

# **Theoretische Physik III: Quantenmechanik I & Thermodynamik und Statistik I**

**Vorlesungsskript WS 2015/16**

Jochen Zahn

2. Februar 2016

# Inhaltsverzeichnis

<b>I. Quantenmechanik</b>	<b>5</b>
<b>1. Einführung</b>	<b>6</b>
1.1. Überblick . . . . .	6
1.2. Probleme der klassischen Physik . . . . .	6
1.2.1. Schwarzkörperstrahlung . . . . .	6
1.2.2. Der photoelektrische Effekt und die Compton-Streuung . . . . .	8
1.2.3. Das Rutherford'sche Atommodell . . . . .	9
1.2.4. Diskussion . . . . .	11
<b>2. Das Doppelspaltexperiment &amp; Grundlagen der Wellenmechanik</b>	<b>12</b>
2.1. Das Doppelspaltexperiment . . . . .	12
2.2. Komplexe Zahlen . . . . .	14
2.3. Materiewellen . . . . .	17
2.4. Etwas Wahrscheinlichkeitstheorie . . . . .	22
2.5. Die Unschärferelation . . . . .	25
2.6. Die Schrödingergleichung . . . . .	28
<b>3. Die eindimensionale Schrödingergleichung</b>	<b>32</b>
3.1. Das Teilchen im Kasten . . . . .	32
3.2. Allgemeines zur zeitunabhängigen Schrödingergleichung . . . . .	34
3.3. Potentialtopf: Streuung, Tunneleffekt & gebundene Zustände . . . . .	36
<b>4. Der mathematische Formalismus der Quantenmechanik</b>	<b>43</b>
4.1. Zustände und der Hilbertraum . . . . .	43
4.2. Observablen und Operatoren auf dem Hilbertraum . . . . .	47
4.2.1. Lineare Operatoren auf dem Hilbertraum . . . . .	49
4.2.2. Selbstadjungierte Operatoren . . . . .	52
4.2.3. Projektionsoperatoren und der Messprozess . . . . .	53
4.2.4. Vollständige Sätze kommutierender Observablen und reine Zustände . . . . .	57
4.2.5. Uneigentliche Eigenvektoren . . . . .	58
4.2.6. Unitäre Operatoren und die Zeitentwicklung . . . . .	61
4.3. Kommutatoren, Quantisierung und die Unschärferelation . . . . .	63
<b>5. Der harmonische Oszillator</b>	<b>67</b>
5.1. Der eindimensionale harmonische Oszillator . . . . .	67
5.2. Kohärente Zustände . . . . .	72

5.3. Der dreidimensionale harmonische Oszillator . . . . .	74
5.4. Anwendungen des harmonischen Oszillators . . . . .	75
<b>6. Drehimpuls und Spin</b>	<b>77</b>
6.1. Die Drehimpulsalgebra . . . . .	78
6.2. Spin und der Stern-Gerlach Versuch . . . . .	82
6.3. Kugelflächenfunktionen . . . . .	86
6.4. Zentralpotenziale . . . . .	88
<b>7. Das Wasserstoffatom</b>	<b>91</b>
<b>II. Thermodynamik &amp; Statistik</b>	<b>94</b>
<b>8. Einführung</b>	<b>95</b>
<b>9. Thermodynamik</b>	<b>96</b>
9.1. Grundlegende Konzepte . . . . .	96
9.2. Der erste Hauptsatz und Zustandsänderungen . . . . .	100
9.3. Der zweite Hauptsatz, der Carnot-Prozess und die absolute Temperatur .	104
9.4. Die Entropie . . . . .	107
9.5. Thermodynamische Potenziale und die freie Energie . . . . .	108
<b>10. Statistische Physik</b>	<b>112</b>
10.1. Grundlegende Konzepte . . . . .	112
10.2. Das mikrokanonische Ensemble . . . . .	119
10.3. Das kanonische Ensemble . . . . .	123

# Vorwort

Ein Vorlesungsskript ist kein Ersatz für ein Lehrbuch (und erst Recht nicht für den Besuch der Vorlesung!). Für den Teil zur Quantenmechanik sei zum Beispiel auf [Gasiorowicz, Leisi, Nolting1, Nolting2] verwiesen. Für den zweiten Teil der Vorlesung bieten sich [Becker] (zur Thermodynamik) und [Kittel & Krömer] zur Statistischen Physik an. Außerdem gibt es ein sehr schönes Vorlesungsskript von Klaus Fredenhagen, an dem ich mich teilweise orientiere.

Über den Text verstreut finden sich immer wieder Übungsaufgaben. Diese werden typischer Weise entweder in der Vorlesung oder im Tutorium vorgerechnet oder als Hausaufgabe gestellt (und dann in der Übungsgruppe besprochen). Gelegentlich finden sich auch Links zu Wikipedia oder anderen Online-Quellen.

Sicherlich enthält dieses Skript noch zahlreiche Fehler. Für entsprechende Hinweise bin ich dankbar!

**Teil I.**

**Quantenmechanik**

# 1. Einführung

## 1.1. Überblick

Die Quantenmechanik ist unverzichtbar für ein Verständnis der Struktur der Materie. Zum Beispiel erklärt sie die Stabilität von Atomkernen, die Struktur chemischer Bindungen oder die Eigenschaften von Festkörpern. Manche Ihrer Vorhersagen wurden mit fabelhafter Präzision experimentell bestätigt (siehe [Wikipedia](#)). Auch für Anwendungen ist die Theorie unverzichtbar: Ohne die Quantenmechanik als theoretisches Fundament wäre die Entwicklung der Mikroelektronik nicht möglich gewesen.

Trotz dieser Erfolge wird manchmal der Eindruck vermittelt, die Quantenmechanik sei irgendwie mysteriös oder schwammig. Das basiert wohl zum einen darauf, dass viele der Aussagen der Theorie der Alltagserfahrung widersprechen und zum anderen auf ihrem probabilistischen Charakter. Letzteres bedeutet, dass für das Eintreffen von Ereignissen im allgemeinen nur Wahrscheinlichkeiten angegeben werden. Allerdings sind nicht alle Aussagen der Quantenmechanik probabilistisch. Zum Beispiel sagt die Theorie die Energieniveaus des Wasserstoffatoms vorher. Für die Fragestellung, wie lange ein Elektron in einem angeregten Zustand bleibt, bevor es sich durch Abstrahlung eines Photons abregt, können aber nur Wahrscheinlichkeiten angegeben werden.

Ziel der Vorlesung ist es, die quantenmechanische Beschreibung von einfachen Systemen, wie dem harmonischen Oszillator, Potenzialtöpfen und dem Wasserstoffatom zu verstehen.

## 1.2. Probleme der klassischen Physik

Wir besprechen einige Phänomene, die im Rahmen der klassischen Physik, d.h. mit Hilfe von Newtonscher Mechanik, Thermodynamik, Elektrodynamik und Relativitätstheorie, nicht verstanden werden konnten, und die zur Entwicklung der Quantenmechanik geführt haben.

### 1.2.1. Schwarzkörperstrahlung

Nach dem *Rayleigh-Jeans-Gesetz* erwartet man für die spektrale Energiedichte  $u$  des elektromagnetischen Feldes in einem Hohlraum, im thermischen Gleichgewicht bei Temperatur  $T$  mit den Wänden, das Verhalten

$$u(\nu) = \frac{8\pi kT}{c^3} \nu^2. \quad (1.1)$$

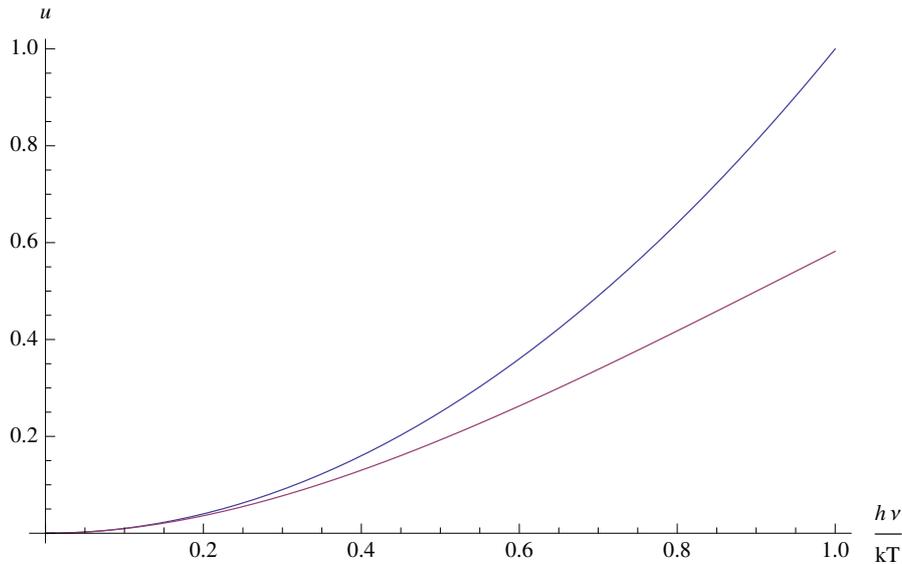


Abbildung 1.1.: Vergleich von  $u_{\text{RJ}}$  (in blau) und  $u_{\text{P}}$  (in violett) für kleine  $\nu$ .

Hier ist  $u(\nu)d\nu V$  die Energie im Volumen  $V$ , die im Frequenzbereich  $[\nu, \nu + d\nu]$  enthalten ist. Ausserdem ist  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $k$  die Boltzmann-Konstante. Die gesamte Energie würde sich nun durch Integration über  $\nu$  ergeben. Allerdings divergiert das Integral:

$$\int_0^{\infty} u(\nu)d\nu = \frac{8\pi kT}{c^3} \int_0^{\infty} \nu^2 d\nu = \infty. \quad (1.2)$$

Dies wurde bekannt als die *Ultraviolett-Katastrophe*.

Experimentell wurde auch nicht (1.1) gefunden, sondern eine Kurve, die Planck 1900 durch folgende Formel beschreiben konnte:

$$u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}. \quad (1.3)$$

Hier ist

$$h \simeq 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s} \quad (1.4)$$

das *Planck'sche Wirkungsquantum*. Für niedrige Frequenzen stimmen die Ausdrücke (1.1) und (1.3) gut überein, siehe Abbilung 1.1.

**Aufgabe 1.1.** Zeige die Übereinstimmung von (1.1) und (1.3) für kleine  $\nu$  (im Vergleich zu  $kT/h$ ) durch Taylor-Entwicklung von (1.3) bis zur ersten nicht-trivialen Ordnung.

Die Herleitung von (1.3) basiert auf der, im Rahmen der klassischen Physik nicht begründbaren Annahme, dass der Energieaustausch mit der Wand immer in ganzzahligen Vielfachen von  $E_{\text{min}} = h\nu$  stattfindet.

## 1.2.2. Der photoelektrische Effekt und die Compton-Streuung

Beim photoelektrischen Effekt werden durch die Bestrahlung einer Metallfolie mit Licht Elektronen aus der Folie herausgeschlagen. Fängt man diese mit einer weiteren Folie auf, so baut sich eine Spannung  $U$  zwischen den beiden Folien auf. Nach einer Weile wird ein konstanter Wert  $U_{\max}$  erreicht. Dieser bestimmt die maximale kinetische Energie der Elektronen durch die Relation  $E_{\text{kin,max}} = eU$ . Im Rahmen der klassischen Physik ist bereits die Existenz einer maximalen Austrittsenergie nicht verständlich. Verwendet man monochromatisches Licht der Frequenz  $\nu$ , so findet man empirisch die Relation

$$E_{\text{kin,max}} = h\nu - W, \quad (1.5)$$

mit einer materialabhängigen Konstante  $W$ . Insbesondere ist dies unabhängig von der Intensität.

Eine Interpretation dieser Ergebnisse lieferte Einstein 1905: Die elektromagnetische Strahlung besteht aus unabhängigen *Lichtquanten* (Photonen) der Energie

$$E = h\nu, \quad (1.6)$$

die bei der Wechselwirkung mit der Folie ihre Energie ganz abgeben. Die Konstante  $W$  entspricht der Austrittsenergie der Elektronen aus dem Material. Die Einstein'sche Erklärung steht in direktem Widerspruch zur Maxwell'schen Elektrodynamik, nach der elektromagnetische Strahlung ein Wellenphänomen ohne jegliche "Granularität" ist.

Die Einstein'sche Interpretation wurde später auch durch das Streu-Experiment von Compton bestätigt. Dabei wurde eine Substanz mit schwach gebundenen Elektronen monochromatischer elektromagnetischer Strahlung der Frequenz  $\nu$  ausgesetzt. Klassisch würde man erwarten, dass die Elektronen zu Schwingungen mit Frequenz  $\nu$  angeregt werden, und wiederum elektromagnetische Strahlung dieser Frequenz (d.h. mit der selben Wellenlänge  $\lambda$  wie die einfallende Strahlung) emittieren. Compton fand jedoch, dass die Wellenlänge  $\lambda'$  der gestreuten Strahlung größer ist als die der einfallenden, und vom Streuwinkel  $\theta$  abhängt:

$$\lambda'(\theta) - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta). \quad (1.7)$$

Diese Relation lässt sich direkt herleiten aus der speziellen Relativitätstheorie und der Annahme, dass Photonen masselose Teilchen der Energie  $E = h\nu$  sind (siehe unten). Die Größe

$$\lambda_C = \frac{h}{m_e c} \quad (1.8)$$

nennt man auch die *Compton-Wellenlänge* des Elektrons.

**Aufgabe 1.2.** Bei der Compton-Streuung haben Photon und Elektron ursprünglich die Impulse  $\vec{p}_{\text{ph},in}$  und  $\vec{p}_{e,in} = \vec{0}$  und nach der Streuung  $\vec{p}_{\text{ph},out}$ ,  $\vec{p}_{e,out}$ . Verwende die relativistische Relation von Energie und Impuls zur Bestimmung des Impuls  $|\vec{p}_{\text{ph},in}|$  des einlaufenden Photons aus der Energie  $E = hc/\lambda$  (das Photon sei masselos). Stelle die Erhaltungssätze für den Gesamtimpuls und die relativistische Gesamtenergie auf und verwende die Impulserhaltung, um die Energieerhaltung nur durch  $\lambda$ ,  $\lambda'$ ,  $\theta$ ,  $m$ ,  $c$  und  $h$  auszudrücken. Multiplizieren mit  $\lambda\lambda'/hc$  und Auflösen der Wurzel führt dann auf (1.7).

Dass umgekehrt auch Teilchen Welleneigenschaften haben können, wurde von de Broglie postuliert. Analog zu (1.6) nahm er an, dass für den Zusammenhang von Impuls  $p$  und Wellenlänge  $\lambda$

$$p = h/\lambda \quad (1.9)$$

gilt.<sup>1</sup> Dies wurde durch die Beobachtung von Beugungsmustern bei der Reflektion von Elektronen an Kristallen experimentell bestätigt (zuerst von Thomson und Davisson).

### 1.2.3. Das Rutherford'sche Atommodell

Durch Bestrahlung dünner Goldfolie mit  $\alpha$  Teilchen und Untersuchung der Streuwahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit des Streuwinkels  $\theta$  fand Rutherford heraus, dass Atome größtenteils "leer" sind und einen positiv geladenen Kern haben. Aus dieser Erkenntnis entwickelte er das *Rutherford'sche Atommodell*, demzufolge ein Atom aufgebaut ist aus einem positiv geladenen Kern, der von den negativ geladenen Elektronen umkreist wird, ähnlich den Planeten im Sonnensystem. Dies Bild ist jedoch sehr problematisch: Elektronen auf einer Kreisbahn sind beschleunigte Ladungen, die nach der Elektrodynamik Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung abgeben müssten. Somit wären Atome nicht stabil.

**Aufgabe 1.3.** *Berechne die Lebensdauer eines Rutherford'schen Wasserstoff-Atoms: Bestimme die Gesamtenergie  $E(r)$  eines Elektrons auf einer Kreisbahn mit Radius  $r$  im Coulomb-Potenzial*

$$V(r) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (1.10)$$

Bestimme  $\frac{d}{dt}E(r(t))$  aus der Larmor-Formel

$$P = \frac{e^2 a^2}{6\pi\epsilon_0 c^3}$$

für die abgestrahlte Leistung einer mit beschleunigten Ladung (Beschleunigung  $a$ ). Bestimme aus

$$\frac{d}{dt}E(r(t)) = E'(r(t))\dot{r}(t)$$

eine Differenzialgleichung für  $r$  und bestimme die Zeit  $t$ , s.d.  $r(t) = 0$  bei der Anfangsbedingung

$$r(0) = a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2}.$$

Die Annahme, dass sich das Elektron auf einer Kreisbahn bewegt, ist natürlich im Widerspruch zum Ergebnis, dass es Richtung Kern stürzt. Die Annahme ist jedoch gerechtfertigt durch die Tatsache, dass die Umlaufgeschwindigkeit viel größer ist als die radiale Geschwindigkeit. Überprüfen Sie dies.

---

<sup>1</sup>Für elektromagnetische Strahlung gilt  $\nu\lambda = c$  und  $cp = E$  (Zusammenhang von Strahlungsdruck und Energiedichte). Daraus folgt (1.9) für Photonen.

Ein weiteres Problem des Rutherford'schen Atommodells ist die empirische Tatsache, dass angeregte Atome ihre Strahlung in diskreten Spektrallinien emittieren. Nach der Elektrodynamik würde man ein kontinuierliches Spektrum erwarten. Für die im sichtbaren Licht liegenden Spektrallinien des Wasserstoffatom lassen sich die entsprechenden Frequenzen  $\nu_n$  mit  $n = 3, 4, 5, \dots$  durch Balmer's Formel

$$\nu_n = \frac{R}{h} \left( \frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.11)$$

mit einer Konstante  $R$  beschreiben.

Eine "Erklärung" für die Stabilität der Atome und die Spektrallinien bot das *Bohr'sche Atommodell*. Bohr postulierte, dass sich das Elektron im Wasserstoffatom auf einer Kreisbahn bewegt, und dass der entsprechende Drehimpuls *quantisiert* ist und nur die Werte

$$L_n = n\hbar \quad (1.12)$$

annehmen kann, mit dem *reduzierten Wirkungsquantum*

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \simeq 1.055 \times 10^{-34} \text{ J s.} \quad (1.13)$$

Übergänge könnten nur zwischen den entsprechenden Energieniveaus stattfinden und der niedrigste Zustand  $n = 1$  wird als stabil angenommen. Für die Gesamtenergie und den Bahnradius eines Elektrons mit Masse  $m$  auf einer Kreisbahn mit Drehimpuls  $L$  im Coulomb-Potenzial (1.10) findet man

$$E = -\frac{m}{2} \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 L^2}, \quad (1.14)$$

$$r = \frac{4\pi\epsilon_0}{me^2} L^2. \quad (1.15)$$

**Aufgabe 1.4.** Leite (1.14), (1.15) her.

Mit (1.12) erhält man also für die Energie des  $n$ ten Niveaus

$$E_n = -\frac{m}{2} \frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{mc^2}{2} \alpha^2 \frac{1}{n^2} \quad (1.16)$$

mit der *Feinstrukturkonstanten*

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \simeq \frac{1}{137}. \quad (1.17)$$

Die Umrechnung von Energiedifferenzen  $\Delta E$  in Frequenzen  $\nu$  mittels  $\Delta E = h\nu$  und der Vergleich mit Balmer's Formel (1.11) zeigt, dass diese die Übergänge in den zweiten Zustand  $n = 2$  beschreibt, und dass

$$R = \frac{mc^2}{2} \alpha^2 \simeq 13.61 \text{ eV.}$$

Die Übergänge in den Grundzustand  $n = 1$  führen zur Lyman-Reihe, die im Ultravioletten liegt. Für den Bahnradius des Elektrons im  $n$ ten Niveau finden wir mit (1.15)

$$r_n = a_0 n^2 \quad (1.18)$$

mit dem *Bohr-Radius*

$$a_0 = \frac{\hbar}{mc} \frac{1}{\alpha} \simeq 0.53 \times 10^{-10} \text{ m.}$$

#### 1.2.4. Diskussion

Wir haben gesehen, dass das Planck'sche Wirkungsquantum  $h$  in der "Erklärung" verschiedener, auf den ersten Blick unabhängiger, Paradoxien der klassischen Physik auftritt. Dies ist natürlich ein starker Hinweis auf eine diesen verschiedenen Phänomenen zu Grunde liegende Theorie, der *Quantenmechanik*. Diese wurde in den 1920er Jahren von Heisenberg, Born, Schrödinger, Dirac und anderen entwickelt.

