeitschrift für Physik A* **35** (1926), S. 557-615, DOI: 10.1007/BF01379806.

³ W. Heisenberg: Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik. In: Zeitschrift für Physik A **43** (1927), S. 172-198, DOI: 10.1007/BF01397280.

⁴ N. Bohr: *Quantum Mechanics and Physical Reality*. In: *Nature* **136** (1935), S. 65, DOI: 10.1038/136065a0.

⁵ N. Bohr: Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality be Considered Complete? In: Physical Review 48 (1935), S. 696-702, DOI: 10.1103/PhysRev.48.696.

⁶ Boris Podolski, 1896-1966, russ. Physiker

⁷ Nathan Rosen, 1909-1995, amerik.-israel. Physiker

⁸ A. Einstein, B. Podolsky, N. Rosen: Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete? In: Physical Review 47 (1935), S. 777-780, DOI: 10.1103/PhysRev.47.777.

⁹ E. Schrödinger: *Die gegenwärtige Situation der Quantenmechanik*. In: *Naturwissenschaften* **23** (1935), S. 807-812, DOI: 10.1007/BF01491987.

mit den *"Bell'schen Ungleichungen"*^{10,11} gemacht (siehe z. B. Rollnik, 2003). Diese gelten für den Fall, dass es in einem physikalischen System *"*verborgene Variablen" gibt, die z. B. einem Teilchen eine *"*Liste von Anweisungen" für sein zukünftiges Verhalten geben. Diese Ungleichungen sind *verschieden von denen, die aus der Quantenmechanik folgen,* so dass deren experimentelle Überprüfung eine Entscheidung über die Existenz verborgener Variablen bzw. die *"*Realität" von physikalischen Zuständen ohne Messprozess möglich macht.

Diese *Experimente* haben ergeben, dass die quantenmechanischen Ungleichungen erfüllt und die *Bell'schen Ungleichungen nicht erfüllt* sind – also dass keine verborgenen Variablen existieren und physikalische Zustände erst durch Messprozesse festgelegt werden.

Fazit:

Bis heute gibt es keinen Grund anzunehmen, dass die Quantenmechanik unvollständig ist, d. h. wir müssen davon ausgehen, dass wir nicht nur "nicht mehr von der physikalischen Welt erfahren können", sondern dass mehr, als die Quantenmechanik beschreibt, auch nicht existiert.

¹⁰ J. S. Bell: On the Einstein Podolsky Rosen Paradox. In: Physics **1** (1964), S. 195-200.

¹¹ J. S. Bell: On the Problem of Hidden Variables in Quantum Mechanics. In: Review of Modern Physics 38 (1966), S. 447-452, DOI: 10.1103/RevModPhys.38.447.

Teil II.

Statistik

Kapitel 6.

6.1. Pragmatische Motivation

Die Zahl N der ("elementaren") Teilchen in einem sogenannten *makroskopischen System* ist so groß, dass eine exakte Beschreibung der Bewegung jedes einzelnen Teilchens nicht praktikabel ist. Selbst für den Fall, dass man die Teilchenorte und -impulse zu einem gegebenen Zeitpunkt t_0 kennen würde, wäre es nicht möglich, alle zugehörigen (gekoppelten) N Bewegungsgleichungen zu lösen.

Bemerkung 6.1.1: Oft wird als Größenordnung für die Teilchenanzahl die *Avogadro-Zahl*¹ $N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$ angegeben. Diese wird auch als *Loschmidt'sche Zahl*² L_0 bezeichnet und ist gleich der Anzahl der Atome in 12 g reinem ¹²C. Die Gesamtmenge von L_0 Molekülen einer Stoffsorte nennt man 1 mol. Damit gilt beispielsweise mit ¹H und ¹⁶O:

l mol Wasser (H ₂ O)	\longleftrightarrow	18 g
1 mol Sauerstoff (O ₂)	\longleftrightarrow	32 g

Das sind offenkundig makroskopische Größenordnungen.

Darüberhinaus ist eine detaillierte Information über alle *N* Teilchen eines makroskopischen Systems zum Verständnis dessen Verhaltens nicht nur nicht erforderlich, sondern auch nicht erwünscht.

Bemerkung 6.1.2: Die Eigenschaften eines makroskopischen Systems hängen (meist) weniger von den Eigenschaften jedes einzelnen Teilchens, sondern vielmehr von den Eigenschaften der Gesamtheit dieser Teilchen ab.

¹ Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro, 1776-1856, ital. Physiker und Chemiker

² Johann Josef Loschmidt, 1821-1895, österr. Physiker und Chemiker

6.2. "Prinzipielle" Motivation

Die Anfangsbedingungen, Wechselwirkungen und Störungen eines makroskopischen Systems sind oft nicht beliebig genau zu bestimmen. Störungen können sich schnell und verschiedenartig ausbreiten, sodass die Entwicklung benachbarter Zustände unvorhersagbar ist (Chaos). Auch deshalb ist es nicht sinnvoll, das Verhalten aller *N* Teilchen vollständig beschreiben zu wollen.

6.3. Physikalische Motivation

Nachdem schon im 16. und 17. Jahrhundert die Vermutung geäußert wurde, dass "die Wärme in ihrem Wesen eine Form der Bewegung ist" (F. BACON³) und im 19. Jahrhundert bereits eine Theorie dazu formuliert wurde (J. J. WATERSTON⁴), begann mit R. CLAUSIUS⁵ Arbeit "Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen"⁶ (1857) die Entwicklung der sogenannten *"kinetischen (Gas-)Theorie*". Es festigte sich die Überzeugung, dass die bis dahin bekannten thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten ihre Erklärung in einer Anwendung der kinetischen Theorie auf makroskopische bzw. thermodynamische Systeme finden würden. Diese thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten sind heute als die *Hauptsätze der Thermodynamik* bekannt.

6.4. Hauptsätze der Thermodynamik

0. Hauptsatz

Die Temperatur ist eine (intensive) Zustandsgröße. Durch Temperaturgleichheit zwischen zwei (makroskopischen oder thermodynamischen) Systemen wird deren thermisches Gleichgewicht definiert, für welches das Gesetz der Transitivität gilt.

Die innere Energie eines (makroskopischen oder thermodynamischen) Systems ist eine (extensive) Zustandsgröße. Die Gesamtenergie eines abgeschlossenen (makroskopischen oder thermodynamischen) Systems ist konstant. Es gibt kein "perpetuum mobile" erster Art.

³ Francis Bacon, 1561-1626, en. Philosoph und Staatsmann

⁴ John James Waterston, 1811-1883, schott. Physiker

⁵ Rudolf Julius Emanuel Clausius, 1822-1888, dt. Physiker

⁶ R. Clausius: Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen. In: Annalen der Physik **176** (1857), S. 353-380, DOI: 10.1002/andp.18571760302.

-

2. Hauptsatz (CLAUSIUS (1865))

Die Entropie ist eine (extensive) Zustandsgröße. Die Entropie eines abgeschlossenen (makroskopischen oder thermodynamischen) Systems kann nur anwachsen oder gleichbleiben (d. h. nicht abnehmen). Es gibt kein "perpetuum mobile" zweiter Art.

3. Hauptsatz (≙ NERNST'sches Theorem (1906))

Die Entropie eines (makroskopischen oder thermodynamischen) Systems im Gleichgewicht strebt gegen Null, wenn sich die Temperatur dem absoluten Nullpunkt nähert.

Die Motivation der *Statistischen Mechanik* ist (u. a.) die Ableitung dieser Hauptsätze aus einer Kombination der klassischen Mechanik mit der (mathematischen) Statistik.

Bemerkung 6.4.1 [Perpetuum mobile]:

Man unterscheidet zwei Arten von Perpetua mobilia:

- **Perpetuum mobile erster Art** Ein *perpetuum mobile erster Art* ist eine Maschine, die nur Arbeit leistet, *ohne* dabei Energie in Form von innerer Energie oder Wärmemengen zu "verbrauchen".
- **Perpetuum mobile zweiter Art** Ein *perpetuum mobile zweiter Art* ist eine zyklisch arbeitende (thermodynamische) Maschine (d. h. ein Kreisprozess), welche Wärmeenergie *vollständig* in Arbeit umwandelt.

Bemerkung 6.4.2: Die französische Akademie beschloss bereits im Jahre 1775, keine Konstruktionsvorschläge für ein *Perpetuum mobile* mehr zur Prüfung anzunehmen.

Kapitel 7.

Kinetische Gastheorie

7.1. Verteilungsfunktionen und Momente

Idee:

Keine Beschreibung aller Teilchenorte und -geschwindigkeiten, sondern Beschreibung eines thermodynamischen Systems mit Hilfe sogenannter (Phasenraum-) Verteilungsfunktionen.

Definition 7.1.1

Sei *N* die Gesamtzahl der Teilchen eines (makroskopischen oder thermodynamischen) Systems. Dann gibt

$$N g(v) d^3 v$$
 (7.1.1)

die Zahl der Teilchen mit Geschwindigkeiten im Intervall [v, v + dv] an und

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \,\mathrm{d}^3 r \,\mathrm{d}^3 v = n(\mathbf{r})g(\mathbf{v}) \,\mathrm{d}^3 r \,\mathrm{d}^3 v \tag{7.1.2}$$

ist die Zahl der Teilchen im Volumen [r, r + dr] mit Geschwindigkeiten in [v, v + dv]. g(v) wird als *Geschwindigkeitsverteilung* bezeichnet, f(r,v) ist die *Phasenraumverteilung* und n(r) die *Teilchenzahldichte* am Ort r.

Die bekannteste Geschwindigkeitsverteilung ist sicher die Maxwell'sche, die Maxwell¹ 1860 herleitete². Bevor wir uns diesem Beispiel zuwenden, machen wir noch einige allgemeine Aussagen.

Aus der obigen Definition ergibt sich, dass

$$N \stackrel{!}{=} \iint f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \, \mathrm{d}^{3} \mathbf{r} \, \mathrm{d}^{3} \mathbf{v} = \underbrace{\int n(\mathbf{r}) \, \mathrm{d}^{3} \mathbf{r}}_{=N} \underbrace{\int g(\mathbf{v}) \, \mathrm{d}^{3} \mathbf{v}}_{\stackrel{!}{=1}}$$
(7.1.3)

¹ James Clerk Maxwell, 1831-1879, schott. Physiker

² J.C. Maxwell: Illustrations of the dynamical theory of gases. In: Philosophical Magazine **19** (1860), S. 19-32.

und somit

$$\int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \,\mathrm{d}^3 \mathbf{v} = n(\mathbf{r}). \tag{7.1.4}$$

Damit ist der Zusammenhang zwischen der mikroskopischen Beschreibung (Teilchenorte und -geschwindigkeiten r, v), mesoskopischer Beschreibung (Geschwindigkeits- und Phasenraumverteilung g, f) und makroskopischer Beschreibung (Zustandsgrößen: z. B. Teilchenzahldichte n, Geschwindigkeit u, Temperatur T, Druck p, ...) geklärt. Allgemein gelten die Definitionen sogenannter *"Momente" einer Verteilungsfunktion*, die als (gewichtete) Mittelwerte verstanden werden können:

$$n(\mathbf{r},t) = \int f(\mathbf{r},\mathbf{v},t) \,\mathrm{d}^3 v \qquad \qquad \hat{=} \text{Teilchenzahldichte (0. Moment) (7.1.5)}$$

$$u(\mathbf{r},t) = \frac{1}{n} \int v f(\mathbf{r},v,t) \,\mathrm{d}^3 v \qquad \qquad \hat{=} \begin{array}{l} \operatorname{Strömungs-} \\ \operatorname{geschwindigkeit} \end{array} (1. \operatorname{Moment}) (7.1.6)$$

$$T(\mathbf{r},t) = \frac{m}{3k} \frac{1}{n} \int (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 f(\mathbf{r},\mathbf{v},t) \,\mathrm{d}^3 v \qquad \hat{=} \text{ Temperatur} \\ \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{r},t) = m \int (\mathbf{v} - \mathbf{u}) \otimes (\mathbf{v} - \mathbf{u}) f(\mathbf{r},\mathbf{v},t) \,\mathrm{d}^3 v \qquad \hat{=} \text{ Drucktensor} \end{cases}$$

$$\left. \left\{ 2. \text{ Momente} \right\}$$

$$(7.1.7)$$

Die Hierarchie der verschiedenen Beschreibungsebenen spiegelt sich auch in verschiedenen Grundgleichungen wieder: Die Bewegung von Einzelteilchen ergibt sich z. B. aus den NEWTON'schen³ Bewegungsgleichungen, die Phasenraumverteilung genügt der BOLTZMANN-Gleichung und die makroskopischen Größen sind durch hydro- bzw. gasdynamische Gleichungen bestimmt.

Hinlänglich bekannt ist die Newton'sche Theorie. Die

BOLTZMANN-Gleichung
$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial f}{\partial t} + v \cdot \nabla_r f + \frac{F}{m} \cdot \nabla_v f = \left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_{\mathrm{Stöße}}$$
(7.1.8)

kann aus dem Liouville-Theorem⁴ der klassischen Mechanik hergeleitet werden⁵. Aus der Momentenbildung $\int v^{\alpha}(...) d^3v$ folgen die Grundgleichungen der Hydro-/Gasdynamik, was am Beispiel der Massenbilanz (\triangleq "Kontinuitätsgleichung") demonstriert sei.

³ Sir Isaac Newton, 1643-1727, en. Physiker, Mathematiker, Astronom, Alchemist und Philosoph

⁴ Joseph Liouville, 1809-1882, franz. Mathematiker

⁵ siehe auch Kapitel 6.7 im Skript "Theoretische Physik: Mechanik" von R. Schlickeiser

Beispiel 7.1.1 [Massenbilanz mittels Momentenbildung]:

Bildet man das 0. Moment von der BOLTZMANN-Gleichung, d. h. das Integral $\int \dots d^3 v$ über Gl. (7.1.8), so erhält man:

$$\underbrace{\int \frac{\partial f}{\partial t} d^{3}v}_{(I)} + \underbrace{\int v \cdot \nabla_{r} f d^{3}v}_{(II)} + \underbrace{\int \frac{F}{m} \cdot \nabla_{v} f d^{3}v}_{(III)} = \underbrace{\int \left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_{\text{Stöße}} d^{3}v}_{(IV)}$$

Betrachtung der einzelnen Terme liefert:

(I) Nach Gl. (7.1.4) gilt:

$$\int \frac{\partial f}{\partial t} d^3 v = \frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\int f d^3 v}_{=n} = \frac{\partial n}{\partial t}$$

(II) Unter Verwendung der Vektoridentität $\nabla \cdot (A\Phi) = \Phi(\nabla \cdot A) + (A \cdot \nabla)\Phi$ erhält man:

$$\int \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{\nabla}_{r} f \, \mathrm{d}^{3} \boldsymbol{v} \stackrel{\downarrow}{=} \int \left\{ \boldsymbol{\nabla}_{r} \cdot (\boldsymbol{v} f) - f \underbrace{(\boldsymbol{\nabla}_{r} \cdot \boldsymbol{v})}_{\operatorname{da} \boldsymbol{v}, r \, \mathrm{unabhängig}} \right\} \mathrm{d}^{3} \boldsymbol{v} \stackrel{\downarrow}{=} \boldsymbol{\nabla}_{r} \cdot \int \boldsymbol{v} f \, \mathrm{d}^{3} \boldsymbol{v} \stackrel{\downarrow}{=} \boldsymbol{\nabla}_{r} \cdot (n\boldsymbol{u})$$

(III) Für diesen Term folgt für geschwindigkeitsunabhängige Kräfte:

$$\int \frac{F}{m} \cdot \nabla_{v} f \, \mathrm{d}^{3} v \stackrel{\downarrow}{=} \frac{F}{m} \cdot \int \nabla_{v} f \, \mathrm{d}^{3} v \stackrel{\downarrow}{=} \frac{F_{i}}{m} \iiint \frac{\partial f}{\partial v_{i}} \, \mathrm{d} v_{i} \, \mathrm{d} v_{j} \, \mathrm{d} v_{k} = \frac{F_{i}}{m} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[f \right]_{-\infty}^{\infty} \, \mathrm{d} v_{j} \, \mathrm{d} v_{k} \stackrel{\downarrow}{=} 0$$

(IV) Dieser Term bezeichnet den Quellterm, und es wird definiert:

$$\int \left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_{\text{Stöße}} \mathrm{d}^3 v \eqqcolon Q(\mathbf{r}, t)$$

Damit ergibt sich insgesamt:



Bemerkung 7.1.2: Kontinuitätsgleichungen werden auch in der Elektrodynamik (Ladungserhaltung) und Quantenmechanik (Erhaltung der Wahrscheinlichkeitsdichte, siehe Gleichung (2.5.9)) verwendet.