Die sehr ad hoc wirkenden Quantisierungsannahmen finden im Rahmen der Quantenmechanik eine natürliche Erklärung. Sie liefert auch eine erhebliche Korrektur des Bohr'schen Modells.<sup>2</sup> Der Widerspruch zur klassischen Physik löst sich durch den winzigen Wert des Wirkungsquantums  $h$  im Vergleich zu Prozessen des täglichen Lebens. Zum Beispiel hat ein Fadenpendel der Masse 1 kg, der Länge 1 m und der Geschwindigkeit  $1 \text{ ms}^{-1}$  einen Drehimpuls  $L = 1 \text{ Js}$ , d.h. um 34 Größenordnungen größer als  $\hbar$ . Offensichtlich spielt die Drehimpulsquantisierung dann keine Rolle mehr. Die für die Quantenmechanik typischen Interferenzerscheinungen haben die de Broglie Wellenlänge  $\lambda$ , gegeben durch (1.9), als Längenskala. Wenn diese kleiner ist als das betrachtete Objekt lassen sich Interferenzen nicht beobachten. Für makroskopische Objekte ist das der Fall.

**Aufgabe 1.5.** Berechnen Sie die de Broglie Wellenlänge für ein Staubkorn mit Durchmesser  $1 \mu\text{m}$ , Dichte  $1 \text{ kg m}^{-3}$  und Geschwindigkeit  $1 \text{ cm s}^{-1}$  und vergleichen Sie mit dem Durchmesser und mit dem eines Atoms.

Für eine Diskussion des Versagens der klassischen Physik im Bereich der Festkörper sei auf [Leisi, Abschnitt 1.1] verwiesen.

---

<sup>2</sup>Zum Beispiel hat der Grundzustand des Wasserstoffatoms nicht den Drehimpuls  $\hbar$ , sondern 0.

## 2. Das Doppelspaltexperiment & Grundlagen der Wellenmechanik

Das Doppelspaltexperiment dient uns als Modell-Beispiel, um mit elementaren Prinzipien der Quantenmechanik vertraut zu werden. Dabei werden wir auch unsere Kenntnisse der komplexen Zahlen und der Wahrscheinlichkeitstheorie auffrischen.

### 2.1. Das Doppelspaltexperiment

Wir betrachten eine Lichtquelle, die monochromatische, kohärente Strahlung der Wellenlänge  $\lambda$  auf einen Doppelspalt wirft, d.h., zwei Spalte der Breite  $a$  im Abstand  $d$ . Dahinter befindet sich im Abstand  $L$  ein Schirm, siehe Abbildung ... Sei

$$\begin{aligned}\vec{E}(\vec{r}, t) &= E_0 \vec{e}_x \cos(k(z - ct)), \\ \vec{B}(\vec{r}, t) &= \frac{1}{c} E_0 \vec{e}_y \cos(k(z - ct)),\end{aligned}$$

die einlaufende, in  $x$ -Richtung polarisierte Welle, im in Abbildung ... angegebenen Koordinatensystem. Hier gilt

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (2.1)$$

Zur Vereinfachung der Diskussion nehmen wir an, dass  $a \ll \lambda \ll L$  gilt, so dass wir einen einzelnen Spalt als eine spaltartige Quelle im Fernfeld auffassen können. Darüber hinaus nehmen wir an, dass wir uns auf dem Schirm für einen Bereich von  $y$  interessieren, der von der Größenordnung  $d$  ist, und dass gilt  $kd^2/L \sim 1$ .

Betrachten wir zunächst die Situation in der nur der erste Spalt geöffnet ist. Unter den gemachten Annahmen ist die den ersten Spalt passierende Welle für  $z = L$  näherungsweise durch<sup>1</sup>

$$\begin{aligned}\vec{E}_1(x, y, L, t) &= E_1 \vec{e}_x \cos(k(L + (y + d/2)^2/(2L) - ct)), \\ \vec{B}_1(x, y, L, t) &= \frac{1}{c} E_1 \vec{e}_y \cos(k(L + (y + d/2)^2/(2L) - ct))\end{aligned}$$

gegeben. Die Intensität der Welle ergibt sich durch

$$I_1 = \frac{\varepsilon_0}{2} \left( |\vec{E}_1|^2 + c^2 |\vec{B}_1|^2 \right). \quad (2.2)$$

---

<sup>1</sup>In guter Näherung erwarten wir Zylinderwellen, d.h. von der Form  $\vec{E}_1(y) \cos(k\sqrt{L^2 + (y + \frac{d}{2})^2} - kct)$ , wobei  $\vec{E}_1$  näherungsweise konstant ist. Taylor-Entwicklung der Wurzel führt auf den angegebenen Ausdruck. Hierbei ist wichtig, dass der nächsthöhere Term,  $k(y + \frac{d}{2})^4/L^3$  unter den geometrischen Annahmen  $\ll 1$  ist.

Betrachten wir die Intensität  $I$  zeitlich gemittelt über eine Periode  $T = \frac{2\pi}{ck}$ , so berechnen wir

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \int_0^T \cos^2(k\rho - ckt) dt &= \frac{ck}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2k\rho - 2s) \right) \frac{1}{ck} ds \\ &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2\pi} \frac{1}{4} \sin(2k\rho - 2s) \Big|_0^{2\pi} \\ &= \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Im ersten Schritt haben wir hierbei (2.36) verwendet. Für die gemittelte Energiedichte der Welle am Schirm erhalten wir also

$$\bar{I}_1 = \frac{\varepsilon_0}{2} E_1^2, \quad (2.4)$$

d.h. sie ist (in dem betrachteten Bereich näherungsweise) konstant. Analog erhält man für die Welle, die den zweiten Spalt passiert,

$$\vec{E}_2(x, y, L, t) = E_2 \vec{e}_x \cos(k(L + (y - d/2)^2 / (2L) - ct) + \phi), \quad (2.5)$$

$$\vec{B}_2(x, y, L, t) = \frac{1}{c} E_2 \vec{e}_y \cos(k(L + (y - d/2)^2 / (2L) - ct) + \phi), \quad (2.6)$$

$$\bar{I}_2 = \frac{\varepsilon_0}{2} E_2^2. \quad (2.7)$$

Hier haben wir eine Phase  $\phi \in \mathbb{R}$  zugelassen. In der skizzierten Situation wäre diese 0, allerdings ist es illustrativ, auch den Fall  $\phi \neq 0$  zu betrachten. Solch eine Phase kann z.B. durch einen Unterschied in den Laufzeiten zwischen der Quelle und den beiden Spalten hervorgerufen werden. Offensichtlich spielt die Phase für die Intensität (2.7) keine Rolle.

Betrachten wir nun den Fall, dass beide Spalte geöffnet sind. Nach dem *Superpositionsprinzip* erhält man die Feldstärke  $\vec{E}_{12}$ ,  $\vec{B}_{12}$  hinter dem Doppelspalt durch Addition der Feldstärken  $\vec{E}_{1/2}$ ,  $\vec{B}_{1/2}$ . Das gilt allerdings nicht für die Intensität, die quadratisch in den Feldstärken ist. Für den zeitlichen Mittelwert der Intensität benötigen wir nun das Integral

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (A_1 \cos(x_1 - t) + A_2 \cos(x_2 - t))^2 dt \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} (A_1^2 \cos^2(x_1 - t) + A_2^2 \cos^2(x_2 - t) + 2A_1 A_2 \cos(x_1 - t) \cos(x_2 - t)) dt \\ &= \frac{A_1^2 + A_2^2}{2} + \frac{A_1 A_2}{2\pi} \int_0^{2\pi} (\cos(x_1 + x_2 - 2t) + \cos(x_1 - x_2)) dt \\ &= \frac{A_1^2 + A_2^2 + 2A_1 A_2 \cos(x_1 - x_2)}{2}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Im zweiten Schritt haben wir hier die später zu beweisende trigonometrische Identität (2.37) verwendet. Für die zeitlich gemittelte Intensität  $\bar{I}_{12}$  erhalten wir somit

$$\bar{I}_{12} = \frac{\varepsilon_0}{2} \left( E_1^2 + E_2^2 + 2E_1 E_2 \cos \left( k \frac{yd}{L} - \phi \right) \right). \quad (2.9)$$

Der oszillierende Term in (2.9) beschreibt die *Interferenz* der beiden Wellen. Die Intensität auf dem Schirm oszilliert und kann größer (konstruktive Interferenz) oder kleiner (destruktive Interferenz) als die Summe der Intensitäten der Teilwellen sein. Zusammenfassend haben wir gesehen:

- Das Superpositionsprinzip erlaubt es, Lösungen einer Wellengleichung zu addieren.
- In der Intensität entstehen bei solchen Überlagerungen im Allgemeinen Interferenzen.
- In den Interferenzen spielen nicht nur die Amplituden, sondern auch die relativen Phasen der Teilwellen eine Rolle.

In modernen Experimenten lässt sich die Lichtquelle so weit abschwächen, dass im Wesentlichen einzelne Photonen auf dem Schirm auftreffen (den man dann durch entsprechend empfindliche Detektoren ersetzen muss). Nach vielen Versuchen lässt sich die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho(y)$  ermitteln, wobei  $\rho(y)dy$  die Wahrscheinlichkeit angibt, dass ein Photon den Schirm im Intervall  $[y, y + dy]$  trifft. Diese stimmt, entsprechend normiert, mit der berechneten Intensität  $\bar{I}_{12}$  überein. Das heißt, auch einzelne Photonen zeigen Interferenz, und zeigen somit sowohl Teilchen- als auch Welleneigenschaften. Insbesondere zeigt das, dass die Frage durch welchen Spalt ein einzelnes Photon gekommen ist, sinnlos ist, solange man nicht auch eine entsprechende Messung durchführt. Diese würde jedoch das Interferenzmuster zerstören.

Analoge Versuche lassen sich auch mit anderen Teilchen, z.B. Elektronen, durchführen. Diese werden quantenmechanisch durch komplexwertige Wellenfunktionen beschrieben. Wir erinnern uns also zunächst an den komplexen Zahlenraum.

## 2.2. Komplexe Zahlen

Den Raum der komplexen Zahlen bezeichnen wir mit  $\mathbb{C}$ . Ein Element  $z \in \mathbb{C}$  lässt sich eindeutig schreiben als

$$z = x + iy, \quad (2.10)$$

wobei  $x, y \in \mathbb{R}$ , d.h.  $x$  und  $y$  sind reelle Zahlen. Wir nennen sie den *Realteil* bzw. *Imaginärteil* von  $z$ :

$$\Re z = x, \quad \Im z = y. \quad (2.11)$$

Wir können uns  $z$  vorstellen als einen Vektor in der komplexen Zahlenebene. Den *Betrag* von  $z$  definiert man als die Länge des Vektors in der komplexen Zahlenebene:

$$|z| = \sqrt{x^2 + y^2}. \quad (2.12)$$

Das *Argument* von  $z$  ist definiert als der Winkel zwischen dem Vektor und der positiven reellen Achse, siehe Abbildung... Genauer:

$$\arg z = \begin{cases} \arccos \frac{x}{|z|} & y \geq 0, \\ -\arccos \frac{x}{|z|} & y < 0. \end{cases} \quad (2.13)$$

Man beachte, dass das Argument nur bis auf Vielfache von  $2\pi$  definiert ist. Eine sehr nützliche Schreibweise ist

$$z = |z|e^{i \arg z}. \quad (2.14)$$

Dies ist zulässig aufgrund der Relation

$$e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi. \quad (2.15)$$

Insbesondere gilt für  $\phi \in \mathbb{R}$

$$|e^{i\phi}| = 1. \quad (2.16)$$

Außerdem haben wir

$$\Re z = |z| \cos(\arg z). \quad (2.17)$$

**Aufgabe 2.1.** *Beweise (2.15) unter Verwendung der Definition*

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} x^n \quad (2.18)$$

der Exponentialfunktion und der bekannten Reihendarstellung von  $\sin$  und  $\cos$ .

Die Addition komplexer Zahlen erfolgt getrennt nach Real- und Imaginärteil, d.h.

$$(x + iy) + (x' + iy') = x + x' + i(y + y'). \quad (2.19)$$

Insbesondere gilt

$$\Re(z + z') = \Re z + \Re z', \quad \Im(z + z') = \Im z + \Im z'. \quad (2.20)$$

Dies entspricht der Addition von Vektoren in der komplexen Zahlenebene.

Für die Multiplikation gilt die Rechenregel

$$i \cdot i = -1 \quad (2.21)$$

und somit

$$(x + iy) \cdot (x' + iy') = xx' + ixy' + iyx' + i^2yy' = xx' - yy' + i(xy' + yx'). \quad (2.22)$$

In der Form (2.14) lässt sich die Multiplikation einfacher ausdrücken:

$$z \cdot z' = |z|e^{i \arg z} |z'|e^{i \arg z'} = |z||z'|e^{i(\arg z + \arg z')}. \quad (2.23)$$

Das heisst bei Multiplikation multipliziert man die Beträge und addiert die Argumente:

$$|z \cdot z'| = |z||z'|, \quad \arg(z \cdot z') = \arg z + \arg z'. \quad (2.24)$$

Eine weitere wichtige Operation ist die *komplexe Konjugation*  $z \mapsto \bar{z}$ . Sie kehrt das Vorzeichen des Imaginärteils um, d.h. für  $z$  wie in (2.10) gilt

$$\bar{z} = x - iy. \quad (2.25)$$

In der komplexen Zahlenebene entspricht dies der Spiegelung an der  $x$ -Achse. In der Form (2.14) gilt

$$\bar{z} = |z|e^{-i \arg z}, \quad (2.26)$$

d.h. das Argument wechselt das Vorzeichen.

**Aufgabe 2.2.** Zeige dass sich Realteil, Imaginärteil und Betrag auch unter Verwendung der komplexen Konjugation schreiben lassen als

$$\Re z = \frac{1}{2}(z + \bar{z}), \quad (2.27)$$

$$\Im z = -\frac{i}{2}(z - \bar{z}), \quad (2.28)$$

$$|z|^2 = z \cdot \bar{z}. \quad (2.29)$$

Unter Verwendung von (2.29), (2.17) und (2.24) berechnen wir

$$\begin{aligned} |z + z'|^2 &= (\bar{z} + \bar{z}')(z + z') \\ &= \bar{z}z + \bar{z}'z' + \bar{z}z' + \bar{z}'z \\ &= |z|^2 + |z'|^2 + 2\Re(\bar{z}z') \\ &= |z|^2 + |z'|^2 + 2|z||z'| \cos(\arg z - \arg z'). \end{aligned} \quad (2.30)$$

Schließlich definieren wir das *Inverse* von  $z \neq 0$  durch

$$z^{-1} = \frac{\bar{z}}{|z|^2}. \quad (2.31)$$

Insbesondere gilt

$$i^{-1} = -i, \quad (2.32)$$

was bereits aus (2.21) folgt.

**Aufgabe 2.3.** Zeige, dass (2.31) wirklich das Inverse definiert, d.h., dass  $zz^{-1} = 1$  gilt.

**Aufgabe 2.4.** Sei  $z = -1 + \sqrt{3}i$ . Bestimmen Sie  $|z|$ ,  $\arg z$ ,  $\bar{z}$ ,  $z^{-1}$ .

**Aufgabe 2.5.** Beweisen Sie die Relationen

$$\cos \phi = \frac{1}{2}(e^{i\phi} + e^{-i\phi}), \quad \sin \phi = \frac{1}{2i}(e^{i\phi} - e^{-i\phi}). \quad (2.33)$$

Verwenden Sie diese, um die trigonometrischen Relationen

$$\sin \alpha \cos \beta + \cos \alpha \sin \beta = \sin(\alpha + \beta), \quad (2.34)$$

$$\cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta = \cos(\alpha + \beta) \quad (2.35)$$

zu beweisen. Mit letzterem beweisen Sie

$$\sin^2 \phi = \frac{1}{2}(1 - \cos 2\phi), \quad \cos^2 \phi = \frac{1}{2}(1 + \cos 2\phi) \quad (2.36)$$

und

$$\sin \phi \sin \psi = \frac{1}{2}(\cos(\phi - \psi) - \cos(\phi + \psi)), \quad \cos \phi \cos \psi = \frac{1}{2}(\cos(\phi + \psi) + \cos(\phi - \psi)). \quad (2.37)$$

## 2.3. Materiewellen

In diesem Abschnitt wollen wir einige (begründete) Annahmen über die mathematische Beschreibung von Materiewellen machen und daraus Folgerungen ableiten. Wir werden uns dabei noch nicht auf eine konkrete Dynamik (z.B. Schrödingergleichung) festlegen, sondern möglichst allgemein bleiben.

Wie in Abschnitt 2.1 besprochen, können auch massive Teilchen interferieren. Dies beschreibt man durch eine komplex-wertige *Wellenfunktion*  $\phi(\vec{r}, t)$ . Die Rolle der Intensität spielt hierbei das Betragsquadrat  $|\phi(\vec{r}, t)|^2$ . Nach der *Born'schen Wahrscheinlichkeitsinterpretation* gibt diese, entsprechend normiert, die Wahrscheinlichkeitsdichte an, d.h.

$$|\phi(\vec{r}, t)|^2 d\vec{r} = |\phi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz \quad (2.38)$$

ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen bei Messung zur Zeit  $t$  im Würfel

$$[\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r}] = [x, x + dx] \times [y, y + dy] \times [z, z + dz] \quad (2.39)$$

zu finden.

Für die Wellenfunktion gilt wiederum das Superpositionsprinzip, d.h. zwei Wellenfunktionen  $\phi_1, \phi_2$  lassen sich linear kombinieren (superponieren), d.h.

$$\phi(\vec{r}, t) = \xi_1 \phi_1(\vec{r}, t) + \xi_2 \phi_2(\vec{r}, t) \quad (2.40)$$

ist wiederum eine zulässige Wellenfunktion. Hier haben wir komplexe Koeffizienten  $\xi_{1/2} \in \mathbb{C}$  zugelassen. Wie im in Abschnitt 2.1 diskutierten Fall ist hierbei die Phase, d.h. das Argument von  $\phi$  relevant, siehe (2.30):

$$|\phi|^2 = |\xi_1|^2 |\phi_1|^2 + |\xi_2|^2 |\phi_2|^2 + 2|\xi_1||\xi_2||\phi_1||\phi_2| \cos(\arg \phi_1 + \arg \xi_1 - \arg \phi_2 - \arg \xi_2). \quad (2.41)$$

Offensichtlich sind auch hier Interferenzerscheinungen möglich.

**Aufgabe 2.6.** Die beiden Teilwellen in einem Doppelspaltexperiment (mit Geometrie wie in Abschnitt 2.1) seien in der Detektorebene  $z = L$  für  $y \ll L$  durch

$$\phi_1(x, y, L, t) = C_1 e^{i(k(L+(y+d/2)^2/(2L))-\omega t)}, \quad (2.42)$$

$$\phi_2(x, y, L, t) = C_2 e^{i(k(L+(y-d/2)^2/(2L))-\omega t)}, \quad (2.43)$$

mit komplexen Koeffizienten  $C_{1/2}$  gegeben. Berechne die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten  $|\phi_1(x, y, L, t)|^2$ ,  $|\phi_2(x, y, L, t)|^2$  und  $|\phi(x, y, L, t)|^2$  für  $\phi = \phi_1 + \phi_2$ . Hängen diese von  $t$  ab? Was ist das Analogon zur Phase  $\phi$  aus Abschnitt 2.1?

Nach de Broglie besteht ein Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Frequenz der Materiewelle und dem Impuls und der Energie des entsprechenden Teilchens. Diese Konzepte machen Sinn für *ebene Wellen* der Form

$$\phi(\vec{r}, t) = C e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega(\vec{k})t)}. \quad (2.44)$$

Wir nehmen also an, dass diese Lösungen der dynamischen Gleichungen für die Wellenfunktionen sind. Hierbei nennt man  $\vec{k}$  den *Wellenvektor*,  $\omega$  die *Kreisfrequenz* und die Abbildung  $\vec{k} \mapsto \omega(\vec{k})$  die *Dispersionsrelation*. Typischer Weise ist dabei  $\omega$  nur eine Funktion von  $|\vec{k}| = k$ , so dass wir  $\omega(k)$  schreiben können. Im Falle elektromagnetischer Wellen gilt  $\omega(k) = ck$ . Die Wellenlänge  $\lambda$  und die Periode  $T$  der Welle sind dabei

$$\lambda = \frac{2\pi}{k}, \quad T = \frac{2\pi}{\omega}. \quad (2.45)$$

Die Bezeichnung ebene Welle für die Wellenfunktion (2.44) begründet sich dabei wie folgt: Zu einer festen Zeit  $t$  gilt  $\phi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}', t)$  wenn  $\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}') = 2\pi n$  für  $n \in \mathbb{Z}$  ist, d.h. für ein festes  $\vec{r}$  haben alle Punkte, die in der durch  $\vec{r}$  gehenden, senkrecht auf  $\vec{k}$  stehenden Ebene liegen, denselben Wert (den selben Wert haben auch alle Punkte in der um  $\lambda = 2\pi/|\vec{k}|$  verschobenen Ebene). Wir können nun fragen in welche Richtung und mit welcher Geschwindigkeit sich die durch  $\phi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}_0, t_0)$  definierte Ebene bewegt. Dies führt zur Bedingung

$$\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_0) - \omega(k)(t - t_0) = 2\pi n. \quad (2.46)$$

Wenn wir der Ebene mit Wellenfunktionswert  $\phi(\vec{r}_0, t_0)$  stetig folgen wollen, so müssen wir  $n = 0$  betrachten. Ausserdem gilt  $\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_0) = k\Delta r$ , wobei  $\Delta r$  den Abstand der beiden Ebenen bezeichnet. Somit gilt

$$\Delta r = \frac{\omega(k)}{k} \Delta t, \quad (2.47)$$

d.h. die Ebene mit festen Werten der Wellenfunktion wandert in Richtung  $\vec{k}$  mit der *Phasengeschwindigkeit*

$$v_{\text{ph}} = \frac{\omega(k)}{k}. \quad (2.48)$$

Es ist zu bemerken, dass die Phasengeschwindigkeit physikalisch nicht relevant ist. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die ebene Welle (2.44)

$$|\phi(\vec{r}, t)|^2 = |C|^2 \quad (2.49)$$

ist konstant. Allgemein sind globale Phasen wegen der Bildung des Betragsquadrats nicht relevant. Die physikalisch relevante Information steckt in den Phasendifferenzen, wie man auch an (2.41) sieht.