Bemerkung 7.1.3: Im Falle Q = 0 wird die BOLTZMANN-Gleichung auch VLASOV-Gleichung⁶ genannt, die demnach für ein *stoßfreies Gas* gilt⁷.

⁶ Anatoly Alexandrovich Vlasov, 1908-1975, russ. Physiker

⁷ Siehe auch Kapitel 2.2.3 und 6. im Skript "Einführung in die Plasmaphysik" von A. von Keudell

7.2. Die Maxwell'sche (Geschwindigkeits-)Verteilung und das ideale Gas

Die Gleichgewichtsverteilung eines Gases ist die isotrope MAXWELLVerteilung

$$f_M(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = n(\mathbf{r}) \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{m}{2k_B T} (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2\right\},$$
(7.2.1)

die sich als Lösung der Boltzmann-/Vlasov-Gleichung ergibt. Mit den in Abschnitt 7.1 definierten Momenten erkennt man, dass:

$$U = \sum \text{kin. Teilchenenergien} = \frac{m}{2} \iint (v - u)^2 f_M(r, v) \, \mathrm{d}^3 v \, \mathrm{d}^3 r$$

$$\stackrel{N = \int n(r) \, \mathrm{d}^3 r}{=} N \frac{m}{2} \underbrace{\int (v - u)^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{m}{2k_B T}(v - u)^2\right\} \, \mathrm{d}^3 v}_{=\frac{3k_B T}{m}} = N \frac{m}{2} \frac{3k_B T}{m}$$

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \quad (\triangleq \text{ innere Energie des idealen Gases}) \quad (7.2.2)$$

und auch:

$$p = \frac{m}{3} \int (v - u)^2 f_M(r, v) \, \mathrm{d}^3 v = \frac{m}{3} n(r) \frac{3k_B T}{m} \stackrel{\downarrow}{=} \frac{N}{V} k_B T$$

$$\Leftrightarrow \quad pV = Nk_B T \quad (\hat{=} \text{ Zustandsgleichung des idealen Gases}) \tag{7.2.3}$$

Bemerkung 7.2.1: Die oben angegebene MAXWELLVerteilung beschreibt ein Teilchenensemble, welches die Driftgeschwindigkeit *u* innehat.



Abbildung 7.1: MAXWELLVerteilung

Im Falle u = 0 ist die MAXWELLVerteilung auf v = 0 zentriert.

Bemerkung 7.2.2: Auch in der kinetischen Gastheorie taucht der Wahrscheinlichkeitsbegriff auf, denn

$$\frac{1}{n}f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)\,\mathrm{d}^{3}v = g(\mathbf{r},\mathbf{v},t)\,\mathrm{d}^{3}v \tag{7.2.4}$$

ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Geschwindigkeit eines beliebig ausgewählten Teilchens im Intervall [v, v + dv] liegt. Die Geschwindigkeitsverteilung g(r, v, t) kann also als entsprechende Wahrscheinlichkeitsdichte interpretiert werden.

Zur Verbindung der skizzierten mesoskopischen Theorie und der klassischen Thermodynamik benötigen wir die Informationsentropie, die im nachfolgenden Abschnitt behandelt wird.

7.3. Die (Informations)Entropie

7.3.1. Allgemeine Betrachtung

Motivation: Maß für Information

Ausgangspunkt: Kodierung von Zeichen (z. B. Buchstaben) durch nicht-äquidistante Teilintervalle der Länge p_i des Einheitsintervalls [0,1]:

$$\sum_{i=1}^{n} p_i = 1 \Leftrightarrow \frac{0}{p_1} \xrightarrow{p_2} p_3 \xrightarrow{p_3} p_{n-1} \xrightarrow{p_{n-1}} p_n$$

Erfolgt die Kodierung von häufig gebrauchten Zeichen mit großen p_i entsprechend ihrer relativen Häufigkeit, erfordert die Übertragung weniger "bits" (bzw. "bytes").

Frage: Wieviele bits (*\epsilon* binary digits) werden zur Übermittlung eines Zeichens benötigt?

Idee: Sukzessive Halbierung des Einheitsintervalls in Teilintervalle der Länge 2^{-m} :

bits # bits I = [0,1] $I_{0} = \begin{bmatrix} 0, \frac{1}{2} \end{bmatrix}; \quad I_{1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}, 1 \end{bmatrix}$ 0,1 $I_{00} = \begin{bmatrix} 0, \frac{1}{4} \end{bmatrix}; \quad I_{01} = \begin{bmatrix} \frac{1}{4}, \frac{1}{2} \end{bmatrix}; \quad I_{10} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}, \frac{3}{4} \end{bmatrix}; \quad I_{11} = \begin{bmatrix} \frac{3}{4}, 1 \end{bmatrix}$ 00,01,10,11 1 2

usw.

- **Folgerung I:** Wenn $2^{-m} \le p_i \Rightarrow m \ge -\log_2 p_i$, so liegt ein Zeichen eindeutig fest und zu seiner Übermittlung werden $\sigma_i = -\log_2 p_i$ bits benötigt, wobei σ_i als *Informationsmaß* für ein Zeichen bezeichnet wird.
- **Folgerung II:** Der vollständige Informationsgehalt σ einer Nachricht, die aus N Zeichen besteht, erfordert also $\sigma = \sum_{i=1}^{N} \sigma_i$.

Häufig kann (oder soll) nicht der vollständige Informationsgehalt übermittelt werden und es ist sinnvoll den *mittleren Informationsgehalt* $\bar{\sigma}$ zu definieren^{8,9}:

Informationsentropie nach Shannon	
Für eine Nachricht aus N Zeichen mit relativer Häufigkeit p_i gilt:	
$\bar{\sigma} = \sum_{i=1}^{N} p_i \sigma_i = -\sum_{i=1}^{N} p_i \log_2(p_i).$	(7.3.1)

Bemerkung 7.3.1: Eine weitere Optimierung ergibt sich im Falle existierender Korrelationen (z. B. typische Buchstabenkombinationen), die in obigem $\bar{\sigma}$ nicht berücksichtigt sind.

7.3.2. Anwendung auf ein thermodynamisches System

Makroskopisches System

Ein makroskopisches System entspricht einem Vielteilchensystem mit sehr großer Zahl verschieden möglicher Mikrozustände, die mit (wenigen) gegebenen (makroskopischen) Zustandsgrößen (oder einer gegebenen Verteilungsfunktion) verträglich sind.

Hat der *i*-te Mikrozustand die Wahrscheinlichkeit p_i , dann ist die Informationsentropie

$$\bar{\sigma} = -\sum_{i} p_i \log_2(p_i) \tag{7.3.2}$$

die notwendige mittlere Zahl der Bits, um anzugeben, durch welchen der verschiedenen Mikrozustände ein bestimmter Makrozustand realisiert ist (siehe auch Abschnitt 9.1.1).

Zum Anschluss an die physikalische Entropie definiert man

$$S := k_B \ln(2)\bar{\sigma} = -k_B \sum_i p_i \ln(p_i).$$
(7.3.3)

Bemerkung 7.3.2: Wegen der großen Zahl (~ 10^{23}) der Mikrozustände ist die Multiplikation mit $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K praktisch. Der Übergang von \log_2 auf ln ist ebenfalls rein pragmatischer Natur.

⁸ Claude Elwood Shannon, 1916-2001, amerik. Mathematiker

⁹ C. Shannon: A Mathematical Theory of Communication. In: Bell System Technical Journal 27 (1948), S. 379-423 und S. 623-656, URL: http://cm.bell-labs.com/cm/ms/what/shannonday/shannon1948. pdf

7.3.3. Anwendung auf ein ideales Gas

Ideales Gas

Ein ideales Gas entspricht N wechselwirkungsfreien (\doteq unkorrelierten) Teilchen.

Sei $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ wieder eine *Verteilungsfunktion*, die angibt, wie viele Teilchen dN sich zur Zeit t bei \mathbf{r} im Volumen d³r mit einer Geschwindigkeit im Intervall [$\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}$] befinden, also

$$dN = f(r, v, t) d^3r d^3v, (7.3.4)$$

dann ist die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen in dessen (1-Teilchen) Phasenvolumen (" μ -Raum") zu finden

$$p_i \coloneqq \frac{\mathrm{d}N}{N} = \frac{1}{N} f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t) \,\mathrm{d}^3 r \,\mathrm{d}^3 v \tag{7.3.5}$$

und es gilt (p_i für ein Teilchen!)

$$S = -Nk_B \sum_{i} p_i \ln(p_i) \quad \rightsquigarrow \quad S = -k_B \iint f \ln(p_i) \,\mathrm{d}^3 r \,\mathrm{d}^3 v. \tag{7.3.6}$$

Problem: Wie ist $ln(p_i)$ zu berechnen?

Ansatz: $p_i \approx \frac{\Delta_{\mu}}{N} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \text{ mit } \Delta_{\mu} = d^3 r d^3 v \approx \text{const.} \doteq \text{typ. Phasenraumzellgröße}$

mit der



Bemerkung 7.3.3: BOLTZMANN verwendete ursprünglich (1872) den Buchstaben *"E"*, und die Notation *"H"* wurde erst in den 1890'ern eingeführt ($H \triangleq$ gr. *"*eta").

Bemerkung 7.3.4: Die BOLTZMANN'sche *H*-Funktion (oder das BOLTZMANN'sche Funktional) ist im Wesentlichen identisch mit der Entropie. Wegen des entgegengesetzten Vorzeichens gilt, dass ein physikalisches System versucht, die *H*-Funktion zu minimieren (und die Entropie damit zu maximieren).

- Frage: Wie lautet die Verteilungsfunktion eines idealen Gases?
- **Problem:** Für welches *f* ist *H* minimal?
- **Lösung:** Wir suchen ein Extremum von *H* unter den zusätzlichen Bedingungen, dass die Teilchenzahl

$$N = \iint f \,\mathrm{d}^3 r \,\mathrm{d}^3 v, \tag{7.3.9}$$

die innere Energie

$$U = \frac{3}{2}pV = \frac{3}{2}\frac{m}{3}\iint v^2 f \,\mathrm{d}^3 r \,\mathrm{d}^3 v = \frac{m}{2}\iint v^2 f \,\mathrm{d}^3 r \,\mathrm{d}^3 v \tag{7.3.10}$$

und das Volumen V konstant sind:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial N}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial t} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial V}{\partial t} = 0.$$
 (7.3.11)

Es handelt sich also um die Bestimmung von Extrema einer Funktion mit Nebenbedingungen, was über die Verwendung von *Lagrange-Multiplikatoren*¹⁰ durchgeführt werden kann:

$$\frac{\partial H}{\partial t} + \lambda_1 \frac{\partial N}{\partial t} + \lambda_2 \frac{\partial U}{\partial t} \stackrel{!}{=} 0.$$
 (7.3.12)

Die Nebenbedingung $\frac{\partial V}{\partial t} = 0$ ist durch die Integration über ein festes Volumen erfüllt. Damit folgt:

$$\iint \frac{\partial f}{\partial t} (\ln(f) + 1) d^3r d^3v + \lambda_1 \iint \frac{\partial f}{\partial t} d^3r d^3v + \lambda_2 \frac{m}{2} \iint v^2 \frac{\partial f}{\partial t} d^3r d^3v \stackrel{!}{=} 0$$

$$\stackrel[a=1+\lambda_1]\\[a=\frac{m}{2}\lambda_2]\\[a=\frac{m}{2$$

Das ist die schon bekannte Maxwellverteilung:

$$f_{M}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_{B}T}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{mv^{2}}{2k_{B}T}\right\}$$

$$\stackrel{\text{Vorsicht!}}{\stackrel{\downarrow}{=}} n(\mathbf{r}) \left(\frac{m}{2\pi k_{B}T}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{mv^{2}}{2k_{B}T}\right\}.$$
(7.3.14)

¹⁰ Joseph Louise Lagrange, 1736-1813, ital. Mathematiker und Astronom

Bemerkung 7.3.5: Die Gleichgewichtsverteilung des idealen Gases ist also die (zeitunabhängige) Maxwellverteilung (die Maxwell auf direktem Wege herleitete).

Wie ergibt sich nun die Entropie eines idealen Gases? Mit der Maxwell-Verteilung f_M erhält man für die Boltzmann'sche *H*-Funktion:

$$H = \iint \left\{ \ln\left(\frac{N}{V}\right) + \ln\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} - \frac{mv^2}{2k_B T} \right\} f_M \, \mathrm{d}^3 r \, \mathrm{d}^3 v$$

= $N \ln\left(\frac{N}{V}\right) + N \ln\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} - \frac{U}{k_B T} = N \left\{ \ln\left(\frac{N}{V}\right) + \ln\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} - \frac{3}{2} \right\}.$ (7.3.15)

Daraus folgt für die Entropie

$$S = -k_B H - k_B N \ln\left(\frac{\Delta_{\mu}}{N}\right)$$

$$= Nk_B \left\{ \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \ln\left(T^{3/2}\right) + \ln\left(\frac{2\pi k_B}{m}\right)^{3/2} + \frac{3}{2} - \ln\left(\frac{\Delta_{\mu}}{N}\right) \right\}$$

$$= Nk_B \left\{ \ln\left(\frac{1}{N}\frac{V}{V_0}\right) + \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} + s_0(T_0, V_0) \right\}$$
vgl. Abschnitt 8.7.2
$$\stackrel{\downarrow}{=} Nk_B \left\{ \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p}\right) \right\} + Nk_B s_0(T_0, p_0)$$
(7.3.16)

mit

$$s_0(T_0, V_0) = \ln\left(T_0^{3/2} V_0\right) + \ln\left(\frac{2\pi k_B}{m}\right)^{3/2} + \frac{3}{2} - \ln\left(\frac{\Delta_\mu}{N}\right).$$
(7.3.17)

Beobachtung: Damit $S \sim N$ gilt, muss $s_0 \neq s_0(N)$ erfüllt sein. Also ist eine *Korrektur* notwendig.