Ganz allgemein ist die ebene Welle (2.44) kein brauchbares Modell für ein einzelnes Teilchen: Wie wir in (2.49) gesehen haben, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im gesamten Raum konstant, d.h. die Wahrscheinlichkeitsdichte ist nicht normierbar (siehe auch nächsten Abschnitt). Um normierbare Aufenthaltswahrscheinlichkeiten zu erhalten, müssen wir ebene Wellen überlagern, d.h.,

$$\phi(\vec{r}, t) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \int \tilde{\phi}(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega(k)t)} d^3\vec{k}, \quad (2.50)$$

mit einer komplexwertigen Funktion  $\tilde{\phi}(\vec{k})$  die *quadratintegrabel* ist, d.h. für die

$$\int |\tilde{\phi}(\vec{k})|^2 d^3\vec{k} < \infty \quad (2.51)$$

gilt. Nach dem *Satz von Plancherel* ist dann auch  $\phi(\vec{r}, t)$  für festes  $t$  quadratintegrabel. Genauer,

$$\int |\phi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} = \int |\tilde{\phi}(\vec{k})|^2 d^3\vec{k}. \quad (2.52)$$

Zur Veranschaulichung betrachten wir Wellenfunktionen  $\phi(x)$ , die nur von einer Raumrichtung abhängen. We ersetzen somit in (2.50)  $\vec{r}$  durch  $x$ ,  $\vec{k}$  durch  $k$ , und die Potenz  $-\frac{3}{2}$  im Vorfaktor durch  $-\frac{1}{2}$ . Ein instruktives Beispiel ist die Gauß-Funktion, die wir hier mit Breite  $B_K$ , zentriert um  $k_0$ , und mit einem oszillieren Faktor versehen wählen, d.h.

$$\tilde{\phi}(k) = \pi^{-\frac{1}{4}} B_K^{-\frac{1}{2}} e^{-ikx_0} e^{-\frac{(k-k_0)^2}{2B_K^2}}. \quad (2.53)$$

Überprüfen wir zunächst die Normierung:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\tilde{\phi}(k)|^2 dk = \frac{1}{\sqrt{\pi} B_K} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(k-k_0)^2}{B_K^2}} = \pi^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-q^2} dq. \quad (2.54)$$

wobei wir die Substitution  $q = (k - k_0)/B_K$  verwendet haben. Mit dem bekannten Integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-q^2} dq = \sqrt{\pi} \quad (2.55)$$

sehen wir, dass  $\tilde{\phi}$  auf 1 normiert ist. Betrachten wir nun die Wellenfunktion  $\phi$  zur Zeit  $t = 0$ :

$$\begin{aligned} \phi(x, 0) &= \frac{1}{\sqrt{2B_K\pi^{\frac{3}{4}}}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(k-k_0)^2}{2B_K^2} + ik(x-x_0)} dk \\ &= \frac{1}{\sqrt{2B_K\pi^{\frac{3}{4}}}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(k-k_0-i(x-x_0)B_K^2)^2}{2B_K^2} - \frac{B_K^2(x-x_0)^2}{2} + ik_0(x-x_0)} dk \\ &= \frac{\sqrt{B_K}}{\pi^{\frac{3}{4}}} e^{-\frac{B_K^2(x-x_0)^2}{2} + ik_0(x-x_0)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-q^2} dq \\ &= \pi^{-\frac{1}{4}} B_K^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{B_K^2(x-x_0)^2}{2} + ik_0(x-x_0)}. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Hierbei haben wir im ersten Schritt die sogenannte *quadratische Ergänzung* durchgeführt und im zweiten die Substitution

$$q = \frac{k - k_0 - i(x - x_0)B_K^2}{B_K\sqrt{2}}. \quad (2.57)$$

Zu beachten ist, dass wir trotz dieser Substitution weiterhin über die reelle Achse integrieren können. Das ist ein Ergebnis aus der *Funktionentheorie*. Wir erhalten also wiederum eine Gauß-Funktion, mit Breite

$$B_X = B_K^{-1}, \quad (2.58)$$

und zentriert um  $x_0$  und mit oszillierendem Term  $e^{ik_0(x-x_0)}$ . Insbesondere sehen wir, dass die Information über die Lokalisierung von  $\phi(x, 0)$  in der relativen Phase  $e^{-ikx_0}$  der verschiedenen ebenen Wellen  $e^{ikx}$  liegt, die hier überlagert werden.

Natürlich handelt es sich bei  $\tilde{\phi}(k)$  um die *Fouriertransformierte* von  $\phi(x, 0)$ . Für diese gelten einige nützliche Identitäten. Sei  $\tilde{\phi}$  die Fouriertransformierte von  $\phi$ . Seien  $\tilde{\psi}(k) := \tilde{\phi}(k - k_0)$  und  $\tilde{\chi}(k) := e^{-ikx_0}\tilde{\phi}(k)$ . Dann gilt

$$\psi(x) = e^{ik_0x}\phi(x), \quad (2.59)$$

$$\chi(x) = \phi(x - x_0). \quad (2.60)$$

**Aufgabe 2.7.** *Beweisen Sie (2.59), (2.60). Überprüfen Sie die Gültigkeit anhand des Beispiels (2.53).*

Wir hatten gesehen, dass die Information über die Lokalisierung in den relativen Phasen der verschiedenen ebenen Wellen kodiert ist. Die Zeitabhängigkeit  $e^{-i\omega(k)t}$  bewirkt eine Änderung der relativen Phasen mit der Zeit. Somit kann man erwarten, dass sich aus der Dispersionsrelation  $k \mapsto \omega(k)$  die zeitliche Entwicklung der Lokalisierung bestimmen lässt. Wir wollen dies heuristisch diskutieren. Sei  $\tilde{\phi}(k)$  um  $k_0$  und  $\phi(x, 0)$  um  $x_0$  zentriert.<sup>2</sup> Da  $\tilde{\phi}(k)$  um  $k_0$  herum zentriert ist, ist es natürlich,  $\omega(k)$  um  $k_0$  zu entwickeln,

$$\omega(k) \simeq \omega(k_0) + \omega'(k_0)(k - k_0). \quad (2.61)$$

Somit erhalten wir,<sup>3</sup>

$$\begin{aligned} \phi(x, t) &= (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int \tilde{\phi}(k) e^{i(kx - \omega(k)t)} dk \\ &\simeq (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int \tilde{\phi}(k) e^{i(kx - (\omega(k_0) + \omega'(k_0)(k - k_0))t)} dk \\ &= (2\pi)^{-\frac{1}{2}} e^{-i(\omega(k_0) - \omega'(k_0)k_0)t} \int \tilde{\phi}(k) e^{-ik\omega'(k_0)t} e^{ikx} dk \\ &= e^{-i(\omega(k_0) - \omega'(k_0)k_0)t} \phi(x - \omega'(k_0)t, 0). \end{aligned} \quad (2.62)$$

Hierbei haben wir im letzten Schritt (2.60) verwendet. Bis auf eine nicht observable Phase ergibt sich die Wellenfunktion  $\phi(\cdot, t)$  zur Zeit  $t$  durch Verschiebung der Wellenfunktion

<sup>2</sup>Von einer genauen Definition von "zentriert" sehen wir hier ab. Intuitiv sollte das Konzept klar sein. Ein Beispiel ist natürlich das Paket (2.53).

<sup>3</sup>Hier nehmen wir an, dass wir die höheren Ordnungen der Taylor-Entwicklung vernachlässigen können. Das ist der Fall für Zeiten  $t$ , so dass  $t\omega''(k_0)B_K^2 \ll 1$  gilt, wobei  $B_K$  die Breite des Wellenpakets ist.

$\phi(\cdot, 0)$  zur Zeit  $t = 0$  um  $\omega'(k_0)t$ . Sie ist also nicht mehr um  $x_0$  sondern um  $x_0 + \omega'(k_0)t$  zentriert. Das heisst, das Wellenpaket bewegt sich mit der *Gruppengeschwindigkeit*

$$v_g = \frac{d\omega}{dk}. \quad (2.63)$$

Im drei-dimensionalen Fall verallgemeinert sich das zu

$$\vec{v}_g = \vec{\nabla}_k \omega(\vec{k}_0). \quad (2.64)$$

Die Gruppengeschwindigkeit ist die beobachtbare Geschwindigkeit eines Wellenpakets, im Gegensatz zur Phasengeschwindigkeit, die nicht direkt beobachtet werden kann.

**Aufgabe 2.8.** *Nach de Broglie gilt folgender Zusammenhang zwischen Wellenvektor und Impuls und Kreisfrequenz und Energie:*

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}, \quad E = \hbar \omega. \quad (2.65)$$

*Zeigen Sie, dass daraus die folgenden Dispersionsrelation für nicht-relativistische und relativistische Materiewellen von Teilchen der Masse  $m$  folgen:*

$$\omega(\vec{k}) = \frac{\hbar |\vec{k}|^2}{2m}, \quad (2.66)$$

$$\omega(\vec{k}) = c \sqrt{m^2 c^2 / \hbar^2 + |\vec{k}|^2}. \quad (2.67)$$

*Berechnen Sie Phasen- und Gruppengeschwindigkeit als Funktion von  $\vec{p}$  und vergleichen Sie mit den klassischen Ausdrücken. Vergleichen Sie im relativistischen Fall auch mit  $c$ .*

In der Herleitung der Gruppengeschwindigkeit haben wir die höheren Term in der Taylor-Entwicklung von  $\omega$  vernachlässigt. Wie in Fußnote 3 diskutiert, ist dies i.A. nur für kurze Zeiten zulässig. Berücksichtigt man die höheren Terme, so findet man, dass das Wellenpaket auseinanderfließt. Man spricht von *Dispersion*. Anhand des Gaußschen Wellenpakets lässt sich das quantifizieren:

**Aufgabe 2.9.** *Betrachten Sie das Gaußsche Wellenpaket (2.53) mit  $k_0 = x_0 = 0$  und die nicht-relativistische Dispersionsrelation (2.66). Berechnen Sie die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte und bringen Sie sie in die Form*

$$|\phi(x, t)|^2 = \frac{1}{\sqrt{\pi} B_X(t)} e^{-\frac{x^2}{B_X(t)^2}} \quad (2.68)$$

*zur Bestimmung der Breite  $B_X(t)$ . Zeigen Sie, dass sich  $B_X(t)$  für späte Zeiten  $t$  wie  $B_X(t) \sim \frac{\hbar B_K}{m} t$  verhält. Interpretieren Sie das Ergebnis.*

## 2.4. Etwas Wahrscheinlichkeitstheorie

Die Quantentheorie ist eine probabilistische Theorie, d.h. sie liefert Vorhersagen für die *Erwartungswerte* von Observablen (Meßgrößen). Damit ist gemeint, dass i.A. nicht das Ergebnis einer einzelnen Messung vorhergesagt werden kann, sondern der Mittelwert über viele Messungen. Auch im zweiten Vorlesungsteil werden wir uns mit statistischen Aussagen befassen, so dass wir hier einige Konzepte aus der Wahrscheinlichkeitstheorie einführen.<sup>4</sup>

Die Menge aller möglichen Ergebnisse, die ein bestimmter Zufallsprozess haben kann nennt man die *Ergebnismenge*  $\Omega$ . Betrachten wir zunächst den Fall, dass  $\Omega$  diskret ist. Ein Beispiel ist das Ergebnis eines Würfelwurfs, d.h.  $\Omega = \{1, \dots, 6\}$ . Jedem Ereignis  $x$  wird eine Wahrscheinlichkeit  $p(x)$  zugeordnet, die folgende Bedingungen erfüllt:

$$p(x) \geq 0, \quad (2.69)$$

$$\sum_{x \in \Omega} p(x) = 1. \quad (2.70)$$

Die erste Forderung besagt, dass Wahrscheinlichkeiten nicht negativ sind, die zweite, dass auf jeden Fall eines der Ereignisse eintritt. Offensichtlich folgt aus diesen beiden Forderungen auch

$$p(x) \leq 1. \quad (2.71)$$

Ein ungezinkter Würfel wird natürlich mit  $p(x) = \frac{1}{6}$  für alle  $x$  beschrieben.

Häufig interessiert man sich nicht für das Ergebnis selbst, sondern für eine andere Größe, die von diesem Ergebnis abhängt. Zum Beispiel könnte man ein Würfelspiel betrachten, bei dem der erste Spieler 1 Euro gewinnt falls der Würfel eine Primzahl zeigt, und ansonsten 1 Euro verliert. Wir betrachten also eine Funktion  $F : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ , die im Beispiel durch

$$F(x) = \begin{cases} 1 & x \in \{2, 3, 5\}, \\ -1 & x \in \{1, 4, 6\} \end{cases} \quad (2.72)$$

gegeben ist. Solche Funktionen auf der Ergebnismenge nennt man *Zufallsvariablen*. Ein anderes, triviales, Beispiel ist die Funktion

$$X(x) = x, \quad (2.73)$$

die jedem Würfelergebnis genau den entsprechenden Wert zuordnet. Den *Erwartungswert* einer Zufallsvariablen berechnet man durch

$$\langle F \rangle := \sum_{x \in \Omega} F(x)p(x). \quad (2.74)$$

Dies beschreibt den Mittelwert über viele Versuche (wir werden dies später präzisieren). Einzelne Ergebnisse können natürlich stark vom Erwartungswert abweichen. Eine nützliche Größe, um diese Abweichungen zu quantifizieren ist die *Varianz*  $\Delta_F^2$ . Sie ist definiert

---

<sup>4</sup>Wir werden dabei hemdsärmelig vorgehen und nicht die maßtheoretische Wahrscheinlichkeitstheorie einführen. Eine brauchbare Einführung in diese Konzepte findet sich auf [Wikipedia](#).

als

$$\Delta_F^2 := \langle (F - \langle F \rangle)^2 \rangle. \quad (2.75)$$

Offensichtlich ist die Zufallsvariable  $(F - \langle F \rangle)^2$  nicht negativ, d.h.

$$(F - \langle F \rangle)^2 \geq 0, \quad (2.76)$$

so dass  $\Delta_F^2$  nicht negativ ist und somit die *Standardabweichung*  $\Delta_F$  wohldefiniert ist. Um die Definition besser zu verstehen, untersuchen wir, unter welchen Bedingungen  $\Delta_F = 0$  gilt. Es gilt

$$\Delta_F^2 = \sum_{x \in \Omega} (F(x) - \langle F \rangle)^2 p(x). \quad (2.77)$$

Offensichtlich ist dies nur dann gleich 0, wenn  $p(x) = 0$  gilt für alle  $x$  bei denen  $F(x)$  vom Erwartungswert abweicht, d.h.  $F(x) \neq \langle F \rangle$ . Somit können wir  $\Delta_F$  verstehen als Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Messwert vom Erwartungswert abweicht. Für konkrete Rechnungen ist auch eine andere Darstellung der Varianz nützlich:

$$\begin{aligned} \Delta_F^2 &= \sum_{x \in \Omega} (F(x) - \langle F \rangle)^2 p(x) \\ &= \sum_{x \in \Omega} (F(x)^2 - 2F(x)\langle F \rangle + \langle F \rangle^2) p(x) \\ &= \sum_{x \in \Omega} F(x)^2 p(x) - 2\langle F \rangle \sum_{x \in \Omega} F(x) p(x) + \langle F \rangle^2 \sum_{x \in \Omega} p(x) \\ &= \langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2. \end{aligned} \quad (2.78)$$

**Aufgabe 2.10.** Berechnen sie Erwartungswert und Varianz für die beiden Zufallsvariablen (2.72), (2.73).

**Aufgabe 2.11.** Geben Sie die Ergebnismenge  $\Omega$  und die entsprechende Wahrscheinlichkeit für den Wurf zweier (unterscheidbarer) Würfel an. Wie sieht die Zufallsvariable aus, die den Mittelwert der beiden Zahlen beschreibt? Bestimmen Sie Erwartungswert und Varianz dieser Zufallsvariable und vergleichen Sie mit dem Ergebnis für (2.73) aus der vorhergehenden Aufgabe. Was ändert sich, wenn die Würfel nicht unterscheidbar sind?

Es ist wichtig festzuhalten, dass es Zufallsvariablen gibt, für die die Varianz oder der Erwartungswert nicht definiert sind. Als ein Beispiel betrachte den Ergebnisraum  $\Omega = \mathbb{N}$ . Für entsprechend gewählte Konstanten  $c_2, c_3$  sind die Wahrscheinlichkeitsverteilungen

$$p_2(n) = \frac{c_2}{n^2}, \quad p_3(n) = \frac{c_3}{n^3} \quad (2.79)$$

normiert, d.h. sie erfüllen (2.70). Betrachten wir nun die Zufallsvariablen

$$F_1(n) = n, \quad F_2(n) = n^2. \quad (2.80)$$

Bezüglich  $p_2$  sind die Erwartungswerte von  $F_1$  und  $F_2$  nicht definiert, z.B.

$$\langle F_1 \rangle_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_2}{n} = \infty. \quad (2.81)$$

Bezüglich  $p_3$  ist der Erwartungswert von  $F_1$ , aber nicht der von  $F_2$  wohldefiniert. Insbesondere ist auch die Varianz von  $F_1$  nicht wohldefiniert.

Häufig ist die Ergebnismenge  $\Omega$  nicht diskret, sondern kontinuierlich. Betrachten wir der Einfachheit halber den Fall, dass  $\Omega = \mathbb{R}$ . Die Einschränkung auf Teilmengen von  $\mathbb{R}$  oder die Erweiterung auf (Teilmengen von)  $\mathbb{R}^n$  ist offensichtlich. Die *Wahrscheinlichkeitsdichte*  $\rho$  ist nun eine Funktion<sup>5</sup>  $\rho : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ , die statt (2.69), (2.70) die Bedingungen

$$\rho(x) \geq 0, \quad (2.82)$$

$$\int \rho(x) dx = 1 \quad (2.83)$$

erfüllt. Offensichtlich lässt sich daraus nicht, wie im diskreten Fall, (2.71) folgern. Der Erwartungswert für eine Zufallsvariable  $F$  berechnet sich nun durch

$$\langle F \rangle := \int F(x) \rho(x) dx. \quad (2.84)$$

Das wohl bekannteste Beispiel für eine Wahrscheinlichkeitsdichte ist die *Gauß-Verteilung*

$$\rho_{x_0, \Delta} := \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\Delta^2}}. \quad (2.85)$$

Mit Hilfe von (2.55) überprüft man leicht, dass diese Wahrscheinlichkeitsdichte normiert ist, d.h., (2.83) erfüllt. Hierbei gibt  $x_0$  den Erwartungswert und  $\Delta$  die Standardabweichung der Zufallsvariable  $X$  an. Dies wollen wir überprüfen:

$$\begin{aligned} \langle X \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\Delta^2}} dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \int_{-\infty}^{\infty} (y + x_0) e^{-\frac{y^2}{2\Delta^2}} dy \\ &= x_0. \end{aligned} \quad (2.86)$$

Hierbei haben wir im ersten Schritt die Substitution  $y = x - x_0$  durchgeführt und im zweiten Schritt ausgenutzt, dass  $ye^{-\frac{y^2}{2\Delta^2}}$  eine ungerade Funktion ist, und somit das Integral über ein symmetrisches Gebiet verschwindet. Die Varianz ist definiert durch das Integral

$$\langle (X - x_0)^2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \int_{-\infty}^{\infty} (x - x_0)^2 e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\Delta^2}} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \int_{-\infty}^{\infty} y^2 e^{-\frac{y^2}{2\Delta^2}} dy. \quad (2.87)$$

<sup>5</sup>Genau genommen handelt es sich um ein Maß.

Zur Berechnung dieses Integrals verwenden wir einen Trick:

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} y^2 e^{-ay^2} dy &= -\frac{\sqrt{a}}{\sqrt{\pi}} \frac{d}{da} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2} dy \\ &= -\frac{\sqrt{a}}{\sqrt{\pi}} \frac{d}{da} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{a}} \\ &= \frac{1}{2a}. \end{aligned} \quad (2.88)$$

Mit  $a = \frac{1}{2\Delta^2}$  erhalten wir somit

$$\Delta_X^2 = \Delta^2. \quad (2.89)$$

**Aufgabe 2.12.** Berechnen Sie das Integral (2.88) mit Hilfe von Substitution und partieller Integration.

**Aufgabe 2.13.** Auf der positiven reellen Achse  $\Omega = \mathbb{R}_+$  sei

$$\rho(x) := \frac{1}{N} e^{-ax}. \quad (2.90)$$

Bestimmen Sie  $N$ , so dass dies eine Wahrscheinlichkeitsdichte definiert. Berechnen Sie den Erwartungswert und die Varianz von  $X$ .

## 2.5. Die Unschärferelation

Der Einfachheit halber beschränken wir uns zunächst auf ein ein-dimensionales Quantensystem, d.h. die Wellenfunktion lässt sich als  $\phi(x, t)$  schreiben. Nach der Born'schen Wahrscheinlichkeitsinterpretation ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $\rho(x, t)$  des durch die Wellenfunktion  $\phi$  beschriebenen Teilchens zur Zeit  $t$  durch  $\rho(x, t) = |\phi(x, t)|^2$  gegeben. Dazu sollte  $\rho$  normiert sein, d.h. (2.83) genügen, also

$$\int |\phi(x, t)|^2 dx = \int \bar{\phi}(x, t) \phi(x, t) dx = 1. \quad (2.91)$$

Die Erwartungswerte von  $X(x) = x$  und  $X^2$  bestimmen sich also durch

$$\langle X \rangle_{\phi(t)} = \int \bar{\phi}(x, t) x \phi(x, t) dx, \quad (2.92)$$

$$\langle X^2 \rangle_{\phi(t)} = \int \bar{\phi}(x, t) x^2 \phi(x, t) dx. \quad (2.93)$$

Hierbei beschreibt  $\langle X \rangle$  den Mittelwert von vielen Messungen von  $X$  in *identisch präparierten Systemen*. Eine experimentelle Überprüfung setzt also die Fähigkeit voraus, reproduzierbar ein Quantensystem in einem vorgegebenen Zustand zu präparieren. Mit den beiden Erwartungswerten (2.92), (2.93) können wir die Standardabweichung der Ortsmessung bestimmen als

$$\Delta_X^{\phi(t)} = \sqrt{\langle X^2 \rangle_{\phi(t)} - \langle X \rangle_{\phi(t)}^2}. \quad (2.94)$$

In Abschnitt 2.3 hatten wir gesehen, dass es sinnvoll sein kann, die Wellenfunktion  $\phi(x, t)$  als Fouriertransformierte einer Wellenfunktion  $\tilde{\phi}(k, t)$  zu schreiben, d.h.,

$$\phi(x, t) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int \tilde{\phi}(k, t) e^{ikx} dx. \quad (2.95)$$

Zu gegebenem  $\phi$  lässt sich  $\tilde{\phi}$  bestimmen durch die *inverse Fouriertransformation*

$$\tilde{\phi}(k, t) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \int \phi(x, t) e^{-ikx} dk. \quad (2.96)$$

Nach dem Satz von Plancherel ist  $\tilde{\phi}$  normiert,

$$\int |\tilde{\phi}(k, t)|^2 dk = \int \tilde{\phi}(k, t) \tilde{\phi}(k, t) dk = 1, \quad (2.97)$$

genau dann, wenn auch  $\phi$  normiert ist, d.h. (2.91) gilt. Analog zur Interpretation von  $\rho(x, t) = |\phi(x, t)|^2$  wollen wir

$$\varrho(k, t) = |\tilde{\phi}(k, t)|^2 \quad (2.98)$$

auffassen als die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Wellenvektor  $k$ . Nach der de Broglie Relation (2.65) zwischen Wellenvektor  $k$  und Impuls  $p$  würden wir dann den Erwartungswert des Impulses  $P$  und seines Quadrates schreiben können als

$$\langle P \rangle_{\phi(t)} = \hbar \int \tilde{\phi}(k, t) k \tilde{\phi}(k, t) dk, \quad (2.99)$$

$$\langle P^2 \rangle_{\phi(t)} = \hbar^2 \int \tilde{\phi}(k, t) k^2 \tilde{\phi}(k, t) dk. \quad (2.100)$$

Die Standardabweichung der Impulsmessung ist wiederum gegeben durch

$$\Delta_P^{\phi(t)} = \sqrt{\langle P^2 \rangle_{\phi(t)} - \langle P \rangle_{\phi(t)}^2}. \quad (2.101)$$

Berechnen wir als Beispiel die Standardabweichungen für das Gaußsche Wellenpaket (2.53). Nach den Ergebnissen von Abschnitt 2.4 hat

$$\varrho(k) = \frac{1}{\sqrt{\pi} B_K} e^{-\frac{(k-k_0)^2}{B_K^2}} \quad (2.102)$$

die Varianz  $\frac{B_K^2}{2}$ . Somit gilt

$$\Delta_P^{\phi} = \hbar \frac{B_K}{\sqrt{2}}. \quad (2.103)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte von  $\phi$  zur Zeit  $t = 0$ , (2.56),

$$\rho(x) = \frac{B_K}{\sqrt{\pi}} e^{-B_K^2(x-x_0)^2}, \quad (2.104)$$

hat die Varianz  $\frac{1}{2B_K^2}$ . Somit erhalten wir

$$\Delta_X^\phi = \frac{1}{\sqrt{2}B_K} = \frac{\hbar}{2\Delta_P^\phi} \quad (2.105)$$

Wir sehen also, dass die Verringerung der Standardabweichung für den Impuls zu einer Erhöhung der Standardabweichung für den Ort führt (und umgekehrt). Insbesondere gilt

$$\Delta_X^\phi \Delta_P^\phi = \frac{\hbar}{2}. \quad (2.106)$$

Ganz allgemein gilt für beliebige Wellenfunktionen  $\phi$  die *Unschärferelation*

$$\Delta_X^\phi \Delta_P^\phi \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (2.107)$$

Ein Beweis folgt später. Wir sehen also, dass das Gaußsche Wellenpaket die Unschärfe minimiert.

Die Unschärferelation (2.107) wird manchmal so interpretiert, dass bei einer Messung des Ortes dem Teilchen ein Impuls übertragen werden muss, der zu einer Unschärfe im Impuls führt.<sup>6</sup> Die Unschärferelation ist aber eigentlich eine Aussage über die Präparierbarkeit von Zuständen: Es gibt keinen Zustand, bei dem das Produkt der Standardabweichungen von Ort und Impuls, ermittelt über viele Messungen an identisch präparierten Systemen, kleiner als  $\frac{\hbar}{2}$  ist. Insbesondere werden diese Messungen nicht nacheinander ausgeführt, sondern jeweils entweder Ort oder Impuls gemessen.

**Aufgabe 2.14.** Gegeben sei die Wellenfunktion

$$\phi(x) = C e^{-a|x|}. \quad (2.108)$$

Bestimmen Sie  $C$ , so dass diese normiert ist. Bestimmen Sie den Erwartungswert und die Varianz von  $X$ . Berechnen Sie die Fouriertransformierte  $\tilde{\phi}(k)$  und bestimmen Sie den Erwartungswert und die Standardabweichung von  $P$ . Vergleichen Sie mit der Unschärferelation (2.107). Hinweis: Zur Behandlung des Betrages im Exponenten spalten Sie die Integration in zwei Teile,  $\int_{-\infty}^{\infty} = \int_{-\infty}^0 + \int_0^{\infty}$ .

**Aufgabe 2.15.** Wie die vorige Aufgabe, aber mit der Wellenfunktion

$$\phi(x) = \begin{cases} C \cos x & |x| \leq \frac{\pi}{2} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.109)$$

Hinweis: Verwenden Sie die Darstellung (2.33) des  $\cos$ .

In (2.99), (2.100) haben wir die Erwartungswerte von  $P$  und  $P^2$  durch Integrale von  $\tilde{\phi}$  (im Impulsraum) ausgedrückt. Dies ist auch durch Integrale von  $\phi$  (im Ortsraum) möglich. Dazu erinnern wir uns daran, dass

$$\tilde{\psi}(k) = k\tilde{\phi}(k) \iff \psi(x) = -i\partial_x\phi(x) \quad (2.110)$$

<sup>6</sup>Diese Interpretation wurde auch von Heisenberg vorgeschlagen.

gilt. Ausserdem gilt der Satz von Plancherel

$$\int \bar{\phi}(x)\psi(x)dx = \int \bar{\phi}(k)\tilde{\psi}(k)dk \quad (2.111)$$

und somit

$$\langle P \rangle_\phi = \hbar \int \bar{\phi}(k)k\tilde{\phi}(k)dk = \hbar \int \bar{\phi}(x)(-i\partial_x)\phi(x)dx. \quad (2.112)$$

Analog erhält man

$$\langle P^2 \rangle_\phi = \hbar^2 \int \partial_x \bar{\phi}(x)\partial_x \phi(x)dx = \hbar^2 \int |\partial_x \phi(x)|^2 dx. \quad (2.113)$$

Die Ausdrücke (2.112) und (2.113) führen häufig schneller zum Ziel als (2.99), (2.100), da nicht erst die Fouriertransformierte  $\tilde{\phi}$  berechnet werden muss. Eine nützliche Aussage ist folgende: sei  $\phi$  reell, d.h.  $\bar{\phi} = \phi$  und verschwinde an den Integrationsgrenzen. Dann gilt

$$\langle P \rangle_\phi = -i\hbar \int \phi(x)\partial_x \phi(x)dx = -\frac{i\hbar}{2} \int \partial_x \phi(x)^2 dx = -\frac{i\hbar}{2} \phi(x)^2 \Big| = 0, \quad (2.114)$$

d.h. der Erwartungswert des Impulses verschwindet für alle diese Wellenfunktionen. Bei der Verwendung von (2.112) und (2.113) ist allerdings Vorsicht geboten wenn  $\phi$  nicht stetig ist und somit die Ableitung auf  $\delta$  Distributionen führt. Solche Wellenfunktionen versuchen wir im Folgenden zu vermeiden.

**Aufgabe 2.16.** Bestimmen Sie den Erwartungswert und die Varianz von  $P$  für die Wellenfunktionen (2.108) und (2.109) mit Hilfe von (2.112) und (2.113) (bzw. (2.114), wenn anwendbar).

Schließlich sei noch kurz auf den drei-dimensionalen Fall eingegangen. Wir können dann eine Vektorwertige Zufallsvariable  $\vec{R} = (X, Y, Z)$  einführen für deren Erwartungswert gilt

$$\langle \vec{R} \rangle_\phi = \int |\phi(\vec{r}, t)|^2 \vec{r} d^3 \vec{r} = (\langle X \rangle_\phi, \langle Y \rangle_\phi, \langle Z \rangle_\phi). \quad (2.115)$$

Analog führt man den Vektorwertigen Impuls  $\vec{P} = (P_x, P_y, P_z)$  ein. Man hat dann drei Unschärferelationen für die drei Raumrichtungen:

$$\Delta_X \Delta_{P_x} \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta_Y \Delta_{P_y} \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \Delta_Z \Delta_{P_z} \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (2.116)$$

## 2.6. Die Schrödingergleichung

Wir haben gesehen, dass nach de Broglie ebene Wellen (2.44) Materiewellen beschreiben sollen, wobei der Wellenvektor  $\vec{k}$  und der Impuls  $\vec{p}$ , sowie die Kreisfrequenz  $\omega$  und die Energie den Zusammenhang (2.65) haben. Nach dem Superpositionsprinzip sind auch

Überlagerungen von ebenen Wellen möglich. Dies legt nahe, dass Materiewellen einer linearen Differenzialgleichung genügen. Um diese zu finden, erinnern wir daran, dass

$$i\partial_t e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} = \omega e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}, \quad -i\vec{\nabla} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} = \vec{k} e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)} \quad (2.117)$$

gilt, dass wir also durch Anwendung von  $i\partial_t$  und  $-i\vec{\nabla}$  auf eine ebene Welle die Kreisfrequenz  $\omega$  und den Wellenvektor  $\vec{k}$  bestimmen können. Andererseits gilt für ein nicht-relativistisches Teilchen der Masse  $m$  in Abwesenheit von Potentialen

$$E = \frac{|\vec{p}|^2}{2m}. \quad (2.118)$$

Einsetzen der de Broglie Relationen (2.65) und Ersetzen von  $\omega$  und  $\vec{k}$  durch  $i\partial_t$  und  $-i\vec{\nabla}$  führt auf

$$i\hbar\partial_t\phi = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi. \quad (2.119)$$

Dies ist die *zeitabhängige Schrödingergleichung* in Abwesenheit von Potentialen. Die Energie-Impuls-Relation für ein Teilchen im Potential  $V$  lautet

$$E(\vec{p}, \vec{r}) = \frac{|\vec{p}|^2}{2m} + V(\vec{r}). \quad (2.120)$$

Somit erhält man die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar\partial_t\phi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi(\vec{r}, t) + V(\vec{r})\phi(\vec{r}, t). \quad (2.121)$$

Den durch

$$(H\phi)(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi(\vec{r}) + V(\vec{r})\phi(\vec{r}) \quad (2.122)$$

definierten Differenzialoperator nennt man auch den *Hamiltonoperator*.

Die Schrödingergleichung ist eine partielle Differenzialgleichung, da Ableitungen nach  $\vec{r}$  und  $t$  vorkommen. Zur Lösung verwendet man häufig den *Separationsansatz*

$$\phi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r})e^{-i\omega t}. \quad (2.123)$$

Man beachte, dass ebene Wellen von dieser Form sind. Wie bei ebenen Wellen erhält man so nicht die allgemeine Lösung, sondern man muss Linearkombinationen von Lösungen der Form (2.123) zulassen. Lösungen der Form (2.123) nennt man *stationäre Lösungen*. Der Grund ist, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho(\vec{r}, t) = |\phi(\vec{r}, t)|^2 = |\phi(\vec{r})|^2 \quad (2.124)$$

unabhängig von  $t$  ist.

**Aufgabe 2.17.** Sei

$$\phi(\vec{r}, t) = C_1\phi_1(\vec{r})e^{-i\omega_1 t} + C_2\phi_2(\vec{r})e^{-i\omega_2 t}$$

eine Überlagerung von zwei stationären Lösungen mit verschiedenen Kreisfrequenzen  $\omega_1, \omega_2$ . Zeigen Sie, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte zeitabhängig ist und bestimme die Kreisfrequenz, mit der sie oszilliert.

Mit der Identifikation  $E = \hbar\omega$  genügt die stationäre Lösung (2.123) der *zeitunabhängigen Schrödingergleichung*

$$E\phi(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi(\vec{r}) + V(\vec{r})\phi(\vec{r}). \quad (2.125)$$

Mit Hilfe der Schrödingergleichung lässt sich der Zusammenhang zur klassischen Physik erläutern. Berechnen wir die Ableitung des Orts-Erwartungswerts:

$$\begin{aligned} \partial_t \langle \vec{R} \rangle_{\phi(t)} &= \int \left( \dot{\bar{\phi}}(\vec{r}, t) \vec{r} \phi(\vec{r}, t) + \bar{\phi}(\vec{r}, t) \vec{r} \dot{\phi}(\vec{r}, t) \right) d^3\vec{r} \\ &= \int \left( -i \frac{\hbar}{2m} \Delta \bar{\phi}(\vec{r}, t) \vec{r} \phi(\vec{r}, t) + i \bar{V}(\vec{r}) \bar{\phi}(\vec{r}, t) \vec{r} \phi(\vec{r}, t) \right. \\ &\quad \left. + i \bar{\phi}(\vec{r}, t) \vec{r} \frac{\hbar}{2m} \Delta \phi(\vec{r}, t) - i \bar{\phi}(\vec{r}, t) \vec{r} V(\vec{r}) \phi(\vec{r}, t) \right) d^3\vec{r} \\ &= -i \frac{\hbar}{2m} \int \bar{\phi}(\vec{r}, t) (\Delta(\vec{r}\phi(\vec{r}, t)) - \vec{r}\Delta\phi(\vec{r}, t)) d^3\vec{r} \\ &= -i \frac{\hbar}{m} \int \bar{\phi}(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \phi(\vec{r}, t) d^3\vec{r} \\ &= \frac{1}{m} \langle \vec{P} \rangle_{\phi(t)}. \end{aligned} \quad (2.126)$$

**Aufgabe 2.18.** Zeigen Sie analog, unter Verwendung von (2.112), dass auch

$$\partial_t \langle \vec{P} \rangle_{\phi(t)} = -\langle \vec{\nabla} V(\vec{R}) \rangle_{\phi(t)} = -\int |\phi(\vec{r}, t)|^2 \vec{\nabla} V(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.127)$$

gilt.

Wir sehen also, dass für die Erwartungswerte von Ort und Impuls ähnliche Relationen gelten wie in der klassischen Mechanik. Die Gleichungen (2.126) und (2.127) sind auch bekannt als das *Ehrenfest-Theorem*. Bei der Interpretation von (2.127) ist zu beachten, dass im allgemeinen

$$\langle \vec{\nabla} V(\vec{R}) \rangle_{\phi(t)} \neq \vec{\nabla} V(\langle \vec{R} \rangle_{\phi(t)}) \quad (2.128)$$

gilt (es sein denn  $V$  ist ein Polynom vom Grad 2, denn dann ist  $\vec{\nabla} V$  von Grad 1).

Bevor wir zu konkreten Lösungen der Schrödingergleichung kommen, führen wir noch ein grundlegendes Konzept ein. Nach der Born'schen Wahrscheinlichkeitsinterpretation beschreibt  $\rho(\vec{r}, t) = |\phi(\vec{r}, t)|^2$  die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte eines Teilchens zur Zeit  $t$ . Denken wir uns das Teilchen geladen mit Ladung  $e$ . Dann können wir  $\varrho(\vec{r}, t) = e\rho(\vec{r}, t)$  als Ladungsdichte interpretieren. Von dieser wissen wir, dass sie der *Kontinuitätsgleichung*

$$\partial_t \varrho = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} \quad (2.129)$$

mit der Stromdichte  $\vec{J}$  genügt. Diese beschreibt die Erhaltung der Ladung. Analog würden wir erwarten, dass es eine *Wahrscheinlichkeitsstromdichte*  $\vec{j}$  gibt, so dass

$$\partial_t \rho = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j} \quad (2.130)$$

gilt. Analog zur elektrischen Stromdichte  $\vec{J}$  würde sie den Fluss der Wahrscheinlichkeitsdichte beschreiben, d.h. der Fluss der Wahrscheinlichkeit durch ein Flächenelement  $d\vec{S}$  ist gegeben durch  $\vec{j} \cdot d\vec{S}$ . Die Kontinuitätsgleichung (2.130) würde dann die Erhaltung der Wahrscheinlichkeit beschreiben: Sei

$$W_V(t) := \int_V \rho(\vec{r}, t) d^3\vec{r} \quad (2.131)$$

die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zur Zeit  $t$  im Volumen  $V$  zu finden. Dann gilt

$$\partial_t W_V(t) = \int_V \partial_t \rho(\vec{r}, t) d^3r = - \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) d^3\vec{r} = - \int_{\partial V} \vec{j}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{S}. \quad (2.132)$$

Hierbei haben wir im letzten Schritt das Gaußsche Gesetz verwendet.  $d\vec{S}$  bezeichnet das nach aussen gerichtete Flächenelement. Wegen des Vorzeichens beschreibt der Ausdruck auf der rechten Seite also den Fluss der Wahrscheinlichkeit in das Volumen  $V$ . Für geladene Teilchen würde  $\vec{J} = e\vec{j}$  gelten, so dass auch (2.129) erfüllt ist. Es stellt sich heraus, dass solch eine Stromdichte tatsächlich existiert, nämlich

$$\vec{j} = \frac{i\hbar}{2m} \left( \vec{\nabla} \bar{\phi} \phi - \bar{\phi} \vec{\nabla} \phi \right) = \frac{\hbar}{m} \Im \left( \bar{\phi} \vec{\nabla} \phi \right) \quad (2.133)$$

Die Schrödingergleichung (2.121) bedingt nun die Kontinuitätsgleichung (2.130):

$$\begin{aligned} \partial_t (\bar{\phi} \phi) &= \frac{i\hbar}{2m} \vec{\nabla} \cdot \left( \bar{\phi} \vec{\nabla} \phi - \vec{\nabla} \bar{\phi} \phi \right) \\ \partial_t \bar{\phi} \phi + \bar{\phi} \partial_t \phi &= \frac{i\hbar}{2m} \left( \vec{\nabla} \bar{\phi} \cdot \vec{\nabla} \phi + \bar{\phi} \Delta \phi - \vec{\nabla} \bar{\phi} \cdot \vec{\nabla} \phi - \Delta \bar{\phi} \phi \right) \\ \frac{i\hbar}{2m} (-\Delta \bar{\phi} \phi + \bar{\phi} \Delta \phi) + \frac{i}{\hbar} (\bar{V} \bar{\phi} \phi - \bar{\phi} V \phi) &= \frac{i\hbar}{2m} (\bar{\phi} \Delta \phi - \Delta \bar{\phi} \phi). \end{aligned} \quad (2.134)$$

Da  $V$  reell ist, folgt die Identität der beiden Ausdrücke.