Überlegung: Die Vertauschung zweier Gasteilchen ist in der Informationsentropie mitgezählt, liefert aber keinen neuen Mikrozustand (≙ "Zeichenreihenfolge" beliebig). Also

$$S_{ideal} = -Nk_B \sum_{i} p_i \ln(p_i) \underbrace{-k_B \ln(N!)}_{\downarrow} \approx S - k_B N(\ln(N) - 1)$$

$$S_{ideal} = -Nk_B \left\{ \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \ln\left(T^{3/2}\right) + \ln\left(\frac{2\pi k_B}{m}\right)^{3/2} + \frac{5}{2} - \ln\left(\Delta_{\mu}\right) \right\}$$

$$A_{\mu} = \left(\frac{h}{m}\right)^3, \text{ siehe Exkurs Abs. 7.3.4} \qquad \lambda \coloneqq \frac{1}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \triangleq \text{ therm. DE BROGLIE Wellenlänge}$$

$$= Nk_B \left\{ \ln\left(\frac{V}{N}\left[\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right]^{3/2}\right) + \frac{5}{2} \right\}^{\downarrow} = Nk_B \left\{ \ln\left(\frac{V}{N\lambda^3}\right) + \frac{5}{2} \right\} \quad (7.3.18)$$

7.3.4. Exkurs: Volumen eines Zustands im μ -Raum

Dazu betrachtet man ein freies Teilchen mit der Wellenfunktion

$$\psi \sim \exp\left\{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}\right\} = \exp\left\{\frac{i}{\hbar}\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}\right\} = \prod_{j=1}^{3}\exp\left\{\frac{i}{\hbar}p_{j}x_{j}\right\}.$$
(7.3.19)

Befindet sich das Teilchen in einem würfelförmigen Volumen $V = L^3$ und fordert man *periodische Randbedingungen*

$$\exp\left\{\frac{i}{\hbar}p_j(x_j+L)\right\} \stackrel{!}{=} \exp\left\{\frac{i}{\hbar}p_jx_j\right\},\tag{7.3.20}$$

so folgt:

$$\exp\left\{\frac{i}{\hbar}p_{j}L\right\} \stackrel{!}{=} 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{p_{j}L}{\hbar} = 2\pi m_{j} \; ; \; m_{j} \in \mathbb{Z}_{0} \quad \Rightarrow \quad p_{j} = \frac{2\pi\hbar m_{j}}{L}. \tag{7.3.21}$$

Dann gilt für einen solchen Würfel mit $V = L^3$:

$$\Delta p = \frac{2\pi\hbar}{L} = \frac{h}{L}.\tag{7.3.22}$$

Also

$$(\Delta p)^{3}L^{3} = (\Delta p \Delta x)^{3} = h^{3}$$
 (7.3.23)

und somit

$$\Delta_{\mu} \approx d^{3}r d^{3}v \approx (\Delta x)^{3} (\Delta v)^{3} = \frac{(\Delta x \cdot \Delta p)^{3}}{m^{3}} = \left(\frac{h}{m}\right)^{3}.$$
 (7.3.24)

Bemerkung 7.3.6: Die obige Entropieformel [Gleichung (7.3.18)] ist noch immer nicht völlig korrekt, da sie nicht mit dem 3. Hauptsatz verträglich ist. Die notwendige Korrektur ist quantenmechanischer Natur (siehe Abschnitt 9.3.3).

Die bis hierher entwickelte *kinetische Theorie* wurde erst nach der phänomenoligsch untersuchten *Thermodynamik* formuliert. Daher bedient sie sich einiger im Rahmen letzterer definierten Größen und Begriffe wie z. B. "Zustandsgrößen", oder "thermodynamische Potentiale". Um diese in ihrer vollen Bedeutung zu erfassen ist es sinnvoll, die phänomenologische Thermodynamik zu behandeln, was im folgenden Kapitel geschieht.

Kapitel 8.

Thermodynamik

8.1. Zustandsgrößen

Unter *Zustandsgrößen* versteht man makroskopische Größen, die einen (makroskopischen oder thermodynamischen Gleichgewichts-)Zustand eines physikalischen Systems eindeutig festlegen (z. B. Druck *p*, Temperatur *T*, Dichte *Q*, (innere) Energie *U*, Volumen *V*, Entropie *S*). Man unterscheidet *extensive* bzw. *intensive Zustandsgrößen*, die sich bei der Zusammensetzung eines physikalischen Systems aus mehreren Teilchensystemen *additiv verhalten* (z. B. Volumen, Energie, Entropie) bzw. *nicht ändern* (z. B. Temperatur, Druck, Dichte). Auch (eindeutige) Funktionen der Zustandsgrößen sind wieder Zustandsgrößen und werden *Zustandsfunktionen* genannt.

Bemerkung 8.1.1: Die *Thermodynamik* beschreibt die Beziehungen von (makroskopischen) Zustandsgrößen untereinander; mit der *statistischen Mechanik* werden diese Beziehungen aus den (mikroskopischen) Eigenschaften und dem Verhalten der ($\gtrsim 10^{23}$) Einzelteilchen hergeleitet.

Bemerkung 8.1.2: Da überwiegend Gleichgewichtszustände oder eine Abfolge von solchen betrachtet werden, wäre oft die Bezeichnung *"Thermostatik"* statt Thermodynamik aussagekräftiger, was sich aber nicht durchgesetzt hat.

Bemerkung 8.1.3: Für die Festlegung eines Zustandes genügen in der Regel einige wenige Zustandsgrößen, die *Zustandsvariablen* genannt werden. Alle übrigen Zustandsgrößen lassen sich aus den Zustandsvariablen berechnen.

Wie die Bezeichnung schon andeutet, beschreiben Zustandsgrößen den Zustand eines physikalischen Systems und sollten daher unabhängig davon sein, wie – d. h. über welchen physikalischen Prozess – ein System in einen bestimmten Zustand versetzt wurde. Mathematisch genauer bedeutet dies, dass die Änderung dY einer Zustandsgröße Y nur von Anfangs- und Endzustand eines veränderlichen Systems abhängen soll und

nicht vom Prozess selbst, der die Änderung bewirkt. Das ist genau dann der Fall, wenn dY ein *totales/vollständiges/exaktes Differential* ist, d. h. es gilt:

$$dY = a_1 dx_1 + a_2 dx_2 + \dots + a_n dx_n = \sum_{i=1}^n a_i dx_i$$
mit $a_i = a_i(x_1, \dots, x_n), \quad a_i = \frac{\partial Y}{\partial x_i} \quad \text{und} \quad \frac{\partial a_i}{\partial x_j} = \frac{\partial a_j}{\partial x_i}.$
(8.1.1)

Dann ist $Y = f(x_1, ..., x_n)$ eine Zustandsgröße, für die beim Übergang von Zustand 1 in Zustand 2 gilt:

$$\int_{1}^{2} dY = Y_2 - Y_1. \tag{8.1.2}$$

Bemerkung 8.1.4: Im Folgenden sind vollständige Differentiale mit "d" und nicht-vollständige mit "*d*" bezeichnet.

Beispiel 8.1.1 [Aufpumpen eines Fahrradreifens]:

Betrachte zwei Alternativen: langsames und schnelles Aufpumpen

	Anfangszustand:langsames p_1 Endzustand: $p_2 > p_1$ schnelles				
Druck:	k: $\int_{1}^{2} dp = p_2 - p_1$				
	$\Rightarrow p$ ist Zustandsgröße				
	i.A. ↓				
Arbeit:	$\therefore \int_{1}^{2} dW = -\int_{1}^{2} p dV \neq W_{2} - W_{1} \text{ (wegabhängig!)}$				
$\hat{=} dW = p(V) dV$ i. A. kein vollständiges Differential					
	\Rightarrow W ist keine Zustandsgröße				

8.2. Temperatur und Entropie

Man nimmt an, dass schon im Mittelalter erkannt wurde, dass im Zusammenhang mit Wärme zwei verschiedene Größen unterschieden werden können, nämlich die Wärmeintensität und -qualität. Beispiele dafür sind die Kerzenflamme: hohe Wärmeintensität, kleine Wärmemenge; umgekehrt ist es für Metallstücke möglich. Ein Maß für die Wärmeintensität ist die Temperatur, die über Stoffeigenschaften bzw. -verhalten gemessen wird (Thermometer), wobei verschiedene Temperaturskalen definiert wurden (siehe Tabelle 8.1).

Ein Maß für die Wärmemenge ist die Energie, die z.B. über Wärmekraftmaschinen (z.B. Carnot'scher Kreisprozess, s.u.) gemessen werden kann. Ebenso wie die Arbeit W

	Fahrenheit ¹ (1714)	Celsius ² (1742)	Kelvin ³ (1851)
Schmelzpunkt von Eis	32	0	273,15
Siedepunkt von Wasser	212	100	373,15

Tabelle 8.1: Temperaturskalen

ist die Wärmemenge Q keine Zustandsgröße, d. h. dQ ist kein vollständiges Differential, was leicht am Beispiel des idealen Gases deutlich wird: Für die innere Energie U und die Zustandsgleichung eines idealen Gases gilt (siehe Abschnitt 8.5.1)

$$U = \frac{3}{2}Nk_BT \quad \text{und} \quad pV = Nk_BT \quad \Rightarrow \quad \frac{dU}{dU} = \frac{3}{2}Nk_B \, dT. \quad (8.2.1)$$

Mit dem 1. Hauptsatz (Energiesatz, siehe Abschnitt 8.4) gilt dann

$$dU = dQ + dW = dQ - p dV \implies dQ = Nk_B \left\{ \frac{3}{2} dT + \frac{T}{V} dV \right\}.$$
 (8.2.2)

Daher gilt

$$\frac{\partial}{\partial V}\frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial V}\left(Nk_B\frac{3}{2}\right) = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial Q}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial T}\left(Nk_B\frac{T}{V}\right) = \frac{Nk_B}{V} \neq 0, \quad (8.2.3)$$

also

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial V \partial T} \neq \frac{\partial^2 Q}{\partial T \partial V}.$$
(8.2.4)

Demnach ist dQ kein vollständiges Differential. Jedoch läßt sich mit Hilfe eines "integrierenden Faktors" aus dQ ein vollständiges Differential erzeugen:

$$dS \equiv \frac{dQ}{T} = Nk_B \left\{ \frac{3}{2} \frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} \right\} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}.$$
(8.2.5)

Die zu d*S* gehörende Zustandsgröße *S* ist die *Entropie* (vgl. Abschnitt 7.3) und ergibt sich durch Integration wie bereits in Gleichung (7.3.16) und (7.3.18) zu

$$S = Nk_B \left\{ \frac{3}{2} \ln(T) + \ln(V) \right\} + \text{const.}$$
 (8.2.6)

Am schon verwendeten Beispiel eines idealen Gases kann man einen wichtigen, für die Quantenmechanik nützlichen [siehe Gleichung (1.1.10)], Zusammenhang ablesen:

$$dS = \frac{3}{2} \frac{Nk_B}{T} dT + \frac{Nk_B}{V} dV \stackrel{\downarrow}{=} \frac{1}{T} dU + \frac{Nk_B}{V} dV \stackrel{!}{=} \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV.$$
(8.2.7)

² Anders Celsius, 1701-1744, schwed. Astronom, Mathematiker und Physiker

¹ Daniel Gabriel Fahrenheit, 1686-1736, dt. Physiker und Erfinder

³ William Thomson, 1. Baron Kelvin (meist als Lord Kelvin bezeichnet), 1824-1907, irischer Physiker

Offenbar gilt – die uns bereits aus der Quantenmechanik [siehe Gleichung (1.1.10)] bekannte – Gleichung

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}.\tag{8.2.8}$$

Bemerkung 8.2.1: Die Bezeichnung "Entropie" ist vermutlich angelehnt an das griechische "entropein" ≙ umkehren, umwenden. Weniger plausibel, aber auch vorgeschlagen, ist die Ableitung als Kunstwort aus "Energietransformation".

8.3. Zustandsänderungen: reversible und irreversible Prozesse

In einem abgeschlossenen System laufen so lange Prozesse ab, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Diese Prozesse können sich nicht selbst umkehren, sie sind *irreversibel*.

Beispiel 8.3.1:

Beispiele für irreversible Prozesse sind die Gasausdehnung oder die Reibungswärme eines Pendels.

Prozesse, die nur Gleichgewichtszustände durchlaufen, heißen *reversibel* und sind eine *Idealisierung*. Während reversiblen Prozessen zu jedem Zeitpunkt definierte Werte von Zustandsgrößen zugeordnet werden können, ist dies für irreversible Prozesse nicht möglich. Es gibt auch eine *statistische Definition* dieser Begriffe: Allgemein stellt man fest, dass Zwangsbedingungen (z. B. gegeben durch Gesamtenergie, Volumen oder eines äußeren Feldes) die Zahl Γ der zulässigen Systemzustände bestimmen (man denke z. B. an die QM-Potentiale!). Eine Verringerung der Zwangsbedingungen erhöht (i. A.) die Zahl Γ der zulässigen Zustände. Sei nun

 Γ_B = Zahl der zulässigen Zustände zu Beginn eines Prozesses Γ_E = Zahl der zulässigen Zustände am Ende eines Prozesses,

dann gilt:

 $\Gamma_B = \Gamma_E \iff$ Prozess ist reversibel $\Gamma_B \ll \Gamma_E \iff$ Prozess ist irreversibel

Thermodynamische Prozesse laufen nach allgemeinen und speziellen Gesetzmäßigkeiten ab, d. h. sie gehorchen den generell gültigen *Hauptsätzen* und führen zu Zuständen, die mit sogenannten *Zustandsgleichungen* verträglich sind.

8.4. Die Hauptsätze

... lassen sich nun nicht nur qualitativ (vgl. Abschnitt 6.4), sondern auch quantitativ formulieren.

0. Hauptsatz

Das Gleichgewicht thermodynamische	r Syst	eme ist durch	Temperaturg	gleichheit definiert:
$T_1 = T_2 = \ldots = T_n$	⇔	$\frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2}$	$=\ldots=rac{\partial S_n}{\partial U_n}.$	(8.4.1)

1. Hauptsatz:

Die Änderung der inneren Energie eines thermodynamischen Systems ist gegeben durch

$$dU = dQ + dW = dQ - p \, dV = T \, dS - p \, dV.$$
(8.4.2)

dU ist ein vollständiges Differential, d. h. es gilt ∮ dU = 0 für jeden Kreisprozess (unabhängig vom Weg), der einen Zustand in sich selbst überführt.

2. Hauptsatz:

Die Entropie eines thermodynamischen Systems ist durch

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} > \frac{dQ_{irr}}{T}$$
(8.4.3)

definiert. Für abgeschlossene Systeme im Gleichgewicht gilt

$$dS = 0 \quad \text{sowie} \quad S = S_{max} \tag{8.4.4}$$

und für irreversible Prozesse (während der das System zu einem neuen Gleichgewicht strebt), gilt dS > 0.

3. Hauptsatz:

Am absoluten Temperaturnullpunkt gilt S(T = 0) = 0. In diesem Fall folgt $\Gamma = 1$ wegen $S = k_B \ln(\Gamma)$, d. h. das System hat genau einen erlaubten Zustand.

8.5. Zustandsgleichungen

Während die Hauptsätze der Thermodynamik allgemein, d. h. unabhängig von einem speziellen physikalischen System gelten, gibt es (zunächst empirisch bestimmte) Beziehungen zwischen den Zustandsgrößen, die für spezielle physikalische Systeme gelten. Dafür seien folgende Beispiele aufgeführt:

8.5.1. Das ideale Gas

Beim idealen Gas wird von der Idealisierung ausgegangen, dass die Gasteilchen punktförmig sind und sich wechselwirkungsfrei gemäß der klassischen Mechanik behandeln lassen.

1. Beobachtung (Boyle⁴ 1664, MARIOTTE⁵ 1676):

$$T = \text{const.} \Rightarrow pV = p_0 V_0$$
 (8.5.1)

2. Beobachtung (Gay-Lussac⁶ 1802):

$$p = \text{const.} \quad \Rightarrow \quad \frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}$$
 (8.5.2)

Demnach gilt:



Elimination von \tilde{V} liefert:

$$p\frac{VT_0}{T} = p_0 V_0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \text{const.} =: Nk_B \tag{8.5.3}$$

und damit erhält man die

Zustandsgleichung des idealen Gases ("ideales Gasgesetz")		
$pV = Nk_BT$	(8.5.4a)	
$p = nk_BT$	(8.5.4b)	
mit der Teilchendichte $n = \lim_{\Delta V \to 0} \left(\frac{\Delta N}{\Delta V}\right)$.		

Bemerkung 8.5.1: Diese Gleichung kann verschiedenartig hergeleitet werden, z. B. auch mit der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung, die für ideale Gase, d. h. im Rahmen der kinetischen Gastheorie (vgl. Abschnitt 7.2), gilt.

⁴ Robert Boyle, 1627-1691, irischer Naturforscher

⁵ Edme Mariotte, 1620-1684, franz. Physiker

⁶ Joseph Louise Gay-Lussac, 1778-1850, franz. Chemiker und Physiker

-

Bemerkung 8.5.2: Das ideale Gas ist nur für reale Gase mit sehr niedriger Teilchenzahldichte, sogenannte *sehr dünne Gase*, eine gute Näherung.

Bemerkung 8.5.3: Häufig wird auch $N = N_m N_A$ mit der Zahl der Mole N_m verwendet. Dann gilt

$$Nk_BT = N_m N_A k_B T =: N_m RT \tag{8.5.5}$$

mit der *Gaskonstanten* $R = N_A k_B \simeq 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$.