**Aufgabe 2.19.** Bestimmen Sie die Wahrscheinlichkeitsstromdichte der ebenen Welle (2.44).

Wie wir später sehen werden, ist die Wahrscheinlichkeitsstromdichte insbesondere bei der Behandlung von Streuprozessen nützlich.

### 3. Die eindimensionale Schrödinger-Gleichung

In Situationen, in denen die interessante Physik nur in einer der drei Raumrichtungen spielt, betrachtet man die eindimensionale Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\partial_t\phi(x,t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2\phi(x,t) + V(x)\phi(x,t) \quad (3.1)$$

oder ihre zeitunabhängige Version.

#### 3.1. Das Teilchen im Kasten

Betrachten wir ein Teilchen welches durch unendlich hohe Potenzialwände auf ein Intervall der Länge  $L$  eingeschränkt ist. Diese Wände beschreiben wir mathematisch durch *Dirichlet-Randbedingungen*

$$\phi(0,t) = 0, \quad \phi(L,t) = 0. \quad (3.2)$$

**Aufgabe 3.1.** Zeige, dass diese Randbedingungen implizieren, dass die Wahrscheinlichkeitsstromdichte am Rand verschwindet. Betrachte allgemeiner die Randbedingung  $\partial_x\phi(0) = c\phi(0)$  (Dirichlet entspricht dem Grenzfall  $c \rightarrow \infty$ ). Unter welcher Einschränkung an  $c$  verschwindet die Wahrscheinlichkeitsstromdichte am Rand  $x = 0$ ?

In der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung suchen wir also nach  $\phi(x)$  welches

$$-\partial_x^2\phi = \frac{2mE}{\hbar^2}\phi \quad (3.3)$$

mit der Randbedingung  $\phi(0) = 0 = \phi(L)$  erfüllen. Die allgemeine Lösung von (3.3) ist<sup>1</sup>

$$\phi(x) = A \cos kx + B \sin kx, \quad (3.4)$$

mit

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (3.5)$$

und komplexen Koeffizienten  $A, B$ . Aus der Randbedingung  $\phi(0) = 0$  folgt  $A = 0$ . Die Randbedingung  $\phi(L) = 0$  impliziert nun  $\sin kL = 0$ , d.h.

$$k = n\frac{\pi}{L}, \quad n \in \mathbb{N}. \quad (3.6)$$

---

<sup>1</sup>Man könnte die allgemeine Lösung auch schreiben als  $\phi(x) = Ce^{ikx} + De^{-ikx}$ . Diese Schreibweisen sind jedoch äquivalent: Man setze einfach  $C = \frac{1}{2}(A - iB)$ ,  $D = \frac{1}{2}(A + iB)$ .

Wir bezeichnen diese Wellenzahl mit  $k_n$ . Die zugehörige Energie  $E_n$  ist gegeben durch

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \quad (3.7)$$

Es treten also *diskrete Energieniveaus* auf. Dies ist eine allgemeine Eigenschaft von gebundenen Zuständen. Die Wellenfunktionen

$$\phi_n(x) = B_n \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (3.8)$$

sind also die Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung. Schließlich wollen wir noch die Normierung, d.h. (2.91) sicherstellen. Bestimmen wir also  $B_n$ , so dass dies gilt. Wir berechnen

$$\begin{aligned} \int_0^L |\phi(x)|^2 dx &= |B_n|^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx \\ &= |B_n|^2 \int_0^L \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{n\pi x}{L}\right) dx \\ &= \frac{L}{2} |B_n|^2. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Somit erhalten wir für die normierten Wellenfunktionen

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (3.10)$$

siehe auch Abbildung 3.1.

**Aufgabe 3.2.** Sei  $m \neq n$ . Zeige, dass dann gilt

$$\int_0^L \bar{\phi}_m(x) \phi_n(x) dx = 0. \quad (3.11)$$

Hier könnte (2.37) hilfreich sein. Zeige, dass dies impliziert, dass

$$\phi(x) = \sum_n c_n \phi_n(x) \quad (3.12)$$

mit  $c_n \in \mathbb{C}$  genau dann normiert ist, wenn

$$\sum |c_n|^2 = 1 \quad (3.13)$$

gilt.

**Aufgabe 3.3.** Skizzieren Sie die Wahrscheinlichkeitsdichten für  $\phi_1$  und  $\phi_2$ . Mit welcher Kreisfrequenz  $\omega_{12}$  oszilliert die Wahrscheinlichkeitsdichte für

$$\phi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_1(x, t) + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_2(x, t) \quad (3.14)$$

(vgl. Aufgabe 2.17)? Skizzieren Sie Wahrscheinlichkeitsdichten für  $t = \{0, 1, 2, 3\} \frac{2\pi}{\omega_{12}}$ .

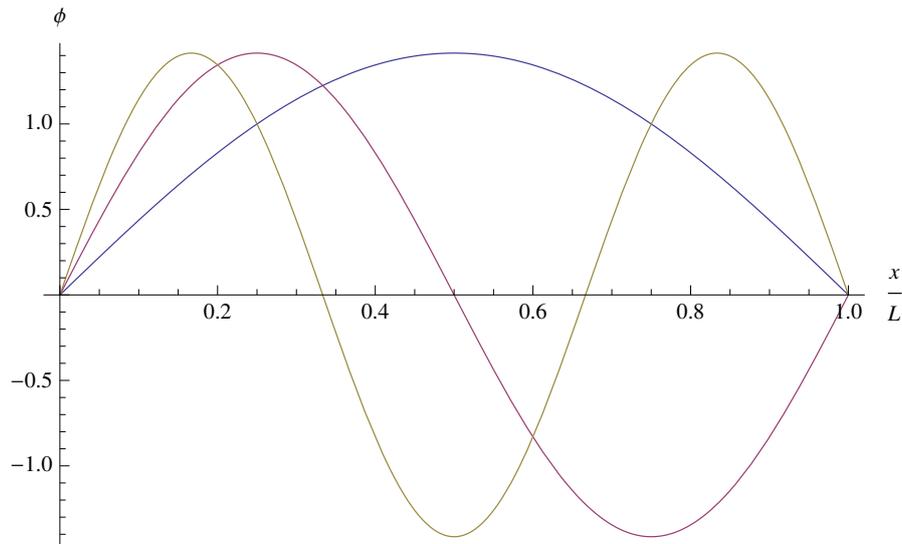


Abbildung 3.1.: Die Wellenfunktionen  $\phi_1$  (blau),  $\phi_2$  (violett) und  $\phi_3$  (gelb) für das Kastenpotenzial.

**Aufgabe 3.4.** Bestimmen Sie den Erwartungswert und die Standardabweichung von  $X$  und  $P$  für die Wellenfunktionen  $\phi_n$ . Überprüfen Sie die Gültigkeit der Unschärferelation (2.107). Für welches  $n$  wird das Produkt der Standardabweichungen minimal?

Wir wollen noch kurz erörtern, ob es Zustände mit negativer Energie  $E < 0$  geben kann: Die allgemeine Lösung lautet dann

$$\phi(x) = Ae^{k'x} + Be^{-k'x} \quad (3.15)$$

mit

$$k' = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}. \quad (3.16)$$

Die Randbedingung an  $x = 0$  führt auf  $A = -B$ , d.h.  $\phi(x) = 2A \sinh(k'x)$ . Der sinh hat jedoch keine weiteren Nullstellen, kann also in  $x = L$  nicht verschwinden. Somit gibt es keine Zustände mit negativer Energie.

### 3.2. Allgemeines zur zeitunabhängigen Schrödingergleichung

Wir wollen nun einige allgemeine Eigenschaften von Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\phi''(x) = \frac{2m}{\hbar^2}(V(x) - E)\phi(x) \quad (3.17)$$

besprechen. Zunächst ist es wichtig zu unterscheiden zwischen dem *klassisch erlaubten Gebiet*, wo  $E > V(x)$  gilt, und dem *klassisch verbotenen Gebiet*, wo  $E < V(x)$  gilt. In den beiden Gebieten unterscheidet sich das Vorzeichen des Faktors auf der rechten

Seite in (3.17), was ein qualitativ anderes Verhalten der Lösungen zur Folge hat. Dazu betrachten wir reelle Wellenfunktionen  $\phi(x)$  als Lösungen (dies ist keine Einschränkung, da sich eine allgemeine Lösung  $\phi$  zerlegen lässt in Real- und Imaginärteil, die auch beide Lösungen sind).

Betrachten wir nun das klassisch erlaubte Gebiet und nehmen an, dass  $\phi(x_0) > 0$ . Daraus folgt, dass  $\phi''(x_0) < 0$ . Die Wellenfunktion ist also konkav und krümmt sich zurück zur  $x$ -Achse. Umgekehrt ist die Wellenfunktion für  $\phi(x_0) < 0$  konvex. Daraus folgt ein oszillatorisches Verhalten der Wellenfunktion im klassisch erlaubten Bereich. Darüber hinaus ist die Oszillation um so schneller, je größer  $E$  ist.

Umgekehrt ist im klassisch verbotenen Gebiet die Wellenfunktion konvex für  $\phi(x_0) > 0$  und konkav für  $\phi(x_0) < 0$ . Daraus folgt dass der Betrag der Wellenfunktion für  $x > x_0$  oder für  $x < x_0$  unbeschränkt wächst (bis das klassisch verbotene Gebiet verlassen wird). Siehe Abbildung ... für eine Skizze der drei Möglichkeiten für  $\phi'(x_0) > 0$ . Daraus folgt, dass  $E > \min_{x \in \mathbb{R}} V(x)$  gelten muss, denn sonst wäre die ganze reelle Achse klassisch verbotenes Gebiet und die Wellenfunktion würde mindestens in eine Richtung unbeschränkt wachsen.

Im folgenden schränken wir uns ein auf Potenziale  $V$ , die im unendlichen von unten beschränkt sind, d.h.

$$V_\infty := \lim_{x \rightarrow \pm\infty} V(x) > -\infty. \quad (3.18)$$

Wir können nun zwei verschiedenen Typen von Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung unterscheiden. Für  $E > V_\infty$  ist der Bereich außerhalb eines beschränkten Gebiets klassisch erlaubt. Dies sind die *ungebundenen Zustände*. Die Wellenfunktion fällt im unendlichen nicht ab, sondern oszilliert, ähnlich wie eine ebene Welle  $\phi(x) = C e^{ikx}$ . Diese Wellenfunktionen sind nicht quadratintegrabel, aber im unendlichen beschränkt. Für jedes  $E > V_\infty$  gibt es solche Lösungen. Quadratintegrable Wellenfunktionen erhält man wie bei den ebenen Wellen durch Superposition. Dies ist möglich, da es, wie bei den ebenen Wellen, ein Kontinuum an möglichen Energien gibt.

Der andere Typ von Lösungen sind *gebundene Zustände* mit  $E < V_\infty$ . Ausserhalb eines beschränkten Gebiets ist also der klassisch verbotene Bereich. Dort wird die Wellenfunktion im allgemeinen für  $x \rightarrow \pm\infty$  divergieren, es sei denn man trifft genau die Lösung, die gegen 0 konvergiert, siehe die mittlere Kurve in Abbildung ... Für eine der beiden Seiten, z.B.  $x \rightarrow -\infty$ , ist dies für gegebenes  $E$  immer möglich. Erhält man jedoch für  $x \rightarrow \infty$  im Allgemeinen eine divergent Wellenfunktion. Nur für spezielle Werte von  $E$  erhält man Lösungen, die in beiden Richtungen gegen 0 konvergieren. Man spricht von einem diskreten Energiespektrum. Man kann zeigen, dass im Zustand niedrigster Energie die Wellenfunktion  $\phi$  keine Nullstellen hat. Für jeden nächsthöheren Zustand kommt eine Nullstelle hinzu.

### 3.3. Potentialtopf: Streuung, Tunneleffekt & gebundene Zustände

Wir betrachten nun den endlich tiefen Potentialtopf

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & |x| \leq \frac{L}{2} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.19)$$

Hierbei kann  $V_0$  sowohl positiv als auch negativ sein. Zunächst wollen wir Streuzustände betrachten, d.h. freie Teilchen, die auf eine Potentialbarriere treffen. Für  $V_0 > 0$  können wir die Situation sehen als ein Modell für ein  $\alpha$ -Teilchen, welches sich im Atomkern ( $x < \frac{L}{2}$ ) bewegt, und eine Potenzialbarriere durchqueren muss, um den Kern zu verlassen ( $\alpha$ -Zerfall).

In Aufgabe 2.19 haben wir gesehen, dass für  $k > 0$  die Wellenfunktionen

$$\phi(x) = C e^{\pm i k x} \quad (3.20)$$

einen Wahrscheinlichkeitsstrom in positive/negative  $x$ -Richtung mit Betrag  $|C|^2 \frac{\hbar k}{m}$  beschreiben. Wenn wir also eine von links einlaufende Welle beschreiben wollen, die am Potenzial reflektiert bzw. transmittiert wird, so stellen wir den Ansatz

$$\phi(x) = \begin{cases} e^{i k x} + R e^{-i k x} & x \leq -\frac{L}{2} \\ T e^{i k x} & x \geq \frac{L}{2} \end{cases} \quad (3.21)$$

mit  $k > 0$  für die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung (2.125) auf. Der springende Punkt ist hierbei, dass wir für  $x \geq \frac{L}{2}$  keine linkslaufende Komponente  $e^{-i k x}$  zulassen. Den Betrag der einlaufenden Welle haben wir auf 1 normiert. Daraus folgt, dass  $|R|^2$  und  $|T|^2$  die *Reflektions-* bzw. *Transmissionswahrscheinlichkeit* sind:

**Aufgabe 3.5.** Zeigen Sie, dass sie Wahrscheinlichkeitsstromdichte für (3.21) durch

$$j(x) = \frac{\hbar k}{m} \begin{cases} 1 - |R|^2 & x \leq -\frac{L}{2} \\ |T|^2 & x \geq \frac{L}{2} \end{cases} \quad (3.22)$$

gegeben ist. Argumentieren Sie mit der Stromerhaltung, dass daraus

$$|R|^2 + |T|^2 = 1 \quad (3.23)$$

folgt. Zeigen Sie ausserdem, dass man  $|T|^2$  als *Transmissionswahrscheinlichkeit* interpretieren kann.

Einsetzen von (3.21) in die zeitunabhängige Schrödingergleichung (2.125) zeigt, dass  $\phi$  eine Lösung ist für

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (3.24)$$

Einschränkungen an  $R, T$  erhalten wir nur, wenn wir die Gleichung auch im Bereich  $|x| \leq \frac{L}{2}$  lösen und dabei die korrekten *Anschlussbedingungen* beachten. Da unser Potenzial (3.19) einen Sprung in  $x = \pm \frac{L}{2}$  aufweist, fordern wir, dass  $\phi(x)$  und  $\phi'(x)$  stetig in  $x = \pm \frac{L}{2}$  sind. Wir können nicht die Stetigkeit von  $\phi''(x)$  in  $x = \pm \frac{L}{2}$  fordern, da dann die beiden Terme  $E\phi(x)$  und  $-\frac{\hbar^2}{2m}\phi''(x)$  stetig wären, während der dritte,  $V(x)\phi(x)$  Sprünge in  $x = \pm \frac{L}{2}$  hat. Dies kann also keine Lösung der Schrödingergleichung (2.125) sein. Andererseits sollten wir die Stetigkeit von  $\phi$  und  $\phi'$  in den Sprungstellen verlangen: Sei z.B.  $\phi$  stetig, aber  $\phi'$  habe einen Sprung in  $x = \pm \frac{L}{2}$ . Daraus folgt, dass  $\phi''$  ein Vielfaches der Dirac'schen  $\delta$ -Distribution ist. Da aber weder  $E\phi$  noch  $V\phi$  solch eine Singularität in  $x = \pm \frac{L}{2}$  haben, kann dies keine Lösung von (2.125) sein.<sup>2</sup>

Im Gebiet  $|x| \leq \frac{L}{2}$  lautet die Schrödingergleichung

$$\phi''(x) = -\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}\phi(x). \quad (3.25)$$

Hier sollten wir unterscheiden zwischen den beiden Fällen  $E \geq V_0$  und  $E < V_0$ . Im ersten Fall ist die allgemeine Lösung gegeben durch

$$\phi(x) = Ae^{iqx} + Be^{-iqx} \quad (3.26)$$

mit

$$q = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}. \quad (3.27)$$

Die Anschlussbedingungen liefern nun

$$e^{-ikL/2} + Re^{ikL/2} = Ae^{-iqL/2} + Be^{iqL/2}, \quad (3.28)$$

$$ike^{-ikL/2} - ikRe^{ikL/2} = iqAe^{-iqL/2} - iqBe^{iqL/2}, \quad (3.29)$$

$$Te^{ikL/2} = Ae^{iqL/2} + Be^{-iqL/2}, \quad (3.30)$$

$$ikTe^{ikL/2} = iqAe^{iqL/2} - iqBe^{-iqL/2}. \quad (3.31)$$

Einsetzen von (3.28) in (3.29) und von (3.30) in (3.31) liefert

$$i(k - q)e^{-ikL/2} - i(k + q)Re^{ikL/2} = -2iqBe^{iqL/2}, \quad (3.32)$$

$$i(k - q)Te^{ikL/2} = -2iqBe^{-iqL/2}. \quad (3.33)$$

---

<sup>2</sup>Ein äquivalentes Argument, das aber die Diskussion von  $\delta$  Distributionen vermeidet, ist folgendes: Integriere beide Seiten der Schrödinger-Gleichung (2.125) von  $L/2 - \varepsilon$  bis  $L/2 + \varepsilon$ . Wir erhalten

$$E \int_{L/2-\varepsilon}^{L/2+\varepsilon} \phi(x) dx = -\frac{\hbar^2}{2m} \phi'(x) \Big|_{L/2-\varepsilon}^{L/2+\varepsilon} + \int_{L/2-\varepsilon}^{L/2+\varepsilon} V(x)\phi(x) dx.$$

Die linke Seite und der zweite Term auf der rechten Seite verschwinden im Grenzfall  $\varepsilon \rightarrow 0$  (zumindest wenn  $\phi$  stetig ist). Der erste Term auf der rechten Seite verschwindet allerdings nicht, wenn  $\phi'$  einen Sprung hat, d.h. wenn die Grenzwerte von der rechten und der linken Seite der Sprungstelle  $L/2$  nicht übereinstimmen.

Daraus folgt

$$i(k-q)e^{-ikL/2} - i(k+q)Re^{ikL/2} = i(k-q)Te^{i(k+2q)L/2}, \quad (3.34)$$

d.h.

$$1 - \frac{k+q}{k-q}Re^{ikL} = Te^{i(k+q)L}. \quad (3.35)$$

Dies genügt noch nicht zur Bestimmung von  $R$  und  $T$ , da wir  $A$  auf zwei verschiedene Arten aufgelöst haben, um (3.32) und (3.33) zu erhalten. Wir können auch (3.30) in (3.28) einsetzen und erhalten

$$e^{-ikL/2} + Re^{ikL/2} = Te^{i(k-2q)L/2} + B(e^{iqL/2} - e^{-iq3L/2}). \quad (3.36)$$

Mit (3.33) ergibt sich

$$e^{-ikL/2} + Re^{ikL/2} = Te^{i(k-2q)L/2} - \frac{k-q}{2q}Te^{ikL/2}(e^{iqL} - e^{-iqL}), \quad (3.37)$$

d.h.

$$1 + Re^{ikL} = T \left( e^{i(k-q)L} - \frac{k-q}{2q}e^{ikL}2i \sin qL \right). \quad (3.38)$$

Einsetzen in (3.35) ergibt

$$1 + \frac{k+q}{k-q} - T \left( \frac{k+q}{k-q}e^{i(k-q)L} - \frac{k+q}{2q}e^{ikL}2i \sin qL \right) = Te^{i(k+q)L}. \quad (3.39)$$

Somit erhalten wir schliesslich durch Multiplikation mit  $q(k-q)$

$$T = \frac{1}{e^{ikL}} \frac{2kq}{2kq \cos qL - i(k^2 + q^2) \sin qL}. \quad (3.40)$$

Einsetzen in (3.35) liefert außerdem

$$R = \frac{1}{e^{ikL}} \frac{-i(k^2 - q^2) \sin qL}{2kq \cos qL - i(k^2 + q^2) \sin qL}. \quad (3.41)$$

Wie bereits diskutiert ist die Transmissions- bzw. Reflektionswahrscheinlichkeit durch  $|T|^2$  bzw.  $|R|^2$  gegeben.