Am Beispiel des idealen Gases seien einige wesentliche (weil oft verwendete) Zustandsänderungen (= Prozesse) veranschaulicht. Man unterscheidet:

isobarer Prozess:	p = const.	\Leftrightarrow	$\mathrm{d}p=0$
isothermer Prozess:	T = const.	\Leftrightarrow	dT = 0
adiabatischer Prozess:	Q = const.	\Leftrightarrow	d Q = 0
isochorer Prozess:	V = const.	\Leftrightarrow	dV = 0

Diese Bedingungen ergeben in Verbindung mit der Zustandsgleichung spezielle Gleichungen bzw. Kurven(-scharen):

Isobare:	$\frac{V}{T} = \text{const.}$	(Gay-Lussac)
Isotherme:	pV = const.	(Boyle-Mariotte)
Adiabate:	$pV^{\kappa} = \text{const.}; \kappa = \frac{c_p}{c_V}$	
Isochore:	$\frac{p}{T} = \text{const.}$	

Diese Gleichungen können formal mit der *Polytropengleichung für ideale Gase* zusammengefasst werden:

$$pV^{\gamma} = \text{const.} \quad \Leftrightarrow \quad p^{\frac{1}{\gamma}}V = \text{const.}$$
 (8.5.6)

Daraus ergeben sich die vier Spezialfälle mit

 $\begin{array}{rcl} \gamma = 0 & \triangleq & \text{Isobare} \\ \gamma = 1 & \triangleq & \text{Isotherme} \\ \gamma = \kappa = \frac{c_p}{c_V} & \triangleq & \text{Adiabate} \\ \gamma = \infty & \triangleq & \text{Isochore} \end{array}$

Bemerkung 8.5.4: Der Begriff der *"Polytrope"* wurde 1887 in Verallgemeinerung der Adiabatengleichung von ZEUNER⁷ eingeführt.

Bemerkung 8.5.5: Mit *c*_{*p*} und *c*_{*V*} wird die spezifisch Wärmekapazität bei konstantem Druck respektive konstantem Volumen bezeichnet.



Abbildung 8.1: *p*-*V*-Diagramm

Die verschiedenen Prozesse werden üblicherweise in einem *p-V-Diagramm*, das auch *Arbeitsdiagramm* genannt wird, veranschaulicht (siehe Abb. 8.1).

Bemerkung 8.5.6: Die Darstellung im linken Diagramm von Abb. 8.1 gilt nur für ideale Gase.

8.5.2. Das reale Gas

Beim realen Gas wird das endliche Volumen der Gasteilchen sowie die gegenseitige (attraktive) Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen berücksichtigt.

Feststellung: (VAN DER WAALS^{8,9} 1873)

- 1. Jedes Gasteilchen besitzt ein endliches Teilchenvolumen $V_T > 0$:
 - $\Rightarrow \lim_{T \to 0} V_{real} = NV_T \neq 0$

Ansatz: $V_{ideal} = V_{real} - NV_T$

2. Teilchen nahe dem Volumenrand ("Oberfläche") spüren eine nach innen gerichtete Kraft:

$$\Rightarrow p_{real} < p_{ideal}$$

Ansatz:
$$p_{real} = p_{ideal} - p_0; p_0 = \tilde{a} \left(\frac{N}{V}\right)^2; \tilde{a} = \text{const.}$$

⁷ Gustav Anton Zeuner, 1828-1907, dt. Ingenieur

⁸ Johannes Diderik van der Waals, 1837-1923, niederl. Physiker, Physik-Nobelpreis 1910

⁹ J. D. van der Waals: Over de Continuiteit van den Gas- en Vloeistoftoestand (Die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustands). Dissertation, Universität Leiden, 1873
Bemerkung 8.5.7: Die wechselseitige Anziehung der neutralen Gasteilchen ist elektrischer Natur (Dipolmomente!) und verkehrt sich bei sehr kleinen Abständen (Überlappung der Elektronenhüllen!) in eine starke Abstoßung.

Mit diesen van der Waals'schen Modifikationen gilt

$$p_{ideal}V_{ideal} = \left\{ p_{real} + \tilde{a} \left(\frac{N}{V}\right)^2 \right\} (V - NV_T) = Nk_B T, \tag{8.5.7}$$

woraus mit $a \coloneqq \tilde{a}N^2$ und $b \coloneqq NV_T$ folgt:

Zustandsgleichung eines realen Gases $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = Nk_BT$ (8.5.8)

Die Konstanten *a* und *b* hängen von der Natur der Gasteilchen ab, d. h. sie sind Materialkonstanten.



Abbildung 8.2: *p*-*V*-Diagramm des realen Gases (1)

Auch diese Zustandsgleichung lässt sich im *p*-*V*-Diagramm (siehe Abschnitt 8.2) veranschaulichen:

$$p = \frac{Nk_BT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$
 (8.5.9)

Man beobachtet den Verlauf, wie er in Abschnitt 8.3 dargestellt ist.



Abbildung 8.3: *p*-*V*-Diagramm des realen Gases (2)

Bemerkung 8.5.8: Neben der gezeigten Isothermen eines VAN-DER-WAALS Gases lässt sich wieder die Adiabatenschar bestimmen:

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{c_V}{Nk_B}} = \frac{V_0 - b}{V - b}.$$
(8.5.10)

Die Isobaren bzw. Isochoren sind (natürlich) auch hier achsenparallel.

8.5.3. Flüssige und feste Stoffe

Auch hier lassen sich Zustandsgleichungen nur näherungsweise (experimentell) bestimmen. Man verwendet u. a.

$$V = V_0 \{ 1 + \alpha (T - T_0) - \beta (p - p_0) \} \text{ mit } \alpha, \beta = \text{const.},$$
 (8.5.11)

wobei für flüssige (inkompressible) Stoffe $\alpha \neq 0$, $\beta = 0$ und für feste (kompressible) Stoffe $\alpha \neq 0$, $\beta \neq 0$ gilt. Die Materialkonstanten (\triangleq Stoffkonstanten)

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p=p_0} \quad \text{und} \quad \beta = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T=T_0}$$
(8.5.12)

heißen "Ausdehungskoeffizient" bzw. "Kompressibilität" und werden ebenfalls experimentell bestimmt. Im Falle eines elastischen Drahtes oder eines elastischen Stabes gilt hingegen

$$J = A(T) \{ L - L_0 \}$$
(8.5.13)

mit der Spannung J[N/m], einem temperaturabhängigen Koeffizienten A(T) und den Länge L bzw. L_0 des gedehnten bzw. spannungslosen Drahtes/Stabes.

8.6. Der Carnot'sche Kreisprozess

Der CARNOT'sche¹⁰ Kreisprozess ist ein (das?) grundlegende Beispiel für eine thermodynamische Maschine, die Wärme in Arbeit umwandelt. CARNOT (1824) versuchte einen Zusammenhang zwischen erzeugter Wärme und geleisteter Arbeit für die von WATT¹¹ (1769) konstruierte Dampfmaschine zu finden¹².

Grundüberlegung:

- ► Gas bewegt durch Druckkolben
- Dauerhafte Arbeitsverrichtung bedingt (aus praktischen Gründen) Rückführung des Kolbens und erneute Gasdruckerzeugung
 - [≙] periodischer Prozess [≙] *Kreisprozess*.

Der CARNOT'sche Kreisprozess besteht aus zwei isothermen und zwei adiabatischen Zustandsänderungen (Abb. 8.4), schematisch ist dies in Abb. 8.5 dargestellt.





Abbildung 8.4: *p*-*V*-Diagramm des CAR-Not'scher Kreisprozesses



¹⁰ Nicolas Léonard Sadi Carnot, 1796-1832, franz. Physiker

¹¹ James Watt, 1736-1819, schott. Erfinder

¹² S. Carnot: Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance. In: Annales scientifiques de l'École Normale Supérieure Sér. 2 1 (1872), S. 393-457

Bei Annahme eines idealen (Arbeits-)Gases folgt:

I: 1. Takt

- $\hat{=}$ isotherme Expansion
- $\hat{=}$ Zuführung einer Wärmemenge $Q_{12} > 0$

$$T_{12} = \text{const.} \Rightarrow U = U(T) = \text{const.}$$

$$\downarrow$$

$$\Rightarrow \quad dU_{12} = \quad dQ_{12} + \quad dW_{12} \stackrel{!}{=} 0$$

$$dW_{12} = \quad -p \quad dV$$

$$\boxed{p = \frac{Nk_B T_{12}}{V}}$$

$$\Rightarrow \quad W_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} p \quad dV \stackrel{!}{=} -Nk_B T_{12} \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} \quad dV = -Nk_B T_{12} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \stackrel{!}{=} -Q_{12}$$

II: 2. Takt

 $\hat{=}$ adiabatische Expansion

$$\hat{}$$
 Wärmeisolation: $dQ_{23} = 0$

III. 3. Takt

 $\hat{=}$ isotherme Kompression

= Abführung einer Wärmemenge Q_{34} < 0

IV: 4. Takt

- $\hat{=}$ adiabatische Kompression
- $\hat{=}$ Wärmeisolation: $dQ_{41} = 0$

$$\Rightarrow dU_{41} = dW_{41}$$

$$\Rightarrow W_{41} = -\int_{V_4}^{V_1} p \, dV = -\frac{1}{1-\kappa} \left(p_1 V_1 - p_4 V_4 \right)$$

Die gesamte geleistete Arbeit ist

$$W = W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41}$$

= $-Nk_BT_{12}\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - \frac{1}{1-\kappa}(p_3V_3 - p_2V_2) - Nk_BT_{34}\ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) - \frac{1}{1-\kappa}(p_1V_1 - p_4V_4)$
 $\stackrel{(*)}{\downarrow}$
= $-Nk_B\left\{T_{12}\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + T_{34}\ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)\right\} \stackrel{(*)}{=} -Nk_B(T_{12} - T_{34})\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) < 0$

wobei in der letzten Zeile die Beziehungen

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \\ p_3 V_3 = p_4 V_4$$
 (*) sowie
$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \\ p_3 V_3 = p_4 V_4$$
 +
$$p_2 V_2^{\kappa} = p_3 V_3^{\kappa} \\ p_4 V_4^{\kappa} = p_1 V_1^{\kappa}$$
 \Rightarrow $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$ (**)

ausgenutzt wurden und $T_{12} > T_{34}$ ist.

Es gilt weiter:

$$|W| = Q_{12} + Q_{34} = Q_{12} - |Q_{34}|$$

und somit folgt für den (thermischen) Wirkungsgrad¹³

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{|W|}{Q_{12}} = \frac{Q_{12} - |Q_{34}|}{Q_{12}} = 1 - \frac{|Q_{34}|}{Q_{12}} < 1, \tag{8.6.1}$$

d. h. es wird *nicht* die gesamte zugeführte Wärmemenge Q_{12} in Arbeit umgewandelt. Mit den obigen Ausdrücken für Q_{12} und Q_{34} folgt die *Carnot'sche Proportion*

$$\frac{Q_{12}}{T_{12}} = \frac{|Q_{34}|}{T_{34}} \quad \text{also} \quad \eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_{34}}{T_{12}}.$$
(8.6.2)

Demnach kann $\eta_{\text{Carnot}} = 1$, also die vollständige Umwandlung von Wärme in Arbeit, nur für $T_{34} \rightarrow 0$ oder $T_{12} \rightarrow \infty$ gelten. Dies ist beides praktisch nicht möglich.

Bemerkung 8.6.1: Eine direkte Folgerung aus dem 2. Hauptsatz ist, dass alle reversibel arbeitenden Wärmekraftmaschinen den Wirkungsgrad $\eta = \eta_{Carnot}$ haben und η_{Carnot} der maximal mögliche Wirkungsgrad ist.

Bemerkung 8.6.2: Durch Zerlegung in viele (infinitesimale) CARNOT-Prozesse folgt mit der CARNOT'schen-Proportion, dass für jeden reversiblen Kreisprozess $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ gilt. Das führte CLAUSIUS zur Definition der Entropie *S* mit $dS = \frac{dQ}{T}$.

8.7. Die thermodynamischen Potentiale

8.7.1. Konstante Teilchenzahl (dN = 0)

Mit dieser, d. h. dN = 0, im bisherigen Verlauf der Vorlesung (implizit) gemachten Annahme gilt gemäß des 2. Hauptsatzes

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V,\tag{8.7.1}$$

¹³ Der Wirkungsgrad ist allgemein definiert als das Verhältnis von Nutzleistung zur zugeführten Leistung.

d. h. die innere Energie eines Systems hängt von den Zustandsgrößen *T*, *S*, *p* und *V* ab.

Bemerkung 8.7.1: Es treten immer Kombinationen von intensiven (T, p) und den entsprechenden "konjugierten" extensiven (S, V) Zustandsgrößen auf.

Da U ein vollständiges Differential ist, muss gelten

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV, \qquad (8.7.2)$$

also per Vergleich

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V} \quad \text{sowie} \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S}, \tag{8.7.3}$$

wobei $\left(\frac{\partial \dots}{\partial \dots}\right)_X$ bedeutet, dass bei der partiellen Differentiation die Variable X als konstant betrachtet wird. Das heißt, dass sich bei Kenntnis von U(S,V) bereits alle weiteren Zustandsgrößen berechnen lassen. Je nach Prozess ist es günstiger, nicht *S* und *V* als unabhängige (Zustands-)Variablen zu betrachten, sondern die anderen möglichen Kombinationen:

(II)
$$S$$
 und p ; (III) T und V ; (IV) T und p

Dafür werden folgende Funktionen eingeführt, die als *thermodynamische Potentiale* bezeichnet werden:

(I)	"Innere Energie"	U(S,V)	mit	$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$
(II)	"Enthalpie"	H(S,p)	mit	$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$
(III)	"Freie Energie"	F(T,V)	mit	$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$
(IV)	"Freie Enthalpie"	G(T,p)	mit	$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$

Bemerkung 8.7.2: Die Bezeichnung "Potential" ist bewusst suggestiv: durch Ableitung des Potentials erhält man die gewünschten Größen.

Bemerkung 8.7.3: Es werden auch die Bezeichnungen

Η	^	Wärmefunktion
F	<u></u>	Helmholtzpotential
G	<u></u>	Gibbs' Potential

verwendet.

Die obigen Differentiale und die expliziten Ausdrücke für die thermodynamischen Potentiale erhält man wie folgt: Gesucht sei H(S,p), d. h. die unabhängige Variable V in

U(S,V) soll durch *p* ersetzt werden. Dazu geht man vom 1. Hauptsatz aus:

$$dU = dQ + dW \implies dQ = dU + p dV + V dp - V dp$$
$$= dU + d(pV) - V dp = d(U + pV) - V dp.$$

Mit der Definition

$$H := U + pV \qquad \Rightarrow \qquad dH = dQ + V dp = T dS + V dp \qquad (8.7.4)$$

erhält man also die oben bereits angegebene Beziehung. Entsprechend gilt:

$$dU = T dS - p dV = d(TS) - S dT - p dV$$

$$\Rightarrow \quad d(U - TS) =: dF = -S dT - p dV \quad ; \quad F := U - TS \quad (8.7.5)$$

und

$$dU = T dS - p dV = d(TS) - S dT - d(pV) + V dp$$

= d(TS - pV) - S dT + V dp
$$\Rightarrow d(U - TS + pV) = d(F + pV) =: dG = -S dT + V dp$$
(8.7.6)
Damit gilt: $G := U - TS + pV = F + pV = H - TS$ (8.7.7)

Aus diesen Beziehungen erkennt man folgende Zusammenhänge:

Η	<u></u>	Wärmemenge bei isobaren Prozessen
F	<u></u>	die in Arbeit umwandelbare ("freie") Energie bei isothermen Prozessen
G	^	die zu F analoge Größe in Bezug auf H

Die thermodynamischen Protentiale sind als Funktionen ihrer "natürlichen" Variablen U(S,V), H(S,p), F(T,V) und G(T,p) äquivalent. Die Formeln zur Berechnung der jeweils nicht als unabhängige Variable gegebenen thermodynamischen Größen (T, p bei U; T, V bei H etc.) aus den thermodynamischen Potentialen kann man wie folgt schematisieren:

Bemerkung 8.7.4: Der Zusammenhang der verschiedenen Potentiale lässt sich auch über Legendre-Transformationen beschreiben (vgl. theoretische Mechanik¹⁴). So ist z. B. die freie Energie *F* die Legendre-Transformierte der inneren Energie *U* bzgl. $S \rightarrow T$ und die Enthalpie *H* die Legendre-Transformierte der inneren Energie *U* bzgl. $V \rightarrow p$.