**Aufgabe 3.6.** Überprüfe die Relation (3.23).

**Aufgabe 3.7.** Zeige, dass  $|T| \rightarrow 1$  im Limes  $E \rightarrow \infty$  bei festem  $V_0$ .

Am Auftreten von  $\sin qL$  im Zähler in (3.41) erkennt man, dass im Fall  $q = n\pi/L$  keine Reflexion stattfindet. Dies kann wiederum als ein Interferenzphänomen verstanden werden (die Teilwellen, die an den beiden Sprungstellen in  $x = \pm \frac{L}{2}$  reflektiert werden, interferieren destruktiv).

Betrachten wir nun den Fall  $E < V_0$ . Anstatt von (3.26) ist die allgemeine Lösung im Bereich  $|x| \leq L/2$  nun durch

$$\phi(x) = Ae^{px} + Be^{-px} \quad (3.42)$$

gegeben, mit

$$p = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}. \quad (3.43)$$

Analog zur obigen Rechnung erhält man<sup>3</sup>

$$T = \frac{1}{e^{ikL}} \frac{2kp}{2kp \cosh pL + i(k^2 - p^2) \sinh pL}, \quad (3.44)$$

und somit

$$|T|^2 = \frac{4k^2 p^2}{4k^2 p^2 \cosh^2 pL + (k^2 - p^2)^2 \sinh^2 pL} = \frac{4k^2 p^2}{4k^2 p^2 + (k^2 + p^2)^2 \sinh^2 pL}. \quad (3.45)$$

Dies ist immer ungleich 0, wenn auch exponentiell unterdrückt für  $pL \gg 1$ . Wir sehen also, dass ein Teil der Teilchen eine Potenzialbarriere durchqueren, die sie klassisch nicht durchqueren könnten. Man spricht vom *Tunneleffekt*. Dieser spielt eine große Rolle in der modernen Mikroelektronik. Man verwendet ihn auch zur Beschreibung des  $\alpha$ -Zerfalls.

**Aufgabe 3.8.** *Wir betrachten die Streuung an einer Potenzialschwelle,*

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x \leq 0 \\ V_0 & x > 0 \end{cases}. \quad (3.46)$$

*Zeige, dass für  $E > V_0$  der Ansatz für eine von links einlaufende Welle*

$$\phi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx} & x \leq 0 \\ Te^{iqx} & x > 0 \end{cases} \quad (3.47)$$

*mit  $k$  und  $q$  durch (3.24) und (3.27) gegeben, ist. Berechne die Wahrscheinlichkeitsstromdichte  $j$  und argumentiere, dass aus der Stromerhaltung*

$$k(1 - |R|^2) = q|T|^2 \quad (3.48)$$

*folgt. Gebe einen Ausdruck für die Transmissionswahrscheinlichkeit an. Bestimme  $R$  und  $T$  durch die Anschlussbedingungen und überprüfe (3.48). Bestimme die Transmissionswahrscheinlichkeit.*

---

<sup>3</sup>Formal kann man in (3.40) einfach  $q$  durch  $ip$  ersetzen und  $\cosh x = \cos ix$ ,  $\sinh x = -i \sin ix$  verwenden.

Schließlich wollen wir noch den Fall  $0 > E > V_0$  betrachten. Für  $|x| \geq \frac{L}{2}$  gilt also  $E < V(x)$ , d.h. dieser Bereich ist klassisch verboten. Wir erwarten also, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit dort im wesentlichen verschwindet. Man spricht von einem *gebundenen Zustand*. Dies ergibt sich wie folgt aus dem Formalismus: Die allgemeine Lösung im Bereich  $|x| \geq \frac{L}{2}$  ist gegeben durch

$$\phi(x) = \begin{cases} A_- e^{kx} + B_- e^{-kx} & x \leq -\frac{L}{2}, \\ A_+ e^{kx} + B_+ e^{-kx} & x \geq \frac{L}{2}, \end{cases} \quad (3.49)$$

mit

$$k = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}. \quad (3.50)$$

Damit die Wellenfunktion endlich bleibt für  $x \rightarrow \pm\infty$  muss gelten  $A_+ = B_- = 0$ . Zur Lösung ist es hilfreich, die Symmetrie des Problems auszunutzen. Sei  $\Pi$  der Spiegelungsoperator,

$$(\Pi\phi)(x) = \phi(-x). \quad (3.51)$$

Da das Potenzial spiegelsymmetrisch ist, gilt

$$\Pi H\phi = H\Pi\phi. \quad (3.52)$$

Sei nun  $\phi$  eine Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$H\phi = E\phi. \quad (3.53)$$

Wir können  $\phi$  zerlegen in den symmetrischen und den antisymmetrischen Anteil:

$$\phi = \phi_s + \phi_a, \quad (3.54)$$

$$\phi_s = \frac{1}{2}(\phi + \Pi\phi), \quad (3.55)$$

$$\phi_a = \frac{1}{2}(\phi - \Pi\phi). \quad (3.56)$$

Nun gilt

$$H\phi_{s/a} = \frac{1}{2}(H\phi \pm H\Pi\phi) = \frac{1}{2}(E\phi \pm \Pi H\phi) = \frac{1}{2}E(\phi \pm \Pi\phi) = E\phi_{s/a}. \quad (3.57)$$

Somit sind auch  $\phi_{s/a}$  Lösungen zur selben Energie. Wir können also o.B.d.A. annehmen, dass  $\phi$  entweder symmetrisch oder antisymmetrisch ist. Somit gilt auch  $B_+ = \pm A_-$ , d.h. für  $A_- = 1$  (um die Normierung können wir uns später kümmern)

$$\phi_{s/a}(x) = \begin{cases} e^{kx} & x \leq -\frac{L}{2}, \\ \pm e^{-kx} & x \geq \frac{L}{2}. \end{cases} \quad (3.58)$$

Die allgemeine Lösung für  $|x| \leq \frac{L}{2}$  ist

$$\phi_s(x) = A \cos qx, \quad \phi_a(x) = A \sin qx, \quad (3.59)$$

wobei  $q$  durch (3.27) gegeben ist. Aufgrund der Tatsache, dass wir die Symmetrie des Problems bereits berücksichtigt haben, genügt es, die Anschlussbedingung an  $x = \frac{L}{2}$  zu erfüllen (die an  $x = -\frac{L}{2}$  ist dann automatisch erfüllt). Für die symmetrische Wellenfunktion führt dies auf

$$e^{-k\frac{L}{2}} = A \cos q\frac{L}{2}, \quad (3.60)$$

$$-ke^{-k\frac{L}{2}} = -Aq \sin q\frac{L}{2}. \quad (3.61)$$

Einsetzen der ersten in die zweite Gleichung ergibt

$$\frac{k}{q} = \tan q\frac{L}{2}. \quad (3.62)$$

Gleichungen dieser Form nennt man *transzendente* Gleichungen. Lösungen können typischer Weise nicht in geschlossener Form angegeben werden. Qualitativ lassen sich allerdings Aussagen machen. Wir haben

$$k = \sqrt{-\frac{2mV_0}{\hbar^2} - q^2} \quad (3.63)$$

und somit lässt sich die obige Gleichung schreiben als

$$\sqrt{-\frac{2mV_0}{\hbar^2 q^2} - 1} = \tan q\frac{L}{2}. \quad (3.64)$$

Wir suchen nach Lösungen dieser Gleichung im Bereich  $0 < q < \frac{\sqrt{-2mV_0}}{\hbar}$  (dies entspricht gerade der Forderung  $0 > E > V_0$ ). Dies lässt sich wiederum umschreiben in die Suche nach Lösungen für

$$\sqrt{-\frac{mV_0 L^2}{2\hbar^2 y^2} - 1} = \tan y \quad (3.65)$$

für  $0 < y < \sqrt{\frac{-mV_0 L^2}{2\hbar^2}}$ . Die Funktion auf der linken Seite der Gleichung fällt monoton von  $+\infty$  bei  $y = 0$  auf 0 bei  $y = \sqrt{\frac{-mV_0 L^2}{2\hbar^2}}$  ab, während die Funktion auf der rechten Seite monoton von 0 bei  $y = 0$  auf  $+\infty$  bei  $y = \frac{\pi}{2}$  ansteigt, siehe Abbildung 3.2. Somit müssen sich die beiden Kurven mindestens einmal schneiden. Es gibt somit immer mindestens eine symmetrische Lösung. Weitere Lösungen gibt es im Bereich  $\pi \leq y < \frac{3\pi}{2}$ . Dazu muss offenbar

$$-mV_0 L^2 > 2\pi^2 \hbar^2 \quad (3.66)$$

gelten. Wenn also der Topf nicht tief oder breit genug ist, oder die Masse zu klein, gibt es keine weiteren gebundenen Zustände mit symmetrischer Wellenfunktion.

**Aufgabe 3.9.** *Betrachte die antisymmetrischen Wellenfunktionen. Gibt es immer eine antisymmetrische Lösung? Falls nein, gebe ein Kriterium dafür an, dass es mindestens eine gibt. Gebe auch ein Kriterium dafür an, dass es genau  $n$  antisymmetrische Lösungen gibt. Wie lautet das analoge Kriterium für die symmetrischen Lösungen?*

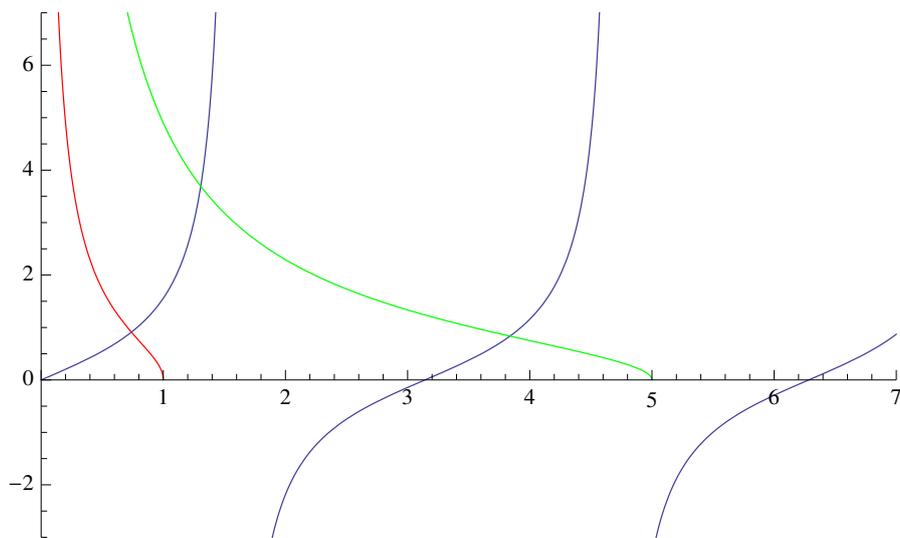


Abbildung 3.2.: Die beiden Seiten der Gleichung (3.65) als Funktion von  $y$ . Die blaue Kurve ist der Tangens, während die rote und die grüne Kurve die linke Seite zeigen für  $\frac{-mV_0L^2}{2\hbar^2} = 1$  bzw. 25.

## 4. Der mathematische Formalismus der Quantenmechanik

Wir haben bis jetzt mit Wellenfunktionen im Orts- und Impulsraum gearbeitet und die entsprechenden Wahrscheinlichkeitsinterpretationen kennengelernt. Außerdem haben wir die Dynamik der Wellenfunktionen mit Hilfe der Schrödingergleichung beschrieben. Das Ziel dieses Kapitels ist es, einen allgemeinen mathematischen Rahmen kennenzulernen, in dem die Orts- oder Impulsraumwellenfunktionen als Spezialfälle auftreten. Dies ermöglicht die Beschreibung anderer Quantensysteme, z.B. des Spins. Außerdem erlaubt dieser Rahmen die Beschreibung anderer Observablen (beobachtbarer Größen), z.B. Energie oder Drehimpuls. Schließlich erleichtern die allgemeinen Aussagen, die wir kennenlernen werden, auch konkrete Rechnungen, z.B. beim harmonischen Oszillator.

### 4.1. Zustände und der Hilbertraum

Physikalische Zustände haben wir bis jetzt beschrieben mit komplexwertigen Wellenfunktionen  $\psi(\vec{r})$ . Zur Beschreibung einzelner Teilchen mussten diese normierbar sein, d.h.

$$\|\psi\|^2 = \int \bar{\psi}(\vec{r})\psi(\vec{r})d^3\vec{r} < \infty. \quad (4.1)$$

Man nennt solche Wellenfunktionen *quadratintegrabel* und den Raum dieser Wellenfunktionen  $L^2(\mathbb{R}^3)$ . Für die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten spielte die Phase von  $\psi$  keine Rolle, d.h.  $\psi$  und  $e^{i\theta}\psi$  mit  $\theta \in \mathbb{R}$  beschreiben denselben physikalischen Zustand.

Wir haben auch mehrfach davon Gebrauch gemacht, dass sich Wellenfunktionen superponieren lassen, d.h. gegeben  $\psi_1$  und  $\psi_2$  ist auch

$$\psi = \xi_1\psi_1 + \xi_2\psi_2 \quad (4.2)$$

eine sinnvolle Wellenfunktion, wobei  $\xi_{1/2}$  komplexe Koeffizienten sind. Man nennt dies eine *komplexe Linearkombination*, und einen Raum, der auch komplexe Linearkombinationen von beliebigen Elementen enthält, einen *komplexen Vektorraum*. Die Norm (4.1) kann man interpretieren als einen Spezialfall der *Sesquilinearform*

$$\langle \psi | \phi \rangle = \int \bar{\psi}(\vec{r})\phi(\vec{r})d^3\vec{r}, \quad (4.3)$$

in folgendem Sinne:

$$\|\psi\|^2 = \langle \psi | \psi \rangle. \quad (4.4)$$

Eine Sesquilinearform auf einem komplexen Vektorraum  $V$  ist dabei eine Abbildung  $V \times V \rightarrow \mathbb{C}$ , die

$$\overline{\langle \psi, \phi \rangle} = \langle \phi, \psi \rangle, \quad (4.5)$$

$$\langle \psi | \lambda_1 \phi_1 + \lambda_2 \phi_2 \rangle = \lambda_1 \langle \psi | \phi_1 \rangle + \lambda_2 \langle \psi | \phi_2 \rangle \quad (4.6)$$

erfüllt.

**Aufgabe 4.1.** Überprüfe, dass (4.3) eine Sesquilinearform ist. Zeige, dass aus (4.5) und (4.6) auch

$$\langle \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 | \phi \rangle = \bar{\lambda}_1 \langle \psi_1 | \phi \rangle + \bar{\lambda}_2 \langle \psi_2 | \phi \rangle \quad (4.7)$$

folgt.

Einen komplexen Vektorraum mit Sesquilinearform, die mit (4.4) eine Norm definiert, d.h.

$$\|\psi\|^2 \geq 0 \quad \text{und} \quad \|\psi\|^2 = 0 \iff \psi = 0, \quad (4.8)$$

nennt man einen *Hilbertraum* (wir übergehen hier einige mathematische Subtilitäten). Für den Raum der quadratintegrablen Wellenfunktionen ist dies der Fall. Dies führt uns zu unserem ersten Postulat:

**Postulat 1.** Die reinen<sup>1</sup> Zustände eines quantenmechanischen Systems werden beschrieben durch Vektoren  $\psi \neq 0$  eines Hilbertraums  $\mathcal{H}$ . Dabei beschreiben die Vektoren  $\psi$  und  $\xi\psi$  mit  $\xi \in \mathbb{C}$  denselben physikalischen Zustand.

Die zweite Aussage bezieht sich auf die Tatsache, dass globale Phasen nicht beobachtbar sind (die Wellenfunktionen  $\psi(x)$  und  $\xi\psi(x)$  führen zum Beispiel auf den selben Erwartungswert von Ort und Impuls). Im allgemeinen nehmen wir an, dass die Vektoren, die einen physikalischen Zustand beschreiben, normiert sind,  $\|\psi\| = 1$ . Dies legt den Vektor jedoch nur bis auf ein Vielfaches von  $e^{i\theta}$ ,  $\theta \in \mathbb{R}$ , d.h. eine Phase, fest.

Die Sesquilinearform kann als Verallgemeinerung des Skalarprodukts  $\vec{u} \cdot \vec{v}$  gesehen werden (dabei ist der Vektorraum  $V = \mathbb{R}^3$  reell und endlich-dimensional, und die Abbildung geht in die reellen Zahlen). Deshalb nennt man eine Sesquilinearform auch ein Skalarprodukt. Es gilt  $\vec{v} \cdot \vec{w} = 0$  genau dann wenn  $\vec{v}$  und  $\vec{w}$  orthogonal sind. Analog nennt man  $\phi, \psi \in \mathcal{H}$  *orthogonal*, wenn gilt  $\langle \phi | \psi \rangle = 0$ . In  $V$  gilt die Ungleichung  $|\vec{v} \cdot \vec{w}| \leq |\vec{v}| |\vec{w}|$ . Analog gilt in einem Hilbertraum die *Cauchy-Schwarzsche Ungleichung*

$$|\langle \psi | \phi \rangle| \leq \|\psi\| \|\phi\|. \quad (4.9)$$

---

<sup>1</sup>Dies sind Zustände, die keine statistischen Überlagerungen anderer Zustände sind. Das klassische Analogon wäre ein Punkt im Phasenraum. Ein klassischer nicht reiner Zustand wäre eine Wahrscheinlichkeitsdichte auf dem Phasenraum, wie sie im zweiten Teil der Vorlesung eine Rolle spielen wird. Zur Präparation von reinen Zuständen, siehe Postulat 4.

Daraus folgt auch die *Dreiecksungleichung*:

$$\begin{aligned}
\|\psi + \phi\|^2 &= \langle \psi + \phi | \psi + \phi \rangle \\
&= \|\psi\|^2 + \|\phi\|^2 + \langle \psi | \phi \rangle + \langle \phi | \psi \rangle \\
&= \|\psi\|^2 + \|\phi\|^2 + 2\Re\langle \psi | \phi \rangle \\
&\leq \|\psi\|^2 + \|\phi\|^2 + 2|\langle \psi | \phi \rangle| \\
&\leq \|\psi\|^2 + \|\phi\|^2 + 2\|\psi\|\|\phi\| \\
&= (\|\psi\| + \|\phi\|)^2.
\end{aligned} \tag{4.10}$$

Das einfachste nicht-triviale Beispiel für einen Hilbertraum ist  $\mathbb{C}^2$ , d.h. die Menge bestehend aus Paaren  $(c_1, c_2)$  von komplexen Zahlen mit skalarer Multiplikation und Addition

$$\lambda(c_1, c_2) = (\lambda c_1, \lambda c_2), \quad (c_1, c_2) + (d_1, d_2) = (c_1 + d_1, c_2 + d_2) \tag{4.11}$$

und Sesquilinearform

$$\langle (c_1, c_2) | (d_1, d_2) \rangle = \bar{c}_1 d_1 + \bar{c}_2 d_2. \tag{4.12}$$

**Aufgabe 4.2.** Zeige, dass (4.5), (4.6) und (4.8) erfüllt sind.

Ein wichtiges Konzept in der Theorie der Hilberträume sind *Orthonormalsysteme*. Dabei handelt es sich um Mengen  $\{e_i\}_{i \in I}$  von Elementen, die normiert und paarweise orthogonal sind, d.h.

$$\langle e_i | e_j \rangle = \delta_{ij}. \tag{4.13}$$

Hierbei ist  $\delta_{ij}$  das Kronecker- $\delta$ , definiert durch

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}. \tag{4.14}$$

Die diskrete Indexmenge  $I$  kann hier endlich, z.B.  $I = \{1, 2\}$ , oder unendlich, z.B.  $I = \mathbb{N}$ , sein. Ein Orthonormalsystem ist *vollständig*, wenn gilt:

$$\langle e_i | \psi \rangle = 0 \quad \forall i \in I \iff \psi = 0. \tag{4.15}$$

Ein vollständiges Orthonormalsystem nennen wir auch eine *Basis*. Die *Dimension* eines Hilbertraums definiert man als die Anzahl der Elemente einer Basis. Man kann zeigen, dass diese für alle Basen gleich ist.

**Aufgabe 4.3.** Zeige, dass  $\{e_1 = (1, 0), e_2 = (0, 1)\}$  und  $\{f_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, i), f_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, -i)\}$  Basen von  $\mathbb{C}^2$  bilden.

**Aufgabe 4.4.** Hilbertraumvektoren  $\{\phi_i\}_{i \in I}$  nennt man linear unabhängig, wenn

$$\sum_{i \in I} c_i \phi_i = 0 \implies c_i = 0 \quad \forall i \in I \tag{4.16}$$

gilt. Zeige, dass gilt

$$\{\phi_i\}_{i \in I} \text{ bilden Orthonormalsystem} \implies \{\phi_i\}_{i \in I} \text{ sind linear unabhängig.}$$

*Hinweis:* Bilde das Skalarprodukt der linken Seite von (4.16) mit  $\phi_j$  für alle  $j \in I$ .