¹⁴ siehe z. B. Kapitel 5.1.1 im Skript "Theoretische Physik: Mechanik" von R. Schlickeiser

Bemerkung 8.7.5: Im thermischen Gleichgewicht wird jeweils das thermodynamische Potential extremal (meist minimal), dessen (natürliche) Variablen konstant gehalten werden (vgl. Greiner, Band 9).

8.7.2. Variable Teilchenzahl ($dN \neq 0$)

Eine weitere wesentliche extensive Zustandsgröße ist die Teilchenzahl. Es ist offenkundig, dass die innere Energie eines Systems durch Gewinn oder Verlust von Teilchen geändert wird. Allgemeiner gilt daher

$$dU = T \, dS - p \, dV + \mu \, dN. \tag{8.7.8}$$

Welche Bedeutung aber hat die damit ebenfalls zu definierende intensive Zustandsgröße μ ? Offenbar ist μ eine intensive Zustandsgröße, da *N* extensiv ist (vgl. Bemerkung 8.7.1). Anschaulich entspricht μ dem Widerstand eines Systems gegen Erhöhung der Teilchenzahl, so dass – wie erwartet – μ d*N* die entsprechende Arbeit beschreibt.

Gemäß der obigen Herleitungen der thermodynamischen Potentiale folgt für ein System mit k Teilchensorten:

$U = U(S,V,N_i)$	mit	$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^k \mu_i\mathrm{d}N_i$
$F = F(T, V, N_i)$	mit	$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^k \mu_i\mathrm{d}N_i$
$H = H(S,p,N_i)$	mit	$dH = T dS + V dp + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dN_i$
$G = G(T,p,N_i)$	mit	$dG = -S dT + V dp + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dN_i$

Es besteht ein *direkter Zusammenhang zwischen dem chemischen Potential* μ *und dem Gibbs'schen Potential*, den man wie folgt herleiten kann:

Bei "Ver- λ -fachung" der extensiven Zustandsgrößen eines Systems gilt

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_i) \stackrel{!}{=} \lambda U(S, V, N_i), \tag{8.7.9}$$

da die innere Energie *U* selbst extensive Zustandsgröße ist. Mit $\lambda = 1 + \epsilon$, $0 < \epsilon \ll 1$ folgt:

$$U((1+\epsilon)S_{*}(1+\epsilon)V_{*}(1+\epsilon)N_{i})) \stackrel{\downarrow}{\approx} U + \frac{\partial U}{\partial S}\epsilon S + \frac{\partial U}{\partial V}\epsilon V + \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial U}{\partial N_{i}}\epsilon N_{i}$$

$$\underbrace{\frac{\partial U}{\partial S} = T; \frac{\partial U}{\partial V} = -p; \frac{\partial U}{\partial N_{i}} = \mu_{i}}_{\downarrow} = U + \epsilon \left(TS - pV + \sum_{i=1}^{k} \mu_{i}N_{i}\right) \stackrel{!}{=} (1+\epsilon)U = U + \epsilon U$$

$$\Rightarrow U = TS - pV + \sum_{i=1}^{k} \mu_{i}N_{i} \quad \Rightarrow \quad G = U - TS + pV \quad \Rightarrow \quad G = \sum_{i=1}^{k} \mu_{i}N_{i} \quad (8.7.10)$$

$$(", \text{Euler-Gleichung"})$$

Das chemische Potential ist also der Beitrag eines einzelnen Teilchens zum Gibbs'schen¹⁵ Potential.

Vergleicht man das totale Differential der Euler-Gleichung¹⁶

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dN_i + S dT - V dp + \sum_{i=1}^{k} N_i d\mu_i$$
(8.7.11)

mit dem 1. Hauptsatz, so folgt direkt

$$S dT - V dp + \sum_{i=1}^{k} N_i d\mu_i = 0.$$
 (8.7.12)

Dies wird als (differentielle) GIBBS-DUHEM -*Relation*¹⁷ bezeichnet.

Beispiel 8.7.1 [Chemisches Potential eines (1-komp.) idealen Gases]: Mit der (differentiellen) Gibbs-Duhem-Relation gilt für k = 1:

$$\mathrm{d} \mu = -\frac{S}{N}\,\mathrm{d} T + \frac{V}{N}\,\mathrm{d} p.$$

Man benötigt also zunächst die Entropie S eines idealen Gases, um das chemische Potential μ zu bestimmen. Mit dem Ansatz (dN = 0)

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV \stackrel{\downarrow}{=} \frac{3}{2} \frac{Nk_B T}{Nk_B T}$$

folgt

$$S(T,p) = Nk_B \ln\left\{ \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right\} + S_0(T_0,p_0) \stackrel{\downarrow}{=} Nk_B \left[\ln\left\{ \left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p}\right) \right\} + s_0(T_0,p_0) \right]$$

Mit
$$pV = Nk_BT$$
 folgt daraus

$$d\mu = -\left[k_Bs_0 + k_B \ln\left\{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \frac{p_0}{p}\right\}\right] dT + \frac{k_BT}{p} dp.$$

$$p_0$$

ŧ

 T_0

Integration liefert:

¹⁵ Josiah Willard Gibbs, 1839-1903, amerik. Physiker

¹⁶ Leonhard Euler, 1707-1783, schweizer Mathematiker und Physiker

¹⁷ Pierre Maurice Marie Duhem, 1861-1916, franz. Physiker und Wissenschaftstheoretiker

 \Rightarrow

$$\mu(p,T) = \mu(p_0,T_0) - \underbrace{\int_{T_0}^T \left\{ k_B s_0 + \frac{5}{2} k_B \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \right\} \, \mathrm{d}T}_{\left[p=p_0\right]} + \underbrace{k_B T \int_{p_0}^p \frac{1}{p} \, \mathrm{d}p}_{\left[T=\mathrm{const.}\right]}$$

$$\mu(p,T) = \mu_0(p_0,T_0) - k_B T \ln\left\{ \left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2} \frac{p_0}{p} \right\} + \left(\frac{5}{2} - s_0\right) k_B (T - T_0)$$

Das entspricht anschaulich der Arbeit, die geleistet werden muss, um einem idealen Gas ein Teilchen hinzuzufügen.

Bemerkung 8.7.6: Das GIBBS'sche Potential wird verwendet, um Gleichgewichte in Folge ablaufender chemischer Reaktionen zu bestimmen. Letztere können allgemein als

$$0 \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{k} \nu_i A_i \tag{8.7.13}$$

geschrieben werden, wobei die v_i (i. d. R. ganzzahlige) stöchiometrische Koeffizienten (Verhältniszahlen) und die A_i chemische Komponenten (z. B. O₂, H₂O) sind. Es gilt nun

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dN_i}{\nu_i} = d\bar{N}$$
(8.7.14)

mit d \overline{N} als *Proportionalitätsfaktor*. Für den oft vorliegenden Fall eines konstanten Drucks (dp = 0) und konstanter Temperatur (dT = 0) folgt

$$dG = \sum_{i=1}^{k} \mu_i \, dN_i = \, d\bar{N} \sum_{i=1}^{k} \nu_i \mu_i.$$
(8.7.15)

Im Gleichgewicht muss also

$$\sum_{i=1}^{k} v_i \mu_i = 0 \tag{8.7.16}$$

gelten. Dieser Ausdruck ist durch die chemischen Potentiale bestimmt.

Kapitel 9.

Statistische Mechanik

9.1. Die Zustandssumme und die statistischen Gesamtheiten

9.1.1. Die Zustandssumme

Die in Abschnitt 7.3.2 eingeführten Begriffe "Mikrozustand" und "Makrozustand" lassen sich wie folgt veranschaulichen: Ein *Mikrozustand* eines physikalischen Systems aus *N* Teilchen ist durch die Angabe der Orts- und Impulskoordinaten $r_1, r_2, ..., r_N, p_1, p_2, ..., p_N$ aller Teilchen festgelegt (klassische Mechanik!). D.h. ein Mikrozustand ist ein Punkt im 6*N*-dimensionalen Phasenraum Γ . Ein *Makrozustand* ist die Gesamtheit aller Mikrozustände, die mit gegebenen (makroskopischen) Zustandsgrößen verträglich sind, d. h. ein Makrozustand ist ein Ensemble von Punkten im Phasenraum Γ .

Man unterscheidet für ein physikalisches System allgemein:



Mikro-Nebenbedingungen	^	Vorschrift exakter extensiver Zustandsgrößen
Makro-Nebenbedingungen	^	Vorschrift gemittelter extensiver Zustandsgrößen
	^	Vorschrift exakter intensiver Zustandsgrößen (s. u.)

Der Zustand eines physikalischen Systems ergibt sich aus der Forderung maximaler Entropie. Zur Berechnung dieses Zustands bestimmt man die p_i aller Mikrozustände so, dass für einen gegebenen – über Nebenbedingungen formulierten – Makrozustand $S = -k_B \sum_i p_i \ln(p_i)$ maximal wird. Zur Formulierung der Nebenbedingungen benutzt man, dass für eine Zustandsgröße *x* gilt:

$$\langle x \rangle \stackrel{!}{=} X \quad \Leftrightarrow \quad \sum_{i} p_{i} x_{i} = X \quad \Leftrightarrow \quad \sum_{i} p_{i} x_{i} - X = 0$$
 (9.1.1)

Also insgesamt:

$$S \stackrel{!}{=} S_{max} \quad \text{bei gegebenen Nebenbedingungen}$$

$$\Rightarrow 0 \stackrel{!}{=} \frac{\partial}{\partial p_i} \left[S - k_B \tilde{\alpha} \left\{ \sum_{K} p_K - 1 \right\} - k_B \beta_1 \left\{ \sum_{K} p_K x_{1,K} - X_1 \right\} - k_B \beta_2 \left\{ \sum_{K} p_K x_{2,K} - X_2 \right\} - \dots \right]$$

$$\underbrace{\text{Normierung}}_{\text{Normierung}} \xrightarrow{1. \text{Makro-NB}} \underbrace{2. \text{Makro-NB}}_{2. \text{Makro-NB}}$$

$$\stackrel{\frac{\partial S}{\partial p_i} = -k_B (\ln(p_i) + 1); \alpha := \tilde{\alpha} - 1$$

$$\Rightarrow 0 = \ln(p_i) + \alpha + \beta_1 x_{1,i} + \beta_2 x_{2,i} + \dots$$

$$\Rightarrow p_i = \exp\{-\alpha\} \exp\left\{-\sum_j \beta_j x_{j,i}\right\}$$

$$p_i := \frac{1}{Z} \exp\left\{-\sum_j \beta_j x_{j,i}\right\}$$
(9.1.2)

mit der Zustandssumme

$$Z \coloneqq \exp\left\{\alpha\right\} \stackrel{\sum_{i} p_{i} = 1}{=} \sum_{i} \exp\left\{-\beta_{1} x_{1,i} - \beta_{2} x_{2,i} - \ldots\right\} = \sum_{i} \exp\left\{-\sum_{j} \beta_{j} x_{j,i}\right\}.$$
(9.1.3)

Bemerkung 9.1.1: Die Bezeichnung Zustandssumme reflektiert die Summation über alle Mikrozustände.

Bemerkung 9.1.2: Die durch Makro-Nebenbedingungen per Mittellung definierten extensiven Zustandsgrößen sind in der Gleichgewichtsverteilung (maximale Entropie!) durch voneinander unabhängige Exponentialverteilungen der Mikrozustände repräsentiert.

Grundgerüst der statistischen Mechanik	
Die drei Gleichungen	
$Z = \sum_{i} \exp\left\{-\sum_{j} \beta_{j} x_{j,i}\right\}$	(9.1.4a)
$p_i = \frac{1}{Z} \exp\left\{-\sum_j \beta_j x_{j,i} ight\}$	(9.1.4b)
$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i$	
$\sum_{i} p_i = 1; \sum_{i} p_i x_{j,i} = X_j$	
$= k_B \sum_{i} p_i \left\{ \ln(Z) + \sum_{j} \beta_j x_{j,i} \right\}^{\downarrow} = k_B \ln(Z) + k_B \sum_{j} \beta_j X_j$	(9.1.4c)
hilden das Grundgerüst der statistischen Mechanik	

Der *Anschluss an die* (phänomenologische) *Thermodynamik* (siehe Kapitel 8) erfolgt so, dass zu gegebenen Mikro- und Makro-Nebenbedingungen, die die Zustandsvariablen festlegen, die Entropie bestimmt wird und aus ihr das zu diesen Zustandsvariablen gehörende thermodynamische Potential berechnet wird.

Bemerkung 9.1.3: Aus der letzten Beziehung für *S* folgt, dass die β_j intensive Zustandsgrößen sind, da *S* und die X_j extensive Zustandsgrößen sind.

9.1.2. Die statistischen Gesamtheiten

Oben wurden Mikro- und Makro-Nebenbedingungen unterschieden. Letztere sind als Mittelwerte verschiedener Mikrozustände definiert und man kann deshalb sagen, dass die *Gesamtheit von Mikrozuständen* eine Makro-Nebenbedingung erfüllt. Es gibt verschiedene solcher Gesamtheiten (≙ "Ensembles"), von denen drei häufig verwendet werden:

	Gesamtheit	Vorgabe von ex- tensiven ZGn	Vorgabevon(konjug.)in-tensivenZGn,vgl. 8.7.1	Zahl der Mikro-NB	Zahl der Makro-NB
Μ	mikrokanonisch	V, N, U	—	3	0
K	kanonisch	<i>V</i> , <i>N</i>	Т	2	1
G	großkanonisch	V	μ, Τ	1	2

(Bemerkung: mit $dV = 0 \Rightarrow dU = T dS$, also ist *T* auch zu *U* konjugiert)

Bemerkung 9.1.4: Eine *mikrokanonische Gesamtheit* beschreibt ein *abgeschlossenes*, eine *kanonische Gesamtheit* ein *energetisch offenes* und eine *großkanonische Gesamtheit* ein *offenes System*.