Wir haben auch bereits ein Orthonormalsystem mit unendlich vielen Elementen kennengelernt: Wie wir in Abschnitt 3.1 gesehen haben, bilden die Wellenfunktionen  $\phi_n$ , (3.10), ein Orthonormalsystem für den Raum der quadratintegrablen Funktionen auf  $[0, L]$ . Man kann zeigen, dass dieses auch vollständig ist, d.h. eine Basis ist.

Die komplexen Zahlen  $\langle e_i | \phi \rangle$  nennt man die Koeffizienten von  $\phi$  bzgl. der Basis  $\{e_i\}_{i \in I}$ . Zwei Vektoren  $\phi, \psi$  stimmen genau dann überein, wenn alle ihre Koeffizienten übereinstimmen: Aus der Vollständigkeit folgt

$$\langle e_i | \phi - \psi \rangle = 0 \quad \forall i \in I \iff \phi - \psi = 0. \quad (4.17)$$

Daraus folgt, dass sich  $\phi \in \mathcal{H}$  eindeutig als Linearkombination von Basiselementen schreiben lässt,

$$\phi = \sum_{i \in I} \langle e_i | \phi \rangle e_i \quad (4.18)$$

denn beide Seiten haben dieselben Koeffizienten: Für die rechte Seite berechnen wir

$$\langle e_i | \sum_{j \in I} \langle e_j | \phi \rangle e_j \rangle = \sum_{j \in I} \langle e_j | \phi \rangle \langle e_i | e_j \rangle = \sum_{j \in I} \langle e_j | \phi \rangle \delta_{ij} = \langle e_i | \phi \rangle, \quad (4.19)$$

was genau dem  $i$ ten Koeffizienten der linken Seite entspricht. Die Eindeutigkeit folgt daraus, dass eine andere Linearkombination von Basiselementen andere Koeffizienten hätte, und somit nicht mit  $\phi$  übereinstimmen kann.

Seien nun  $\psi, \phi$  Vektoren mit Basiskoeffizienten  $c_i, d_i$  bzgl. derselben Basis  $\{e_i\}$ . Dann gilt

$$\langle \psi | \phi \rangle = \left\langle \sum_{i \in I} c_i e_i \middle| \sum_{j \in I} d_j e_j \right\rangle = \sum_{i, j \in I} \bar{c}_i d_j \langle e_i | e_j \rangle = \sum_{i \in I} \bar{c}_i d_i. \quad (4.20)$$

Eine manchmal hilfreiche Schreibweise für einen Vektor  $\psi$  Basiskoeffizienten  $c_i$  ist die Anordnung der  $c_i$  als ein Spaltenvektor:

$$\psi = \sum_{i \in I} c_i e_i \quad \hat{=} \quad \underline{\psi} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (4.21)$$

Aus (4.20) folgt, dass sich das Skalarprodukt als Produkt von Spaltenvektoren schreiben lässt:

$$\langle \psi | \phi \rangle = (\bar{c}_1 \quad \bar{c}_2 \quad \dots) \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \underline{\psi}^* \underline{\phi}, \quad (4.22)$$

wobei  $\underline{\psi}^*$  das Adjungierte von  $\underline{\psi}$  ist, d.h. die Verkettung von komplexer Konjugation und Transposition. Die Darstellung eines gegebenen  $\psi$  als Spaltenvektor  $\underline{\psi}$  hängt natürlich von der Wahl der Basis ab.

Analog zum Konzept von Untervektorräumen (z.B. Geraden und Ebenen durch den Ursprung in  $\mathbb{R}^3$ ), definiert man auch *Unter-Hilberträume*: Eine Teilmenge  $\mathcal{K} \subset \mathcal{H}$  ist ein Unter-Hilbertraum, wenn es mit dem von  $\mathcal{H}$  geerbten Skalarprodukt einen Hilbertraum bildet. Das ist genau dann der Fall, wenn  $\mathcal{K}$  abgeschlossen ist bzgl. komplexer Linearkombination:

$$\psi_1, \psi_2 \in \mathcal{K} \implies \xi_1 \psi_1 + \xi_2 \psi_2 \in \mathcal{K} \quad \forall \xi_i \in \mathbb{C}. \quad (4.23)$$

**Aufgabe 4.5.** Sei  $\mathcal{K}$  ein Unter-Hilbertraum von  $\mathcal{H}$ . Wir definieren sein orthogonales Komplement

$$\mathcal{K}^\perp := \{\phi \in \mathcal{H} \mid \langle \psi | \phi \rangle = 0 \quad \forall \psi \in \mathcal{K}\}. \quad (4.24)$$

Zeige, dass auch  $\mathcal{K}^\perp$  ein Unter-Hilbertraum ist.

Eine häufig verwendete Schreibweise ist die sogenannte *bra-ket*-Notation. Dabei schreibt man einen Vektor  $\phi \in \mathcal{H}$  als ein *ket*,  $|\phi\rangle$ . Ein *bra*  $\langle \psi |$  kann nun interpretiert werden als ein Element des Dualraums  $\mathcal{H}^*$ , d.h. des Raums der linearen Abbildungen  $\mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C}$ :

$$\langle \psi | (|\phi\rangle) := \langle \psi | \phi \rangle. \quad (4.25)$$

Man kann sich ein ket als einen Spalten- und ein bra als einen Zeilenvektor denken.

## 4.2. Observablen und Operatoren auf dem Hilbertraum

Wir erinnern uns an die Bestimmung des Erwartungswert des Ortes für eine Wellenfunktion  $\psi \in L^2(\mathbb{R})$ :

$$\langle X \rangle_\psi = \int \bar{\psi}(x) x \psi(x) dx. \quad (4.26)$$

Dies lässt sich schreiben als

$$\langle X \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{X} \psi \rangle, \quad (4.27)$$

wobei  $\hat{X}$  ein *Operator* auf dem Hilbertraum der quadratintegrablen Wellenfunktionen ist, d.h. einer Wellenfunktion  $\psi$  ordnet er eine neue Wellenfunktion<sup>2</sup>  $\hat{X}\psi$  zu, die durch

$$(\hat{X}\psi)(x) = x\psi(x) \quad (4.28)$$

gegeben ist. Dieser Operator ist *linear*, d.h.

$$\hat{X}(\xi_1 \psi_1 + \xi_2 \psi_2) = \xi_1 \hat{X}\psi_1 + \xi_2 \hat{X}\psi_2. \quad (4.29)$$

Wir nennen  $\hat{X}$  den *Ortsoperator*.

<sup>2</sup>Es gibt hier eine mathematische Subtilität: Die neue Wellenfunktion ist i.A. nicht quadratintegrabel, d.h. sie liegt i.A. gar nicht wieder im Hilbertraum. Man spricht von einem *unbeschränkten* Operator. Mathematisch führt das zu einigen Komplikationen, über die wir hier hinweg sehen werden.

Wir erinnern uns auch an den Ausdruck für den Erwartungswert des Impulses für eine Wellenfunktion  $\psi$ :

$$\langle P \rangle_\psi = -i\hbar \int \bar{\psi}(x) \partial_x \psi(x) dx. \quad (4.30)$$

Dies lässt sich wiederum schreiben als

$$\langle P \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{P} \psi \rangle \quad (4.31)$$

mit dem *Impulsoperator*

$$(\hat{P}\psi)(x) = -i\hbar \partial_x \psi(x). \quad (4.32)$$

Für Wellenfunktionen  $\psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$  definiert man analog 3 Orts- und Impulsoperatoren:

$$(\hat{X}_j \phi)(x_1, x_2, x_3) := x_j \phi(x_1, x_2, x_3), \quad (\hat{P}_j \phi)(x_1, x_2, x_3) := -i\hbar \partial_j \phi(x_1, x_2, x_3). \quad (4.33)$$

Diese lassen sich wiederum zu Vektoren  $\hat{X} = (\hat{X}_1, \hat{X}_2, \hat{X}_3)$  und  $\hat{P} = (\hat{P}_1, \hat{P}_2, \hat{P}_3)$  zusammenfassen.

Auch in der Schrödingergleichung ist uns bereits ein linearer Operator begegnet, der Hamiltonoperator  $\hat{H}$ , siehe (2.122) (dort wurde er als  $H$  bezeichnet).

Im Rahmen der Quantenmechanik wird nun angenommen, dass sich jede physikalische Observable  $O$  ausdrücken lassen durch einen linearen Operator  $\hat{O}$  auf dem entsprechenden Hilbertraum, wobei der Erwartungswert im Zustand  $\psi$  gegeben ist durch

$$\langle O \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{O} \psi \rangle. \quad (4.34)$$

Diese Erwartungswerte sollten reell sein, d.h.

$$\overline{\langle O \rangle_\psi} = \langle O \rangle_\psi \iff \langle \hat{O} \psi | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{O} \psi \rangle. \quad (4.35)$$

Dies ist erfüllt, wenn wir fordern, dass  $\hat{O}$  *selbstadjungiert* ist. Man nennt  $A^*$  das *adjungierte* eines linearen Operators  $A$ , wenn gilt<sup>3</sup>

$$\langle \psi | A \phi \rangle = \langle A^* \psi | \phi \rangle \quad \forall \psi, \phi. \quad (4.36)$$

**Aufgabe 4.6.** Zeige, dass gilt

$$\langle A \phi | \psi \rangle = \langle \phi | A^* \psi \rangle, \quad (4.37)$$

$$(A^*)^* = A, \quad (4.38)$$

$$(\lambda A)^* = \bar{\lambda} A^*. \quad (4.39)$$

Ein Operator  $A$  heißt *selbstadjungiert* oder *hermitesch*, wenn  $A^* = A$ . Offenbar gilt dann

$$\langle A \psi | \psi \rangle = \langle \psi | A \psi \rangle, \quad (4.40)$$

so dass der Erwartungswert eines selbstadjungierten Operators tatsächlich reell ist.

Somit ist unser nächstes Postulat:

---

<sup>3</sup>Für unbeschränkte Operatoren, siehe Fußnote 2, ist die Definition des Adjungierten um einiges komplexer.

**Postulat 2.** Eine physikalische Messgröße (Observable)  $O$  wird beschrieben durch einen selbstadjungierten linearen Operator  $\hat{O}$ , und der Erwartungswert im Zustand  $\psi$  (d.h. der Mittelwert über viele Messungen an identisch präparierten Systemen) ist gegeben durch (4.34).

Bevor wir zu allgemeinen Eigenschaften linearer (selbstadjungierter) Operatoren kommen, wollen wir schnell überprüfen, dass  $\hat{X}$  und  $\hat{P}$  tatsächlich selbstadjungiert sind. Für  $\hat{X}$  gilt

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{X}\psi | \phi \rangle &= \int \overline{(\hat{X}\psi)(x)} \phi(x) dx \\
 &= \int \overline{x\psi(x)} \phi(x) dx \\
 &= \int \bar{\psi}(x) x \phi(x) dx \\
 &= \int \bar{\psi}(x) (\hat{X}\phi)(x) dx \\
 &= \langle \psi | \hat{X}\phi \rangle.
 \end{aligned} \tag{4.41}$$

Für  $\hat{P}$  finden wir

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{P}\psi | \phi \rangle &= \int \overline{-i\hbar\psi'(x)} \phi(x) dx \\
 &= i\hbar \int \partial_x \overline{\psi(x)} \phi(x) dx \\
 &= i\hbar \left( \bar{\psi}(x)\phi(x) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int \bar{\psi}(x) \partial_x \phi(x) dx \right) \\
 &= \int \bar{\psi}(x) (-i\hbar\phi'(x)) dx \\
 &= \langle \psi | \hat{P}\phi \rangle.
 \end{aligned} \tag{4.42}$$

Hier haben wir verwendet, dass die Wellenfunktionen quadratintegabel sind, d.h. im Unendlichen verschwinden.

### 4.2.1. Lineare Operatoren auf dem Hilbertraum

Im Rahmen dieser Vorlesung werden wir nur lineare Operatoren behandeln, so dass im Folgenden einfach nur von Operatoren die Rede sein wird.

Wie wir gesehen haben, kann man Hilbertraum-Vektoren mit Hilfe einer Basis als Spaltenvektoren darstellen. Analog kann man Operatoren als Matrizen darstellen. Wir haben gesehen, dass aus der Vollständigkeit der Basis folgt, dass zwei Vektoren  $\phi$ ,  $\psi$  genau dann gleich sind, wenn sie dieselben Koeffizienten  $\langle e_i | \psi \rangle$ ,  $\langle e_j | \phi \rangle$  bzgl. einer Basis  $\{e_i\}_{i \in I}$  haben. Etwas analoges gilt auch für Operatoren. Zwei Operatoren  $A$ ,  $B$  sind dann gleich, wenn gilt

$$A\psi = B\psi \quad \forall \psi \in \mathcal{H}. \tag{4.43}$$

Da sich jedes  $\psi \in \mathcal{H}$  schreiben lässt als Linearkombination der Basisvektoren,<sup>4</sup>

$$\psi = \sum_j c_j e_j, \quad (4.44)$$

und  $A$  und  $B$  linear sind, genügt es zu zeigen, dass

$$Ae_j = Be_j \quad \forall j, \quad (4.45)$$

denn dann gilt

$$B\psi = \sum_j Bc_j e_j = \sum_j c_j B e_j = \sum_j c_j A e_j = \sum_j A c_j e_j = A\psi. \quad (4.46)$$

Nun sind die Vektoren  $Ae_j$  und  $Be_j$  genau dann gleich, wenn ihre Koeffizienten bzgl. der Basis  $\{e_i\}$  übereinstimmen. Daraus folgt, dass (4.45) genau dann erfüllt ist, wenn gilt

$$\langle e_i | Ae_j \rangle = \langle e_i | Be_j \rangle \quad \forall i, j. \quad (4.47)$$

Man nennt

$$a_{ij} := \langle e_i | Ae_j \rangle \quad (4.48)$$

die *Matrixelemente* des Operators  $A$ . Somit sind zwei Operatoren genau dann gleich, wenn Ihre Matrixelemente bzgl. einer Basis übereinstimmen.

Es ist nun einfach zu zeigen, dass

$$A = \sum_{ij} a_{ij} |e_i\rangle \langle e_j| \quad (4.49)$$

gilt, wobei  $|e_i\rangle \langle e_j|$  eine suggestive Schreibweise für den Operator ist, der wie folgt wirkt:

$$(|e_i\rangle \langle e_j|) \psi = e_i \langle e_j | \psi \rangle. \quad (4.50)$$

Nach obigem genügt es zu zeigen, dass beide Seiten in (4.49) dieselben Matrixelemente haben. Für die rechte Seite berechnen wir

$$\langle e_i | \sum_{kl} a_{kl} |e_k\rangle \langle e_l| e_j \rangle = \sum_{kl} a_{kl} \delta_{ik} \delta_{lj} = a_{ij}. \quad (4.51)$$

Sei nun  $\psi$  durch (4.44) gegeben. Für die Basiskoeffizienten von  $A\psi$  erhalten wir

$$\langle e_i | A\psi \rangle = \sum_{k,l,j} a_{k,l} c_j \langle e_i | e_k \rangle \langle e_l | e_j \rangle = \sum_{k,l,j} a_{k,l} c_j \delta_{ik} \delta_{lj} = \sum_j a_{ij} c_j. \quad (4.52)$$

Inbesondere sehen wir, dass auf den zur Basis  $\{e_i\}$  gehörenden Spaltenvektoren  $A$  als Matrixmultiplikation mit

$$\underline{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots \\ a_{21} & a_{22} & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix} \quad (4.53)$$

dargestellt ist, d.h.

$$\underline{A}\psi = \underline{A}c. \quad (4.54)$$

<sup>4</sup>Hier und im Folgenden sind die Summen immer über die Elemente von der Indexmenge  $I$  zu verstehen.

**Aufgabe 4.7.** Zeige, dass die Matrixdarstellung von  $A^*$  gegeben ist durch das adjungierte der Matrixdarstellung von  $A$ .

**Aufgabe 4.8.** Gebe die Matrixdarstellung des Operators  $|e_1\rangle\langle e_2|$  in der Basis  $\{e_i\}$  an.

**Aufgabe 4.9.** Zeige, dass gilt

$$(|\psi\rangle\langle\phi|)^* = |\phi\rangle\langle\psi|. \quad (4.55)$$

Eine wichtige Eigenschaft von Operatoren ist, dass man sie verketteten kann. Seien  $A, B$  Operatoren, dann ist auch  $AB$ , definiert durch

$$(AB)\psi := A(B\psi) \quad (4.56)$$

ein Operator.

**Aufgabe 4.10.** Überprüfe, dass  $AB$  ein linearer Operator ist.

Ein spezieller Operator ist der *Einsoperator*  $\mathbb{1}$ , definiert durch

$$\mathbb{1}\psi := \psi. \quad (4.57)$$

Offensichtlich ist dies ein neutrales Element für die Operatorverkettung:

$$\mathbb{1}A = A = A\mathbb{1}. \quad (4.58)$$

**Aufgabe 4.11.** Bestimme die Matrixelemente des Einsoperators bzgl. einer beliebigen Basis  $\{e_i\}$ . Wie sieht die entsprechende Matrix aus? Zeige dass der Einsoperator bezüglich einer beliebigen Basis die Darstellung

$$\mathbb{1} = \sum_i |e_i\rangle\langle e_i| \quad (4.59)$$

hat.

Für die Operatorverkettung gilt:

- Die Verkettung ist distributiv, d.h. es gilt

$$(A + B)(C + D) = AC + AD + BC + BD. \quad (4.60)$$

- Die Verkettung ist assoziativ, d.h. es gilt

$$(AB)C = A(BC). \quad (4.61)$$

Insbesondere kann man bei Operatorprodukten die Klammerung weglassen.

- Es gilt

$$(AB)^* = B^*A^*. \quad (4.62)$$

- Das Operatorprodukt entspricht dem Matrixprodukt der Matrixdarstellungen, d.h.

$$\underline{AB} = \underline{A} \underline{B}. \quad (4.63)$$

Zum Beweis von (4.61) müssen wir zeigen dass beide Seiten auf allen  $\psi \in \mathcal{H}$  übereinstimmen:

$$((AB)C)\psi = (AB)(C\psi) = A(B(C\psi)) = A((BC)\psi) = (A(BC))\psi. \quad (4.64)$$

Zum Beweis von (4.62) berechnen wir

$$\langle \psi | AB\phi \rangle = \langle A^*\psi | B\phi \rangle = \langle B^* A^*\psi | \phi \rangle. \quad (4.65)$$

Zum Beweis von (4.63) berechnen wir die Matrixkoeffizienten von  $AB$ :

$$\begin{aligned} \langle e_i | AB e_j \rangle &= \langle e_i | A \mathbb{1} B e_j \rangle \\ &= \sum_k \langle e_i | A e_k \rangle \langle e_k | B e_j \rangle \\ &= \sum_k a_{ik} b_{kj}. \end{aligned} \quad (4.66)$$

Hier haben den Einsoperator  $\mathbb{1}$  eingefügt und (4.59) verwendet.  $a_{ik}$  und  $b_{kj}$  sind hier die Matrixelemente von  $A$  und  $B$  und der Ausdruck auf der rechten Seite entspricht gerade dem Matrixprodukt.

Die Operatorverkettung ist zwar assoziativ, aber nicht kommutativ, d.h. es gilt i.A. NICHT  $AB = BA$ :

**Aufgabe 4.12.** Betrachte die beiden Operatoren  $A, B$ , die bezüglich einer Basis des  $\mathbb{C}^2$  die Matrixdarstellung

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.67)$$

haben. Berechne  $AB$  und  $BA$  in dieser Basis.

### 4.2.2. Selbstadjungierte Operatoren

Ein wichtiges Charakteristikum eines Operators  $A$  sind seine *Eigenvektoren* und *Eigenwerte*, d.h. die Vektoren  $\psi$  und Zahlen  $a$ , für die gilt

$$A\psi = a\psi. \quad (4.68)$$

Sei nun  $A$  ein selbstadjungierter Operator. Es gilt:

- Die Eigenwerte von  $A$  sind reell.
- Die Menge der Eigenvektoren zu einem Eigenwert  $a$  bilden einen Unter-Hilbertraum  $\mathcal{H}_a$ . Eigenwerte, für die die Dimension von  $\mathcal{H}_a$  größer als 1 ist, nennt man *entartet*.

- Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal.

Zum Beweis der ersten Aussage nehme an, dass  $A\psi = a\psi$ . Dann gilt

$$a\langle\psi|\psi\rangle = \langle\psi|A\psi\rangle = \langle A\psi|\psi\rangle = \bar{a}\langle\psi|\psi\rangle. \quad (4.69)$$

Zum Beweis der zweiten Aussage müssen wir Abgeschlossenheit unter Linearkombinationen überprüfen, siehe (4.23). Sei also  $\psi_{1/2} \in \mathcal{H}_a$ . Dann gilt

$$A(\xi_1\psi_1 + \xi_2\psi_2) = \xi_1A\psi_1 + \xi_2A\psi_2 = \xi_1a\psi_1 + \xi_2a\psi_2 = a(\xi_1\psi_1 + \xi_2\psi_2), \quad (4.70)$$

und somit auch  $\xi_1\psi_1 + \xi_2\psi_2 \in \mathcal{H}_a$ . Zum Beweis der dritten Aussage nehme an, dass  $A\psi_{1/2} = a_{1/2}\psi_{1/2}$  mit  $a_1 \neq a_2$ . Dann gilt

$$a_1\langle\psi_2|\psi_1\rangle = \langle\psi_2|A\psi_1\rangle = \langle A\psi_2|\psi_1\rangle = \bar{a}_2\langle\psi_2|\psi_1\rangle = a_2\langle\psi_2|\psi_1\rangle. \quad (4.71)$$

Dies ist für  $a_1 \neq a_2$  nur möglich wenn  $\langle\psi_2|\psi_1\rangle = 0$ .