Für die in Gleichung (9.1.4) hergeleiteten (Grund-)Gleichungen der statistischen Mechanik folgt nun jeweils:

$$\begin{aligned} \mathbf{M:} \ \ \beta_j &= 0 \ \ \Rightarrow \ \ Z_M = \sum_i \exp \left\{ 0 \right\} = \sum_i 1 = W(V,N,U) \\ &\Rightarrow \ \ p_i = \frac{1}{Z_M} = \frac{1}{W} = \text{const.} \quad (\triangleq \text{Gleichverteilung}) \\ &\Rightarrow \ \ S_M = k_B \ln Z_M = k_B \ln W(V,N,U) \qquad \qquad ; \text{vgl. Abschnitt 1.1.1} \end{aligned}$$

Mit $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$ (vgl. Kapitel 8) folgt:

$$\frac{\partial S_M}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad ; \quad \frac{\partial S_M}{\partial V} = \frac{p}{T} \quad ; \quad \frac{\partial S_M}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \tag{9.1.5}$$

K: $\langle x_i \rangle = X \Leftrightarrow \langle E_i \rangle = U$

$$\Rightarrow \beta_{1} \neq 0 \quad \Rightarrow Z_{K} = \sum_{i} \exp \{-\beta x_{i}\} = \sum_{i} \exp \{-\beta E_{i}\}$$
$$\Rightarrow p_{i} = \frac{1}{Z_{K}} \exp \{-\beta E_{i}\}$$
$$\frac{\frac{\partial S_{K}}{\partial U} = k_{B}\beta^{\frac{S,0}{\pm}} \frac{1}{T} \Rightarrow \beta = \frac{1}{k_{B}T}}{\downarrow}$$
$$\Rightarrow S_{K} = k_{B} \ln Z_{K} + k_{B}\beta U \stackrel{\downarrow}{=} k_{B} \ln Z_{K} + \frac{U}{T} \qquad (*)$$

Damit gilt

$$TS_K = Tk_B \ln Z_K + U \implies F = U - TS = -k_B T \ln Z_K(V,N,T)$$

und wegen $dF = -S dT - p dV + \mu dN$ (vgl. Abschnitt 8.7):

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_K$$
(9.1.6a)

$$S_{K} = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = k_{B} \ln Z_{K} + \frac{k_{B}T}{Z_{K}} \frac{\partial Z_{K}}{\partial T} \stackrel{\downarrow}{=} k_{B} \ln Z_{K} - \frac{1}{TZ_{K}} \frac{\partial Z_{k}}{\partial \beta}$$
(9.1.6b)

Aus dem Vergleich von Gleichung (9.1.6b) mit (*) folgt

$$U = -\frac{1}{Z_K} \frac{\partial Z_K}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_K.$$
(9.1.6c)

$$\mathbf{G:} \ \langle x_{1,i} \rangle = X_1; \langle x_{2,i} \rangle = X_2 \Leftrightarrow \langle E_i \rangle = U; \langle N_i \rangle = N$$

$$\Rightarrow \beta_1 \neq 0, \beta_2 \neq 0 \quad \Rightarrow Z_G = \sum_i \exp\left\{-\beta_1 E_i - \beta_2 N_i\right\}$$

$$\Rightarrow p_i = \frac{1}{Z_G} \exp\left\{-\beta_1 E_i - \beta_2 N_i\right\}$$

$$\boxed{\beta_1 = \frac{1}{k_B T}; \frac{\partial S_G}{\partial N} = k_B \beta_2 \stackrel{\text{s.o.}}{=} -\frac{\mu}{T}}$$

$$\Rightarrow S_G = k_B \ln Z_G + k_B \beta_1 U + k_B \beta_2 N \stackrel{\text{s.o.}}{=} k_B \ln Z_G + \frac{U}{T} - \frac{\mu N}{T}}$$

Ähnlich wie oben folgt:

$$p = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_G \tag{9.1.7a}$$

$$U = -\frac{1}{Z_G} \frac{\partial Z_G}{\partial \beta_1} \Big|_{\beta_2 = -\beta_1 \mu = \text{const.}}$$
(9.1.7b)

$$N = -\frac{1}{Z_G} \frac{\partial Z_G}{\partial \beta_2} \Big|_{\beta_1}$$
(9.1.7c)

Bemerkung 9.1.5: Die drei Gesamtheiten *M*, *K* und *G* sind im ("thermodynamischen") Grenzfall großer Teilchenzahlen äquivalent, d. h. man muss meist nicht zwischen Z_M , Z_K , Z_G usw. unterscheiden.

Bemerkung 9.1.6: Wegen obiger Bemerkung, der recht strikten Vorgaben für *M* und der wegen des zusätzlichen Parameters β_2 "unhandlichen" Gesamtheit *G*, wird oft (wie der Name schon andeuten mag) die kanonische Gesamtheit verwendet.

9.1.3. Die Zustandssumme des klassischen idealen Gases

Die kontinuierliche Verallgemeinerung der (diskreten) kanonischen Zustandssumme (vgl. voranstehende Bemerkung) $Z_K = \sum_i \exp\left\{-\frac{E_i}{k_BT}\right\}$ lautet mit

$$\sum_{i} \rightsquigarrow \int \cdots \int \underbrace{\mathrm{d}^{3}r_{1} \cdots \mathrm{d}^{3}r_{n}}_{= \mathrm{d}^{3N}q} \underbrace{\mathrm{d}^{3}p_{1} \cdots \mathrm{d}^{3}p_{n}}_{= \mathrm{d}^{3N}p} \eqqcolon \iint \mathrm{d}^{3N}q \,\mathrm{d}^{3N}p$$
$$E_{i} \rightsquigarrow \sum_{s=1}^{3N} \frac{p_{s}^{2}}{2m}$$

und der Einteilung des Phasenraums Γ in Zellen der Größe h^{3N} (s. o.) sowie der Annahme nicht-unterscheidbarer Teilchen (Faktor $\frac{1}{N!}$)

$$Z_K = \frac{1}{h^{3N}N!} \iint \exp\left\{-\sum_{s=1}^{3N} \frac{p_s^2}{2mk_BT}\right\} d^{3N}q \, d^{3N}p = Z(T, V, N).$$
(9.1.8)

9.2. Phasenraumdichte und Dichtematrix

Für die letztlich notwendige quantenmechanische Behandlung der Statistischen Physik (vgl. Abschnitt 7.3.4) ist der Begriff der *"Dichtematrix"* (oder auch *"Dichteoperator"*) zentral. Die Motivation für deren Definition ergibt sich (nach dem Korrespondenzprinzip, vgl. Abschnitt 2.6) durch Vergleich mit der entsprechenden klassischen Beschreibung. Letztere stellt zunächst einen Zusammenhang zwischen den Wahrscheinlichkeiten p_i und der *Phasenraumdichte* (oder auch *"Ensembledichte"*) her. Um diesen einzusehen, betrachten wird im nächsten Abschnitt die Mikrodynamik im (klassischen) Phasenraum.

9.2.1. Mikrodynamik im (klassischen) Phasenraum

Ein durch (q(t),p(t)) definierter Mikrozustand bewegt sich im Phasenraum (q,p) entlang einer Trajektorie (eine solche Bahn im Phasenraum heißt *Ergode*), die durch die Hamilton'schen Gleichungen

$$\dot{q}(t) = \frac{\partial H}{\partial p}$$
; $\dot{p}(t) = -\frac{\partial H}{\partial q}$; $H \doteq$ Hamiltonfunktion (9.2.1)

definiert ist. Im Allgemeinen gibt es 3N Koordinatensätze (q,p), der übersichtlichen Notation zuliebe ist hier aber nur (q,p) verwendet.



Abbildung 9.1: Phasenraumtrajektorie

Wenn *x* eine Zustandsgröße ist, dann kann deren mittlerer Wert im Zeitintervall $[0,\tau]$ als

$$\bar{x}_{\tau} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} x(q(t), p(t)) \, \mathrm{d}t = \iint x(q, p) \bar{\varrho}_{\tau}(q, p) \, \mathrm{d}q \, \mathrm{d}p \tag{9.2.2}$$

mit

$$\bar{\varrho}_{\tau} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \delta(q - q(t)) \,\delta(p - p(t)) \,\mathrm{d}t \tag{9.2.3}$$

definiert werden, so dass $\bar{\varrho}_{\tau} dq dp$ als derjenige Bruchteil der Zeit τ interpretiert werden kann, während der die Trajektorie x(q(t),p(t)) im Volumen dq dp bei (q,p) verläuft.



Abbildung 9.2: Phasenraumtrajektorie und Ensemble

Um die Beschränkung auf Abschnitte einzelner Trajektorien aufzuheben, betrachtet man den Grenzfall $\tau \to \infty$, der die *mittlere Phasenraumdichte* $\bar{\varrho}(q,p)$ definiert

$$\bar{\varrho}(q,p) := \lim_{\tau \to \infty} \bar{\varrho}_{\tau} = \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \delta(q - q(t)) \delta(p - p(t)) \,\mathrm{d}t, \tag{9.2.4}$$

sodass gilt:

$$\bar{x} = \lim_{\tau \to \infty} \iint x(q,p) \bar{\varrho}(q,p) \, \mathrm{d}q \, \mathrm{d}p \tag{9.2.5}$$

 $\hat{=}$ Mittelwert der Zustandsgröße *x* im betrachteten Phasenraumvolumen.

Dabei entspricht $\bar{\varrho} \, dq \, dp$ der Wahrscheinlichkeit, dass x(q,p) in $dq \, dp$ bei (q,p) enthalten ist $(\Rightarrow \iint \bar{\varrho} \, dq \, dp = 1)$.

Bemerkung 9.2.1: Da Letzteres für alle Zeiten gelten soll, definiert man die *Phasenraum*oder *Ensembledichte* $\varrho(q,p,t)$ mit

$$\int \varrho(q,p,t) \, \mathrm{d}q \, \mathrm{d}p = 1 \quad \Rightarrow \quad \bar{x}(t) = \int x(q(t),p(t))\varrho(q,p,t) \, \mathrm{d}q \, \mathrm{d}p, \tag{9.2.6}$$

wobei $\rho(q,p,t) dq dp$ die Wahrscheinlichkeit ist, einen beliebig gewählten Mikrozustand zum Zeitpunkt *t* in dq dp bei (q,p) zu finden.

Den Übergang von τ zu $\tau \to \infty$ kann man wie in Abbildung 9.2 veranschaulichen.

In den beiden alternativen Mittelwertberechnungen steckt also ein *Grundpostulat der Statistischen Physik*: Das *Ensemblemittel ist gleich dem Zeitmittel*.

Bemerkung 9.2.2: Diesem Postulat liegt die BOLTZMANN'sche (1887) *Ergodenhypothese* zugrunde: "Die Ergode eines abgeschlossenen Systems mit E = const. verläuft durch jeden Punkt des Phasen(unter)raums, der mit H(q,p) = E definiert ist." Diese wurde später durch Ehrenfest (1911) als Quasi-Ergodenhypothese abgeschwächt formuliert: "Die Ergode eines abgeschlossenen Systems mit E = const. kommt (fast) jedem Punkt des Phasen(unter)raums mit H(q,p) = E beliebig nahe."

Zusammen mit den Ergebnissen aus Abschnitt 9.1 gilt also allgemein

$$p_i = \bar{\varrho}(q,p) = \frac{1}{Z} \exp\left\{-\sum_j \beta_j x_{j,i}\right\}.$$
(9.2.7)

Daraus folgt mit $Z = \iint \exp \left\{-\sum_{j} \beta_{j} x_{j,i}\right\} dq dp$ folgende Definition:

(mittlere) Phasenraumdichte einer allgemeinen Gesamtheit		
$\bar{\varrho}(q,p) = \frac{1}{Z} \exp\left\{-\sum_{j} \beta_{j} x_{j,i}\right\}.$	(9.2.8)	

Speziell für die oft benutzte kanonische Gesamtheit (s. o.) mit

$$p_i = \frac{1}{Z_K} \exp\left\{-\frac{E_i}{k_B T}\right\}$$
(9.2.9a)

$$Z_K = \sum_i \exp\left\{-\frac{E_i}{k_B T}\right\}$$
(9.2.9b)

gilt demnach

$$\Rightarrow \quad \bar{\varrho}_K \, \mathrm{d}q \, \mathrm{d}p = \frac{1}{Z} \exp\left\{-\frac{H(q,p)}{k_B T}\right\} \, \mathrm{d}q \, \mathrm{d}p \tag{9.2.9c}$$

$$Z = \iint \exp\left\{-\frac{H(q,p)}{k_B T}\right\} dq dp.$$
(9.2.9d)

Also:

Mittl.) Phasenraumdichte der kanonischen Gesamtheit			
$\bar{\varrho}_K(q,p) = \frac{1}{Z} \exp\left\{-\frac{H(q,p)}{k_B T}\right\}$	(9.2.10)		

Bemerkung 9.2.3: Es gelten also die Zuordnungen:

$$p_i \leftrightarrow \bar{\varrho}_K$$

$$i \leftrightarrow (q,p)$$

$$E_i \leftrightarrow H(q,p)$$

$$Z_K \leftrightarrow Z$$

Die hier gemachten Überlegungen kann man nun analog für die Mikrodynamik im Hilbert-Raum nachvollziehen.

9.2.2. Mikrodynamik im (quantenmechnischen) Hilbert-Raum

Formal gelten die Korrespondenzen:

klass. Phasenraumpunkt ($q(t)$, $p(t)$)	\leftrightarrow	Zustandsvektor $ s(t)\rangle$ im Hilbertraum (vgl. Abschnitt 2.8)	n
klass. Ensemblemittelwert	\leftrightarrow	quantenmechanischer Ensemblemittelwert	t
$\bar{x}(t) = \iint x(q(t), p(t))\varrho(p, q, t) \mathrm{d}q \mathrm{d}p$	\leftrightarrow	$\langle x \rangle(t) = \sum_{s} p(s) \langle s(t) \hat{x} s(t) \rangle$	

Dabei genügt der Zustandsvektor $|s(t)\rangle$ der Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial |s(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H}|s(t)\rangle$$
 mit \hat{H} = Hamilton-Operator. (9.2.11)

Aus dem Ausdruck für den quantenmechanischen Ensemblemittelwert lässt sich eine zur klassischen *Phasenraumdichte* analoge Größe definieren:

$$\langle x \rangle(t) = \sum_{s} p(s) \langle s(t) | \hat{x} | s(t) \rangle \stackrel{(*)}{=} \sum_{s} \sum_{s'} \langle s'(t) | s(t) \rangle p(s) \langle s(t) | \hat{x} | s'(t) \rangle$$

=:
$$\sum_{s'} \langle s'(t) | \hat{\varrho}(t) \hat{x} | s'(t) \rangle = \operatorname{Sp}(\hat{\varrho}(t) \hat{x})$$
(9.2.12)

Bei (*) wurde ausgenutzt, dass die Zustände $|s(t)\rangle$ eine vollständige Basis bilden, d. h.

$$\sum_{s} |s(t)\rangle\langle s(t)| = 1 \tag{9.2.13}$$

(die oft auch orthonormiert ist, d. h. $\langle s'(t)|s(t)\rangle = \delta_{ss'}$) und die nachfolgend definierte Dichte-Matrix verwendet.

Q

Dichte-Matrix

Die Dichte ist definiert über:

$$(t) := \sum_{s} |s(t)\rangle p(s)\langle s(t)|.$$
(9.2.14)

Für sie gilt:

$$\hat{\varrho}(t)|s(t)\rangle = p(s)|s(t)\rangle$$
 und $\operatorname{Sp}(\hat{\varrho}(t)) = 1.$ (9.2.15)

Aus der klassischen allgemeinen Gesamtheit

$$Z = \sum_{i} \exp\left\{-\sum_{j} \beta_{j} x_{j,i}\right\} \quad \rightsquigarrow \quad \iint \exp\left\{-\sum_{j} \beta_{j} x_{j}\right\} \, \mathrm{d}q \, \mathrm{d}p \tag{9.2.16a}$$

folgt

$$\bar{\varrho}(q,p) = \frac{1}{Z} \exp\left\{-\sum_{j} \beta_{j} x_{j,i}\right\} \quad ; \quad i \leftrightarrow (q,p). \tag{9.2.16b}$$

Analog (in Korrespondenz) gilt für die

quantenmechanische allgemeine Gesamtheit $Z = \sum_{s} \exp\left\{-\sum_{j} \beta_{j} \langle s | \hat{x}_{j} | s \rangle\right\}$ (9.2.17a) $\hat{\varrho} = \sum_{s} |s\rangle p(s) \langle s| \quad ; \quad p(s) = \frac{1}{Z} \exp\left\{-\sum_{j} \beta_{j} \langle s | \hat{x}_{j} | s \rangle\right\}$ (9.2.17b)

Falls – wie meist möglich – die $|s\rangle$ Eigenzustände zu den \hat{x}_j sind, d. h. falls $\hat{x}_j |s\rangle = x_j(s)|s\rangle$ ist, dann gilt die vereinfachte Form:

$$p(s) = \frac{1}{Z} \exp\left\{-\sum_{j} \beta_{j} x_{j}(s) \langle s|s \rangle\right\} = \frac{1}{Z} \exp\left\{-\sum_{j} \beta_{j} x_{j}(s)\right\}$$
(9.2.18a)
$$\hat{\varrho} = \sum_{s} p(s)|s\rangle \langle s| = \frac{1}{Z} \sum_{s} \exp\left\{-\sum_{j} \beta_{j} x_{j}(s)\right\} |s\rangle \langle s|$$
$$= \frac{1}{Z} \exp\left\{-\sum_{j} \beta_{j} \hat{x}_{j}\right\} \underbrace{\sum_{s} |s\rangle \langle s|}_{=1} = \frac{1}{Z} \exp\left\{-\sum_{j} \beta_{j} \hat{x}_{j}\right\}$$
(9.2.18b)

Speziell für die *großkanonische Gesamtheit*, welche gern in der Quantenstatistik benutzt wird (s. u.), gilt somit:

$$p(s) = \frac{1}{Z_G} \exp\{-\beta_1 E(s) - \beta_2 N(s)\}$$
(9.2.19a)

$$\hat{\varrho}_G = \frac{1}{Z_G} \exp\left\{-\beta_1 \hat{H} - \beta_2 \hat{N}\right\}$$
(9.2.19b)

$$Z_G = \sum_{s} \exp\{-\beta_1 E(s) - \beta_2 N(s)\}$$
(9.2.19c)

9.3. (Ideale) Quantengase

Bemerkung 9.3.1: Wie auch im klassischen Fall besteht ein "ideales" Quantengas aus nicht-wechselwirkenden Teilchen.

Im Zusammenhang mit der Entropie für ein ideales Gas wurden bereits quantenmechanische Überlegungen berücksichtigt, nämlich (vgl. Abschnitt 7.3.3):

- Die Einteilung ("Diskretisierung") des Phasenraums in Zellen der Größe h^{3N} infolge der HEISENBERG'schen Unschärferelation (siehe Abschnitt 2.9) und der diskreten Natur der (Quanten-)Zustände.
- 2. Die Ununterscheidbarkeit identischer Teilchen per Division mit dem Faktor N!.

Wie in Abschnitt 7.3.3 bereits bemerkt, ist die dort berechnete (halb-)klassische Entropie formal noch immer nicht korrekt, da sie nicht $\lim_{T\to 0} S(t) = 0$ (3. Hauptsatz!) erfüllt. Letztlich liegt dieser "Defekt" darin begründet, dass die Einführung des (GIBBS'schen Korrektur-)Faktors $\frac{1}{N!}$ zu vereinfachend ist: Ob eine Vertauschung identischer Teilchen zu einem anderen (Mikro-)Zustand führt oder nicht, hängt insbesondere auch von den "Besetzungszahlen" n_v quantenmechanischer Zustände v ab.

Die damit zu betrachtende *Quantenstatistik* kann im Rahmen dieser Vorlesung nicht umfassend behandelt werden. Um aber zumindest einen qualitativen Eindruck zu gewinnen, seien zunächst die Zustandssumme und Besetzungszahlen betrachtet.

9.3.1. Die Zustandssumme und Besetzungszahlen

Grundidee ist die Darstellung von Zustandsenergie E(s) und Teilchenzahl N(s) über

$$E(s) = \sum_{\nu} n_{\nu} \epsilon(\nu) \quad \text{und} \quad N(s) = \sum_{\nu} n_{\nu}, \tag{9.3.1}$$

wobei n_{ν} die Besetzungszahl des QM-Zustandes ν und $\epsilon(\nu)$ die zugehörige Energie ist. Dann schreibt sich die kanonische Zustandssumme $Z_K = \sum_i \exp{\{-\beta E_i\}}$ wie folgt:

$$Z_K = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \exp\left\{-\beta \sum_{\nu} n_{\nu} \epsilon(\nu)\right\}.$$
(9.3.2)

Wegen der Mikro-Nebenbedingung $N = \sum_{\nu} n_{\nu}$ sind die n_{ν} nicht unabhängig voneinander, was zur Folge hat, dass Z_K nicht als Produkt von Summen $\prod_{\nu} \sum_{n_{\nu}} \dots$ geschrieben werden kann. Dies erschwert die mathematische Behandlung und man geht zur großkanonischen Verteilung Z_G über, für die $N = \langle N_i \rangle = \langle \sum_{\nu} n_{\nu} \rangle$ nicht fest vorgegeben ist:

$$Z_{G} = \sum_{n_{1}} \sum_{n_{2}} \dots \exp\left\{-\beta_{1} \sum_{\nu} n_{\nu} \epsilon(\nu) - \beta_{2} \sum_{\nu} n_{\nu}\right\} = \sum_{n_{1}} \sum_{n_{2}} \dots \exp\left\{-\sum_{\nu} n_{\nu} \left[\beta_{1} \epsilon(\nu) + \beta_{2}\right]\right\}$$
$$\stackrel{\left[\beta_{2} = -\beta_{1} \mu\right]}{\stackrel{\downarrow}{=} \sum_{n_{1}} \sum_{n_{2}} \dots \exp\left\{-\beta_{1} \sum_{\nu} n_{\nu} \left[\epsilon(\nu) - \mu\right]\right\}\right\} = \sum_{n_{1}} \sum_{n_{2}} \dots \prod_{\nu} \exp\left\{-n_{\nu} \beta_{1} \left[\epsilon(\nu) - \mu\right]\right\}$$
$$\stackrel{\text{frei wählbar, da } n_{\nu}}{\stackrel{\downarrow}{=} \prod_{\nu} \sum_{n_{\nu}} \sum_{n_{\nu}} \exp\left\{-n_{\nu} \beta_{1} \left[\epsilon(\nu) - \mu\right]\right\} = \prod_{\nu} \sum_{n_{\nu}} \left(\exp\left\{-\beta_{1} \left[\epsilon(\nu) - \mu\right]\right\}\right)^{n_{\nu}}$$

Diese Darstellung ist ein geeigneter Ausgangspunkt für die Untersuchung von Quantengasen.

9.3.2. Bose-Einstein- und Fermi-Dirac-Statistik

Für *Bosonen* (vgl. Abschnitt 4.1) gilt kein PAULI-Prinzip, d. h. es können beliebig viele (ununterscheidbare) Teilchen in einem (durch Quantenzahlen charakterisierten) Zustand sein ($\Rightarrow n_{\nu} = 0, 1, 2, ...$). Damit erhält man

$$Z_G = \prod_{\nu} \sum_{n_{\nu}=0}^{\infty} \left(\exp\left\{ -\beta_1 \left[\epsilon(\nu) - \mu \right] \right\} \right)^{n_{\nu}} \stackrel{\downarrow}{=} \prod_{\nu} \left(1 - \exp\left\{ -\beta_1 \left[\epsilon(\nu) - \mu \right] \right\} \right)^{-1}.$$
(9.3.3)

Für *Fermionen* gilt das Pauli-Prinzip ($\Rightarrow n_v = 0,1$) und damit

$$Z_{G} = \prod_{\nu} \sum_{n_{\nu}=0}^{1} \left(\exp\left\{-\beta_{1} \left[\epsilon(\nu) - \mu\right]\right\} \right)^{n_{\nu}} = \prod_{\nu} \left(1 + \exp\left\{-\beta_{1} \left[\epsilon(\nu) - \mu\right]\right\}\right).$$
(9.3.4)

Oft werden die *mittleren Besetzungszahlen* $\langle n_{\nu} \rangle$ betrachtet, die aus

$$\langle n_{\nu} \rangle = -\frac{1}{\beta_1} \frac{1}{Z_G} \frac{\partial Z_G}{\partial \epsilon(\nu)} \Big|_{\beta_2} = -\frac{1}{\beta_1} \frac{\partial}{\partial \epsilon(\nu)} \ln Z_G \Big|_{\beta_2}$$
(9.3.5)

berechnet werden können. Für Bosonen folgt:

$$\langle n_{\nu} \rangle_{BE} = -\frac{1}{\beta_1} \frac{\partial}{\partial \epsilon(\nu)} \ln \prod_{\nu'} \left(1 - \exp\left\{-\beta_1 \left[\epsilon(\nu') - \mu\right]\right\} \right)^{-1}$$

$$= \frac{1}{\beta_1} \frac{\partial}{\partial \epsilon(\nu)} \sum_{\nu'} \ln \left(1 - \exp\left\{-\beta_1 \left[\epsilon(\nu') - \mu\right]\right\} \right)$$

$$= \frac{1}{\beta_1} \left(1 - \exp\left\{-\beta_1 \left[\epsilon(\nu) - \mu\right]\right\} \right)^{-1} \exp\left\{-\beta_1 \left[\epsilon(\nu) - \mu\right]\right\} \beta_1$$

$$= \frac{1}{\exp\left\{\beta_1 \left[\epsilon(\nu) - \mu\right]\right\} - 1}$$

$$(9.3.6)$$

Und analog für Fermionen:

$$\langle n_{\nu} \rangle_{FD} = -\frac{1}{\beta_1} \frac{\partial}{\partial \epsilon(\nu)} \ln \prod_{\nu'} \left(1 + \exp\left\{-\beta_1 \left[\epsilon(\nu') - \mu\right]\right\} \right)$$

$$= -\frac{1}{\beta_1} \frac{\partial}{\partial \epsilon(\nu)} \sum_{\nu'} \ln\left(1 + \exp\left\{-\beta_1 \left[\epsilon(\nu') - \mu\right]\right\} \right) = \frac{1}{\exp\left\{\beta_1 \left[\epsilon(\nu) - \mu\right]\right\} + 1}$$

$$(9.3.7)$$

Insgesamt gilt also:

MB	^	beliebig viele unterscheidbare Teilchen in einem Zustand;
BE	<u></u>	beliebig viele ununterscheidbare Teilchen in einem Zustand;
FD	^	maximal eines von ununterscheidbaren Teilchen in einem Zustand.

Man kann formal schreiben:

$$\langle n_{\nu} \rangle = \frac{1}{\exp \{\beta_1 [\epsilon(\nu) - \mu]\} - \eta} \quad ; \quad \eta = \begin{cases} +1 & ; \text{ BE} \\ 0 & ; \text{ MB} \\ -1 & ; \text{ FD} \end{cases}$$
(9.3.8)

1

Damit gilt stets (siehe Abbildung 9.3): $\langle n_{\nu} \rangle_{FD} \leq \langle n_{\nu} \rangle_{MB} \leq \langle n_{\nu} \rangle_{BE}$.



Abbildung 9.3: Vergleich der mittleren Besetzungszahlen der Statistiken Maxwell-Boltzmann, Bose-Einstein und Fermi-Dirac

9.3.3. Entropie der (idealen) Quantengase

Mit einigem Aufwand (siehe z. B. Schwabl, Kap. 4) kann man nun die Entropie der Quantengase berechnen. Ausgehend von der klassischen Beziehung (vgl. Abschnitt 9.1.1)

$$S = k_B \ln Z + k_B \sum_{j} \beta_j X_j = -k_B \sum_{i} p_i \left\{ \ln\left(\frac{1}{Z}\right) - \sum_{j} \beta_j x_{j,i} \right\}$$
$$= -k_B \sum_{i} p_i \ln\left[\frac{1}{Z} \exp\left\{-\sum_{j} \beta_j x_{j,i}\right\}\right] = -k_B \sum_{i} p_i \ln \varrho = -k_B \overline{\ln \varrho}$$
(9.3.9)

1

liest man die (korrespondierende) quantenmechanische Beziehung ab:

$$S = -k_B \langle \ln \hat{\varrho} \rangle = -k_B \operatorname{Sp}(\hat{\varrho} \ln \hat{\varrho}). \tag{9.3.10}$$

`

Die Auswertung dieser Formel für den Fall niedriger Temperaturen ergibt:

Bosonen-Gas:	$S_{BE}(T) \sim T^{3/2}$
Fermionen-Gas:	$S_{FD}(T) \sim T$

Also ergibt sich tatsächlich $S(T) \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0$ (vgl. Abschnitt 7.3.3 und die Einleitung zu Abschnitt 9.3).

Bemerkung 9.3.2: Es gibt Systeme (vgl. Schwabl, Anhang A), für die S(T = 0) = const. > 0 ist. In diesem Fall spricht man von *Restentropie*.

Bemerkung 9.3.3: Die zunehmende Besetzung des energetisch tiefsten Zustandes eines Bosonen-Systems unterhalb einer Grenztemperatur nennt man *Bose-Einstein-Konden-sation*¹.

9.3.4. Quantenstatistische Anwendung: das Photonengas

Zum Abschluss der Statistischen Mechanik sei eine konkrete Anwendung demonstriert, nämlich die Behandlung von Photonen als (bosonisches) Quantengas, was uns wieder an den Ausgangspunkt der gesamten Vorlesung zurückbringen wird.

Photonen haben einen ganzzahligen Spin 1. Sind also Bosonen und die (in Abschnitt 9.3.2 bestimmte) großkanonische Zustandssumme lautet

$$Z_G = \prod_{\nu} \left(1 - \exp\left\{ -\beta_1 \left[\epsilon(\nu) - \mu \right] \right\} \right)^{-1}.$$
 (9.3.11)

Um daraus Zustandsgrößen zu berechnen, ist es sinnvoll, zunächst $\ln Z_G$ zu berechnen (vgl. Abschnitt 9.1.2):

$$\ln Z_G = -\sum_{\nu} \ln \left(1 - \exp \left\{ -\beta_1 \left[\epsilon(\nu) - \mu \right] \right\} \right).$$
(9.3.12)

Beim Übergang von der Summation auf Integration mit

$$\sum_{\nu} (\ldots) \rightsquigarrow \frac{g}{h^3} \iint \ldots d^3 r \, d^3 p \quad \text{und} \quad \epsilon(\nu) = \epsilon(p), \tag{9.3.13}$$

wobei g die Spinentartung der Energieniveaus beschreibt, folgt

$$\ln Z_G = -\frac{g}{h^3} \iint \ln \left(1 - \exp\left\{-\beta_1 \left[\epsilon(\nu) - \mu\right]\right\}\right) \, \mathrm{d}^3 r \, \mathrm{d}^3 p. \tag{9.3.14}$$

Bei Integration über ein festes Volumen *V* und Verwendung von Kugelkoordinaten für die Impuls-Integration ($d^3p = 4\pi p^2 dp$) sowie *g* = 2 erhält man

$$\ln Z_G = -\frac{8\pi V}{h^3} \int_0^\infty \ln\left(1 - \exp\left\{-\beta_1 \left[\epsilon(\nu) - \mu\right]\right\}\right) p^2 \,\mathrm{d}p. \tag{9.3.15}$$

Daraus erhält man nun z. B. die *innere Energie des Photonengases* (mit $\beta_1 = \frac{1}{k_BT}$, vgl. Abschnitt 9.1.2):

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta_1} \ln Z_G \Big|_{\beta,\mu=\text{const.}} = \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 \frac{\partial}{\partial\beta_1} \ln\left(1 - \exp\left\{-\beta_1\left[\epsilon(p) - \mu\right]\right\}\right) dp \qquad (9.3.16)$$

¹ Satyendranath Bose, 1894-1974, indischer Physiker

Mit dem "Trick"

$$\frac{\partial}{\partial \beta_1} = \frac{\partial}{\partial (\epsilon \beta_1)} \frac{\partial (\epsilon \beta_1)}{\partial \beta_1} = \epsilon \frac{\partial}{\partial (\epsilon \beta_1)} \\ \frac{\partial}{\partial \epsilon} = \frac{\partial}{\partial (\epsilon \beta_1)} \frac{\partial (\epsilon \beta_1)}{\partial \epsilon} = \beta_1 \frac{\partial}{\partial (\epsilon \beta_1)} \\ \left\{ \frac{\partial}{\partial \beta_1} = \frac{\epsilon}{\beta_1} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \right\}$$
(9.3.17)

folgt

$$U = \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 \frac{\epsilon}{\beta_1} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \ln\left(1 - \exp\left\{-\beta_1\left[\epsilon(p) - \mu\right]\right\}\right) dp.$$
(9.3.18)

Mit dem Ansatz: $\epsilon(p) = ap^{\alpha}$, $\alpha > 0 \Rightarrow \frac{\partial \epsilon}{\partial p} = \frac{\alpha \epsilon}{p} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \epsilon} = \frac{p}{\alpha \epsilon} \frac{\partial}{\partial p}$ folgt für die innere Energie:

$$U = \frac{8\pi V}{h^3} \frac{1}{\alpha\beta_1} \int_0^\infty p^3 \frac{\partial}{\partial p} \ln \left(1 - \exp\left\{-\beta_1 \left[\epsilon(p) - \mu\right]\right\}\right) dp$$

$$\stackrel{(a > 0)}{\stackrel{\downarrow}{=} 0}$$

$$= \left[p^3 \ln(...)\right]_{p=0}^\infty = 0$$

$$= \left[p^3 \ln(...)\right]_{p=0}^\infty = 0$$

$$= \left[p^3 \ln(...)\right]_{p=0}^\infty = 0$$

$$-3 \int_0^\infty p^2 \ln \left(1 - \exp\left\{-\beta_1 \left[\epsilon(p) - \mu\right]\right\}\right) dp$$

$$= -\frac{3}{\alpha\beta_1} \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 \ln \left(1 - \exp\left\{-\beta_1 \left[\epsilon(p) - \mu\right]\right\}\right) dp$$

$$\stackrel{(s.o.)}{\stackrel{\downarrow}{=} \frac{3}{\alpha\beta_1}} \ln Z_G = \frac{3}{\alpha} k_B T \ln Z_G$$
(I)

Weiter gilt (vgl. Abschnitt 9.1.2: nicht nur für Photonengase mit $\mu = 0$, s. u.)

$$Tk_B \ln Z_G = -(U - TS - \mu N) = -(F - G) = +pV.$$
(II)

Aus (I) und (II) folgt nun

$$U = \frac{3}{\alpha} k_B T \ln Z_G = \frac{3}{\alpha} p V \tag{9.3.19}$$

und da für Photonen $\epsilon=pc~(\Rightarrow\alpha=1)$ gilt, folgt die

Zustandsgleichung des Ph	otonengases	
	U = 3pV	(9.3.20)

Neben dieser Zustandsgleichung ist auch die Frage nach der Energiedichte eines Photonengases interessant. Die Antwort ergibt sich wie folgt:

$$U \stackrel{\text{s.o.}}{=} \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 \frac{\partial}{\partial \beta_1} \ln\left(1 - \exp\left\{-\beta_1\left[\epsilon(p) - \mu\right]\right\}\right) dp$$
$$= \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 \frac{1}{1 - \exp\left\{-\beta_1\left[\epsilon(p) - \mu\right]\right\}} \exp\left\{-\beta_1\left[\epsilon(p) - \mu\right]\right\} \epsilon dp$$
$$= \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon(p)p^2}{\exp\left\{\beta_1\left[\epsilon(p) - \mu\right]\right\} - 1} dp$$
(9.3.21)

Für Photonen gilt $\epsilon = pc$ und $\mu = 0$, somit folgt

$$U = \frac{8\pi V}{h^3 c^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^3}{\exp\left\{\beta_1 \epsilon\right\} - 1} \, \mathrm{d}\epsilon \stackrel{\downarrow}{=} \frac{8\pi V h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{\exp\left\{\frac{h\nu}{k_B T}\right\} - 1} \, \mathrm{d}\nu \stackrel{!}{=} V \int_0^\infty \left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}\nu}\right) \mathrm{d}\nu. \tag{9.3.22}$$

Dabei bezeichnet d*u* die räumliche Energiedichte des Photonengases im Intervall [v, v+dv] (vgl. Abschnitt 1.1.1). Damit folgt das PLANCK'sche Strahlungsgesetz:



Damit haben wir das schon im ersten Abschnitt der Vorlesung (Abschnitt 1.1.1) völlig anders hergeleitete Strahlungsgesetz auch mit der Quantenstatistik gefunden und somit die Konsistenz dieser Teilbereiche der Theoretischen Physik gezeigt. Für weitere Anwendungen sei auf die weiterführenden Vorlesungen zur Statistischen Physik verwiesen.

Teil III.

Anhang

Anhang A.

Abschließender Überblick: Das Grundgerüst der Theoretischen Physik

⇒ Mathematische Beschreibung physikalischer Vorgänge zumeist mit Differentialgleichungen; allgemeiner: Vektor- bzw. Tensoranalysis.

A.1. Die Theoretische Physik im Studium



Idee: "Beobachtung" bzw. "Messung" basiert (oft) auf der "Feststellung von Veränderungen", daher: "*Beschreibung der Veränderungen*".

A.2. Mathematische Beschreibung



Plus: Lineare Algebra, Funktionentheorie, ...

A.3. Die Grundgleichungen

(klassische) Mechanik		(klassische) Elektrodynamik	
Newton:	$m\ddot{r}=F=\dot{p};p=mv;$	Maxwell:	$\nabla \cdot E = \frac{\varrho}{\epsilon_0}; \nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t};$
	m = const.		$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{B} = 0; \boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{j} + \mu_0 \boldsymbol{\epsilon}_0 \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial t}$
Lagrange:	$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L}{\partial q} = 0; L = T - V$	Lorentz:	$F = q \left(E + v \times B \right)$
Hamilton:	$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p}; \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q};$	Quantenmechanik	
	$H = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} \dot{q} - L$	Schrödinger:	$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi; \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V$
RelTheorie:	$\boldsymbol{F}=\dot{\boldsymbol{p}}; \dot{\boldsymbol{p}}=\gamma m\boldsymbol{v};$	Heisenberg:	$\left[\hat{x}_{i},\hat{p}_{j}\right] = -\frac{\hbar}{i}\delta_{ij}$
	$\gamma = \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-\frac{1}{2}};$	Planck:	$E = h\nu = \hbar\omega$
	$c \triangleq$ Naturkonstante	de Broglie:	$p = \hbar k$
Thermodynamik		Statistische Mechanik	
1. Hauptsatz:	$\mathrm{d}U = dQ + dW$		$Z = \sum_{i} \exp\left\{-\sum_{j} \beta_{j} x_{ji}\right\}$
2. Hauptsatz:	$\mathrm{d}S \geq \frac{\mathrm{d}Q}{T}$		$p_i = \frac{1}{Z} \exp\left\{-\sum_j \beta_j x_{ji}\right\}$
3. Hauptsatz:	$\lim_{T\to 0} S(t) = 0$		$S = k \ln Z + k \sum_{j} \beta_{j} X_{j}$
			$X_j = \sum_i p_i x_{ji}$
0. Hauptsatz:	$\frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \Leftrightarrow T_1 = T_2$		

Anhang B.

Mathematische Grundlagen

B.1. Operatoren und Skalarprodukt

Sei im Folgenden mit \mathbb{L}^2 der Raum der quadratintegrablen Funktionen bezeichnet, dann gelten folgende Definitionen.

Definition B.1.1 [Operator]

Sei $\psi(\mathbf{x}) \in \mathbb{L}^2$. Dann ist der Operator \hat{A} über die Vorschrift	
$\hat{A}\psi(\mathbf{x}) = \varphi(\mathbf{x}) \in \mathbb{L}^2$	(B.1.1)

definiert.

Definition B.1.2 [Linearer Operator]

Der Operator \hat{A} heißt *linear*, wenn mit $\hat{A}\psi_1 = \varphi_1$ und $\hat{A}\psi_2 = \varphi_2$ gilt:

$$\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \quad \text{mit } c_1, c_2 \in \mathbb{C}$$
 (B.1.2)

Definition B.1.3 [Skalarprodukt]

Seien $\varphi(\mathbf{x}), \psi(\mathbf{x}) \in \mathbb{L}^2$ zwei Wellenfunktionen. Das Skalarprodukt (φ, ψ) ist definiert über

$$\langle \varphi | \psi \rangle = (\varphi, \psi) \coloneqq \int \varphi^*(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) \, \mathrm{d}^3 \mathbf{x}$$
 (B.1.3)

und besitzt die folgenden Eigenschaften:

$$(\varphi,\psi)^* = (\psi,\varphi) \tag{B.1.4a}$$

$$(\varphi, c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1(\varphi, \psi_1) + c_2(\varphi, \psi_2)$$
(B.1.4b)

$$(c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2, \psi) = c_1^*(\varphi_1, \psi) + c_2^*(\varphi_2, \psi)$$
(B.1.4c)

$$(\varphi, \varphi) \ge 0$$
 und damit $(\varphi, \varphi) = 0 \Leftrightarrow \varphi \equiv 0$ (B.1.4d)

Für Operatoren im Skalarprodukt gilt:

$$(\varphi, \hat{A}\psi) = \int \varphi^*(\mathbf{x}) A\psi(\mathbf{x}) \,\mathrm{d}^3 \mathbf{x} \tag{B.1.5}$$

Definition B.1.4 [adjungierter Operator]

Sei $\varphi(\mathbf{x}), \psi(\mathbf{x}) \in \mathbb{L}^2$ und \hat{A} ein Operator. Dann heißt \hat{A}^{\dagger} der *zu* \hat{A} *adjungierte Operator* genau dann, wenn gilt

$$(\hat{A}^{\dagger}\varphi,\psi) = (\varphi,\hat{A}\psi) \quad \text{d. h.} \quad \int \left(\hat{A}^{\dagger}\varphi\right)^{*}\psi \,d^{3}x = \int \varphi^{*}\hat{A}\psi \,d^{3}x. \tag{B.1.6}$$

Definition B.1.5 [hermitescher Operator]

Ein Operator \hat{A} heißt *hermitesch*, wenn gilt

$$(\hat{A}\varphi,\psi) = (\varphi,\hat{A}\psi) \tag{B.1.7}$$

und man schreibt dann¹ auch $\hat{A}^{\dagger} = \hat{A}$.

Satz B.1.6

Für Operatoren gelten die folgenden Identitäten:

$$\left(\hat{A}\hat{B}\right)^{\dagger} = \hat{B}^{\dagger}\hat{A}^{\dagger} \tag{B.1.8a}$$

$$\left[\hat{A}\hat{B},\hat{C}\right] = \hat{A}\left[\hat{B},\hat{C}\right] + \left[\hat{A},\hat{C}\right]\hat{B}$$
(B.1.8b)

$$\begin{bmatrix} \hat{A}, \hat{B} \end{bmatrix}^{\dagger} = \begin{bmatrix} \hat{B}^{\dagger}, \hat{A}^{\dagger} \end{bmatrix}$$
(B.1.8c)

Satz B.1.7 [Schwarzsche Ungleichung]

Seien $\varphi(x), \psi(x) \in \mathbb{L}^2$ zwei Wellenfunktionen, dann gilt für das Skalarprodukt (φ, ψ) die *Schwarzsche Ungleichung*:

$$\left| (\varphi, \psi) \right|^2 \le (\varphi, \varphi)(\psi, \psi) \tag{B.1.9}$$

.

¹ In der Mathematik wird die Operatoridentität $\hat{A}^{\dagger} = \hat{A}$ nur unter strengeren Voraussetzungen verwendet und dann \hat{A} selbstadjungiert genannt.

Anhang C.

Periodensystem



Anhang D.

Verzeichnisse

Literatur

Für den Bereic	h Quantenmechanik			
Nolting, W.:	Grundkurs Theoretische Physik 5/1: Quantenmechanik – Grundlager			
Fließbach, T.:	Quantenmechanik: Lehrbuch zur Theoretischen Physik 3			
Greiner, W.:	Quantenmechanik			
Landau, L. D./Lif	schitz, E. M.: Lehrbuch der theoretischen Physik, Band 3: Quantenmechanik			
Rollnik, H.:	Quantentheorie, Band 1 Grundlagen, Wellenmechanik, Axiomatik			
Schwabl, F.:	Quantenmechanik – Eine Einführung			
Schlickeiser, R.:	<pre>Skript zur Vorlesung "Theoretische Physik III (Quantenmechanik)" (http://www.tp4.rub.de/skripte/index.php)</pre>			
► Für den Bereich Statistik				
Nolting, W.:	Grundkurs Theoretische Physik 4: Spezielle Relativitätstheorie, Thermodynamik			
Nolting, W.:	Grundkurs Theoretische Physik 6: Statistische Physik			
Fließbach, T.:	Statistische Physik: Lehrbuch zur Theoretischen Physik 4			
Greiner, W.:	Thermodynamik und Statistische Mechanik			

Landau, L. D./Lifschitz, E. M.: Lehrbuch der theoretischen Physik, Band 5: Statistische Physik

weitere Literatur

- Schlickeiser, R.: Skript zur Vorlesung "Theoretische Physik III (Quantenmechanik)" (http://www.tp4.rub.de/skripte.php)

Anmerkung zur Literatur in den Fußnoten

Die in den Fußnoten angegebene Original-Literatur kann, soweit von der Ruhr-Universität Bochum lizensiert, über das Portal der elektronischen Zeitschriftenbibliothek (EZB) bezogen werden. Die Internet-Adresse hierfür lautet

http://rzblx1.uni-regensburg.de/ezeit/fl.phtml?bibid=RUB0.

Für den Zugriff auf die Literatur ist ein Zugang über das Hochschulnetz notwendig, eine Beschreibung für den externen Zugriff ist unter

http://www.ub.ruhr-uni-bochum.de/DigiBib/Zugang_Extern.html

zu finden. Mittles der (häufig angegebenen) DOI-Nummern (Digital Object Identifier) kann man über einen DOI-Resolver (z. B. http://dx.doi.org/) direkt zur Online-Publikation des Artikels weitergeleitet werden.
Tabellenverzeichnis

3.1.	Hermite'sche Polynome bis $n = 4$	40
3.2.	Kugelflächenfunktionen	54
3.3.	Normierte Laguerre-Polynome für ein Elektron imCoulomb- Potential	57

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Planck'sches Strahlungsgesetz .	7
1.2.	Vergleich Planck'sches Strah-	
	lungsgesetz, Wien'sches Gesetz	
	und Rayleigh-Jeans-Gesetz	7
1.3.	Compton-Effekt	10
1.4.	Elektronenbahn als stehende	
	Welle	15
1.5.	Doppelspaltexperiment	15
1.6.	Einordnung der Quantenmechanik	16
2.1.	Dispersive Wellen	19
2.2.	Dispersionsrelation für Materie-	
	wellen	20
2.3.	Interferenz von EM-Wellen am	
	Doppelspalt	25
2.4.	Ebene Welle im Orts- und Impuls-	
	raum	35
3.1.	Potential des harmonischen Os-	
	zillators und Potentialnäherung.	39
3.2.	Veranschaulichung der Lösun-	
	gen ψ_n	41
3.3.	Kastenpotential	43
3.4.	Lösungen für das Kastenpotential	44
3.5.	Potentialwall und Durchtunne-	
	lungswahrscheinlichkeit	45
3.6.	Schematische Darstellung der	
	Wellenfunktion beim Tunnelef-	
	fekt	47
3.7.	Atomkernpotential	49
3.8.	Drehimpulskegel	53

3.4.	Normierte vollständige Eigen-	
	funktionen eines Elektrons	59
3.5.	Wasserstoffserien	63
3.6.	Korrekturen der Energieniveaus	64
3.7.	Übersicht Quantenzahlen	65
8.1.	Temperaturskalen	93

3.9. Die Radialfunktion $R_{n,l}(r)$ des	
Wasserstoffatoms	. 60
3.10. Radiale Aufenthaltswahrschein-	
lichkeit des Elektrons im Ab-	
stand von r bis $r + dr$ im Was-	
serstoffatom	. 61
3.11. Räumliche Aufenthaltswahr-	
scheinlichkeitsdichte $ \psi(x,z) ^2$ des	
Elektrons im Wasserstoffatom.	. 62
3.12. Wasserstoffserien	. 63
3.13. Wasserstoff-Energieniveaus mit	
Feinstruktur	. 65
7.1. Maxwellverteilung	. 84
8.1. <i>p-V-</i> Diagramm	. 98
8.2. p - V -Diagramm des realen Gases	
(1)	. 99
8.3. <i>p-V</i> -Diagramm des realen Gases	
(2)	. 100
8.4. <i>p-V</i> -Diagramm des CAR-	
NOT'scher Kreisprozesses	. 101
8.5. Schematischer Ablauf des CAR-	
NOT'schen Kreisprozesses	. 101
	111
9.1. Phasenraumtrajektorie	. 114
9.2. Phasenraumtrajektorie und En-	44-
semble	. 115
9.3. Vergleich der mittleren Be-	
setzungszahlen der Statisti-	
ken Maxwell-Boltzmann, Bose-	
Einstein und Fermi-Dirac	. 121