Wir wollen uns nun zunächst einschränken auf einen endlich-dimensionalen Hilbertraum  $\mathcal{H} \simeq \mathbb{C}^n$ . Ein selbstadjungierter Operator  $A : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$  lässt sich also auffassen als selbstadjungierte  $n \times n$  Matrix. Die Menge  $\Sigma(A)$  der Eigenwerte nennt man das *Spektrum* von  $A$ . Nach einem Ergebnis aus der linearen Algebra gilt, dass die Unterräume  $\mathcal{H}_a$  zu den verschiedenen Eigenwerten  $a$  den ganzen Hilbertraum aufspannen. Das heißt, wenn  $\{e_i^a\}_{i \in I_a}$  eine Basis von  $\mathcal{H}_a$  ist, bildet

$$\{e_i^a | a \in \Sigma(A), i \in I_a\} \quad (4.72)$$

eine Basis von  $\mathcal{H}$ . In dieser Basis ist  $A$  offenbar durch eine Diagonalmatrix

$$\underline{A} = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & \dots \\ 0 & a_2 & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix} \quad (4.73)$$

dargestellt.

**Aufgabe 4.13.** Auf dem Hilbertraum  $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$  seien die Operatoren

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.74)$$

gegeben. Zeigen Sie, dass diese selbstadjungiert sind und bestimmen Sie die Eigenwerte und Basen von Eigenvektoren.

### 4.2.3. Projektionsoperatoren und der Messprozess

Ein *Projektionsoperator* (oder *Projektor*)  $P$  ist definiert durch die beiden Eigenschaften

$$P^* = P, \quad P^2 = P. \quad (4.75)$$

Daraus folgt, dass ein Projektor nur die Eigenwerte 0 und 1 hat: Sei  $\psi$  ein Eigenvektor zum Eigenwert  $a$ . Dann gilt

$$a\psi = P\psi = P^2\psi = Pa\psi = a^2\psi, \quad (4.76)$$

und somit  $a^2 = a$ . Dies wird nur von  $a = 0$  und  $a = 1$  erfüllt. Man sagt, dass  $P$  auf den Eigenraum  $\mathcal{H}_1$  zum Eigenwert 1 projiziert. Ausserdem gilt  $\mathcal{H}_1^\perp = \mathcal{H}_0$ .<sup>5</sup>

Offenbar ist auch  $Q := \mathbb{1} - P$  ein Projektor:

$$Q^* = (\mathbb{1} - P)^* = \mathbb{1} - P^* = \mathbb{1} - P = Q, \quad (4.77)$$

$$Q^2 = (\mathbb{1} - P)(\mathbb{1} - P) = \mathbb{1} - 2P + P^2 = \mathbb{1} - P = Q. \quad (4.78)$$

Ausserdem gilt

$$PQ = P(\mathbb{1} - P) = P - P^2 = 0 \quad (4.79)$$

und auch  $QP = 0$ .  $Q$  projiziert auf  $\mathcal{H}_0$ , d.h. den Eigenraum von  $P$  zum Eigenwert 0.

Nach diesen abstrakten Definition wollen wir etwas Intuition gewinnen. Denken wir uns den Vektorraum  $V = \mathbb{R}^3$ . Den Untervektorraum, der von einem Vektor  $\vec{v}$  aufgespannt wird (d.h. die Gerade durch den Ursprung in Richtung  $\vec{v}$ ) nennen wir  $V_{\vec{v}}$ . Wir können nun jeden Vektor auf diesen Unterraum projizieren,

$$\vec{w} \mapsto P_{\vec{v}}\vec{w} := \frac{\vec{v} \cdot \vec{w}}{\vec{v} \cdot \vec{v}} \vec{v}, \quad (4.80)$$

siehe auch Abbildung.... Dieser Operator erfüllt

$$(P_{\vec{v}}\vec{w}) \cdot \vec{z} = \frac{(\vec{v} \cdot \vec{w})(\vec{v} \cdot \vec{z})}{\vec{v} \cdot \vec{v}} = \vec{w} \cdot (P_{\vec{v}}\vec{z}) \quad (4.81)$$

$$P_{\vec{v}}P_{\vec{v}}\vec{w} = P_{\vec{v}}\left(\frac{\vec{v} \cdot \vec{w}}{\vec{v} \cdot \vec{v}} \vec{v}\right) = \frac{\vec{v} \cdot \vec{w}}{\vec{v} \cdot \vec{v}} \frac{\vec{v} \cdot \vec{v}}{\vec{v} \cdot \vec{v}} \vec{v} = P_{\vec{v}}\vec{w}. \quad (4.82)$$

Der Operator  $\mathbb{1} - P_{\vec{v}}$  projiziert auf den Unterraum  $V_{\vec{v}}^\perp$ , d.h. den Raum, der von allen Vektoren gebildet wird, die orthogonal zu  $\vec{v}$  sind (d.h. eine Ebene durch den Ursprung). Wenn  $\vec{v}$  normiert ist, fällt der Normierungsfaktor in (4.80) natürlich weg. Wenn  $\vec{v}$  normiert ist und  $\vec{v} = (v_1, v_2, v_3)$ , so ist die Matrixdarstellung von  $P_{\vec{v}}$  gegeben durch

$$P_{\vec{v}} = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} (v_1 \ v_2 \ v_3) = \begin{pmatrix} v_1^2 & v_1 v_2 & v_1 v_3 \\ v_2 v_1 & v_2^2 & v_2 v_3 \\ v_3 v_1 & v_3 v_2 & v_3^2 \end{pmatrix}. \quad (4.83)$$

Sei nun  $\psi$  ein normierter Vektor eines Hilbertraums  $\mathcal{H}$ . Dann ist

$$P_\psi := |\psi\rangle\langle\psi| \quad (4.84)$$

<sup>5</sup>Dies folgt daraus, dass  $P$  selbstadjungiert ist, und somit die Eigenräume den gesamten Hilbertraum aufspannen. Somit lässt sich  $\psi \in \mathcal{H}$  eindeutig zerlegen in  $\psi = \psi_1 + \psi_0$  mit  $\psi_i \in \mathcal{H}_i$ . Aus  $\psi \in \mathcal{H}_1^\perp$  folgt aber  $\psi_1 = 0$ .

ein Projektor:

$$P_\psi^* = (|\psi\rangle\langle\psi|)^* = |\psi\rangle\langle\psi| = P_\psi, \quad (4.85)$$

$$P_\psi^2 = |\psi\rangle\langle\psi| |\psi\rangle\langle\psi| = |\psi\rangle\langle\psi|. \quad (4.86)$$

Offenbar projiziert er auf den durch  $\psi$  aufgespannten Unterraum  $\mathcal{H}_\psi := \{\lambda\psi \mid \lambda \in \mathbb{C}\}$ .

**Aufgabe 4.14.** Seien  $\psi, \phi$  normierte Vektoren eines Hilbertraums. Zeige, dass

$$P = P_\psi + P_\phi \quad (4.87)$$

genau dann ein Projektor ist, wenn  $\langle\psi|\phi\rangle = 0$  gilt. Auf welchen Unterraum projiziert  $P$ ?

Analog zur Konstruktion des Projektors auf den eindimensionalen Unterraum  $\mathcal{H}_\psi$  kann man auch Projektoren auf beliebige Unterräume konstruieren. Sei  $\mathcal{H}'$  ein Unterraum und  $\{e_i\}$  eine Basis von  $\mathcal{H}'$ . Dann definiert

$$P_{\mathcal{H}'} := \sum_i |e_i\rangle\langle e_i| \quad (4.88)$$

den Projektor auf  $\mathcal{H}'$ . Man kann zeigen, dass diese Definition unabhängig von der Wahl der Basis ist (analog zur Tatsache, dass der Einsoperator in jeder Basis die Form (4.59) hat).

Sei nun  $A$  ein selbstadjungierter Operator und  $\mathcal{H}_a$  die Eigenräume zu den Eigenwerten  $a$ . Dann hat  $A$  die *Spektralzerlegung*

$$A = \sum_{a \in \Sigma(A)} a P_{\mathcal{H}_a}. \quad (4.89)$$

Mit Hilfe der Spektralzerlegung können wir Funktionen von selbstadjungierten Operatoren definieren. Sei  $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$ . Dann definiert man<sup>6</sup>

$$f(A) = \sum_{a \in \Sigma(A)} f(a) P_{\mathcal{H}_a}. \quad (4.90)$$

Sei z.B.  $f(x) = 1$ . Dann gilt

$$f(A) = \sum_{a \in \Sigma(A)} P_{\mathcal{H}_a} = \mathbb{1}, \quad (4.91)$$

wobei wir verwendet haben, dass die Unterräume  $\mathcal{H}_a$  ganz  $\mathcal{H}$  aufspannen.

**Aufgabe 4.15.** Seien  $f, g : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$  Funktionen. Zeige, dass gilt

$$f(A)g(A) = (fg)(A), \quad (4.92)$$

$$f(A)^* = \bar{f}(A). \quad (4.93)$$

Hierbei ist  $(fg)(x) = f(x)g(x)$  und  $\bar{f}(x) = \overline{f(x)}$ . Hinweis: Verwende die Spektralzerlegung und die Tatsache, dass die Unterräume zu verschiedenen Eigenwerten  $a_1 \neq a_2$  orthogonal sind, so dass gilt

$$P_{\mathcal{H}_{a_1}} P_{\mathcal{H}_{a_2}} = 0. \quad (4.94)$$

<sup>6</sup>Wir vernachlässigen wiederum mathematische Subtilitäten falls  $A$  oder  $f$  unbeschränkt sind.

**Aufgabe 4.16.** Sei  $A$  ein selbstadjungierter Operator. Zeige, dass  $A$  ein Projektor ist, wenn  $A$  nur die Eigenwerte 0 und 1 hat.

**Aufgabe 4.17.** Bestimme die Projektoren  $P_{\mathcal{H}_\lambda}$  für die Eigenräume der in (4.74) gegebenen Operatoren  $\sigma_i$ . Beachte dabei, dass für einen normierten Vektor  $\psi = (c_1, c_2, \dots) \in \mathbb{C}^n$ , der entsprechende Projektor durch die Matrix

$$P_\psi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} (\bar{c}_1 \quad \bar{c}_2 \quad \dots) \quad (4.95)$$

gegeben ist. Überprüfe die Gleichung (4.89) für  $A = \sigma_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ .

Wir können nun beschreiben, was bei einer Messung geschieht:

**Postulat 3.** Bei der Messung einer Observablen  $A$ , die durch einen Operator  $\hat{A}$  dargestellt ist, beschreibt die Menge  $\Sigma(\hat{A})$  der Eigenwerte von  $\hat{A}$  die möglichen Ergebnisse der Messung. Die Wahrscheinlichkeit im Zustand  $\psi$ , einen bestimmten Wert  $a$  zu messen, ist gegeben durch

$$P(a) = \langle \psi | P_{\mathcal{H}_a} \psi \rangle. \quad (4.96)$$

Wird  $a$  gemessen, befindet sich das System danach im Zustand

$$\|P_{\mathcal{H}_a} \psi\|^{-1} P_{\mathcal{H}_a} \psi. \quad (4.97)$$

Sei  $\{e_i^a\}$  eine Basis von  $\mathcal{H}_a$ . Dann lässt sich die Wahrscheinlichkeit (4.96) schreiben als

$$P(a) = \langle \psi | P_{\mathcal{H}_a} \psi \rangle = \sum_i \langle \psi | e_i^a \rangle \langle e_i^a | \psi \rangle = \sum_i |\langle e_i^a | \psi \rangle|^2. \quad (4.98)$$

Dieses Postulat ist kompatibel mit Postulat 2: Gegeben die Wahrscheinlichkeiten  $P(a)$  ergibt sich der Erwartungswert als

$$\langle A \rangle = \sum_{a \in \Sigma(\hat{A})} a P(a) = \sum_{a \in \Sigma(\hat{A})} a \langle \psi | P_{\mathcal{H}_a} \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle, \quad (4.99)$$

wobei wir im letzten Schritt die Spektralzerlegung (4.89) verwendet haben.

**Aufgabe 4.18.** Wir betrachten ein System, das durch den Hilbertraum  $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$  beschrieben wird. Wir messen die Observable, die durch  $\sigma_3$ , siehe (4.74) beschrieben wird, und messen den Wert 1. In welchem Zustand befindet sich unser System nun? Nun messen wir die Observable, die durch  $\sigma_1$  beschrieben wird. Wie groß sind die Wahrscheinlichkeiten, die Werte  $\pm 1$  zu messen? Angenommen, wir messen den Wert 1. In welchem Zustand befindet sich unser System nun? Schließlich messen wir noch einmal die Observable, die durch  $\sigma_3$  beschrieben wird. Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, wieder den Wert 1 zu messen?

Die Annahme, dass sich durch die Messung der Zustand verändert, nennt man die *Reduktion des Zustands*. Sie bildet die experimentelle Tatsache ab, dass bei einer zweiten Messung am selben System derselbe Wert gemessen wird. Durch die Reduktion kann man durch Messung von Observablen einen Zustand präparieren indem man die Systeme, bei denen andere als der gewünschte Wert gemessen wird, verwirft. Dieses Vorgehen ist jedoch problematisch, wenn der entsprechende Eigenwert  $a$  entartet ist, da der Zustand nach der Messung dann nicht eindeutig bestimmt ist. Wir brauchen dann noch eine weitere Observable, um die Vektoren in  $\mathcal{H}_a$  zu unterscheiden. Das führt zum Konzept von *vollständigen Sätzen kommutierender Observablen*.

#### 4.2.4. Vollständige Sätze kommutierender Observablen und reine Zustände

Seien nun  $A, B$  zwei selbstadjungierte Operatoren. Wir wollen uns nun fragen, ob es eine Basis  $\{e_i\}$  von gemeinsamen Eigenvektoren gibt, d.h.

$$Ae_i = a_i e_i, \quad Be_i = b_i e_i. \quad (4.100)$$

Wenn es eine solche Basis gibt, haben  $A$  und  $B$  in dieser Basis Diagonalform,

$$\underline{A} = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & \dots \\ 0 & a_2 & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix}, \quad \underline{B} = \begin{pmatrix} b_1 & 0 & \dots \\ 0 & b_2 & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix}. \quad (4.101)$$

Insbesondere kommutieren  $A$  und  $B$ , d.h.

$$[A, B] := AB - BA = 0. \quad (4.102)$$

Es gilt aber auch die Umkehrung: Wenn  $A, B$  kommutieren, d.h. (4.102) erfüllen, gibt es eine Basis von gemeinsamen Eigenvektoren konstruieren. Denn sei  $a$  ein Eigenwert von  $A$ . Es gilt dann

$$B\mathcal{H}_a \subset \mathcal{H}_a. \quad (4.103)$$

Denn sei  $\psi \in \mathcal{H}_a$ . Dann gilt

$$AB\psi = BA\psi = aB\psi, \quad (4.104)$$

und somit  $B\psi \in \mathcal{H}_a$ . Wir können also  $B$  einschränken auf  $\mathcal{H}_a$  und den Operator  $B|_{\mathcal{H}_a}$  diagonalisieren, d.h. eine Basis  $\{e_i^a\}_{i \in I_a}$  von  $\mathcal{H}_a$ , bestehend aus Eigenvektoren zu  $B$ , angeben. Wenn wir das für alle  $a \in \Sigma(A)$  machen, erhalten wir eine Basis  $\{e_i^a \mid a \in \Sigma(A), i \in I_a\}$  von gemeinsamen Eigenvektoren. Somit haben wir gezeigt: Es gibt genau dann eine Basis von gemeinsamen Eigenvektoren zu  $A, B$ , wenn (4.102) gilt.

Die Existenz einer Basis von gemeinsamen Eigenvektoren kann für die Lösung von Eigenwert-Gleichungen hilfreich sein. Zum Beispiel haben wir in Abschnitt 3.3 bei der Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung ausgenutzt, dass  $[H, \Pi] = 0$ . Daraus folgt, dass die Eigenräume  $\mathcal{H}_E$  zu gegebenem Eigenwert  $E$  zerfallen in Eigenräume von  $\Pi$ , d.h.

$$\mathcal{H}_E = \mathcal{H}_E^+ \oplus \mathcal{H}_E^-, \quad (4.105)$$

wobei  $\mathcal{H}_E^\pm$  Eigenräume zu  $\Pi$  mit Eigenwert  $\pm 1$ , d.h. symmetrische oder antisymmetrische Wellenfunktionen sind. Somit kann man sich bei der Suche nach Eigenvektoren von  $H$  auf symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktionen einschränken.

Eine wichtige Rolle spielen nun *vollständige Sätze kommutierender Observablen* (vSkO). Diese sind Mengen  $\{A_i\}$  von selbstadjungierten Operatoren, die paarweise kommutieren,

$$[A_i, A_j] = 0 \quad \forall i, j, \quad (4.106)$$

mit einer Basis  $\{e_n\}$  von gemeinsamen Eigenvektoren,

$$A_i e_n = a_{in} e_n, \quad (4.107)$$

in der jeder Eigenvektor  $e_n$  eindeutig durch seine Eigenwerte  $\{a_{1n}, a_{2n}, \dots\}$  bestimmt ist (d.h. es gibt keine zwei Vektoren  $e_n, e_m, m \neq n$  mit denselben Eigenwerten).

**Postulat 4.** *Ein reiner Zustand wird präpariert durch Messung von Observablen  $O_1, \dots, O_n$ , die einen vollständigen Satz kommutierender Observablen bilden, und dem Verwerfen aller Systeme, bei denen die Messergebnisse  $o_1, \dots, o_n$  nicht mit den gewünschten übereinstimmen.*

**Aufgabe 4.19.** *Berechne die Kommutatoren*

$$[\sigma_1, \sigma_2], \quad [\sigma_2, \sigma_3], \quad [\sigma_3, \sigma_1] \quad (4.108)$$

der in (4.74) definierten Operatoren.

**Aufgabe 4.20.** *Auf  $\mathcal{H} = \mathbb{C}^3$  seien die Operatoren*

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad C = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.109)$$

gegeben. Überprüfe, dass es sich um selbstadjungierte Operatoren handelt. Bestimme Eigenwerte und Basen von Eigenvektoren. Berechne die Kommutatoren  $[A, B]$ ,  $[B, C]$ ,  $[C, A]$ . Welche Teilmengen von  $\{A, B, C\}$  bilden ein vollständiges System kommutierender Operatoren? Gebe jeweils eine Basis von gemeinsamen Eigenvektoren an.

#### 4.2.5. Uneigentliche Eigenvektoren

Die Tatsache, dass wir es i.A. mit Operatoren auf einem unendlich-dimensionalen Hilbertraum zu tun haben, führt zu mathematischen Komplikationen. Betrachten wir als Beispiel die Eigenvektoren  $\phi_p$  des Impulsoperators  $\hat{P}$ , d.h.

$$-i\hbar\phi'_p = p\phi_p. \quad (4.110)$$

Dies wird gelöst durch

$$\phi_p(x) = e^{\frac{i}{\hbar}px}. \quad (4.111)$$

Diese Funktionen sind nicht quadratintegral, und liegen somit nicht im Hilbertraum  $L^2(\mathbb{R})$ . Für  $p \in \mathbb{R}$  sind die Funktionen zumindest beschränkt, während sie für  $\Im p \neq 0$  entweder für  $x \rightarrow +\infty$  oder für  $x \rightarrow -\infty$  divergieren. Für  $p \in \mathbb{R}$  spricht man von *uneigentlichen Eigenvektoren* von  $\hat{P}$ . Die entsprechenden Eigenwerte bilden stets ein Kontinuum, in diesem Fall die reelle Achse  $\mathbb{R}$ . Man spricht auch vom kontinuierlichen Teil des Spektrums.

Da uneigentliche Eigenvektoren nicht im Hilbertraum liegen, können Sie auch keine Orthonormalitätsrelation der Form (4.13) erfüllen. Stattdessen fordert man

$$\langle \phi_\lambda | \phi_{\lambda'} \rangle = \delta(\lambda - \lambda'). \quad (4.112)$$

Hierbei ist  $\delta$  die Dirac  $\delta$  Distribution, definiert durch Integration mit einer glatten Testfunktion  $f$ :

$$\int f(x)\delta(x)dx = f(0). \quad (4.113)$$

Somit ist (4.112) eigentlich zu verstehen als

$$\begin{aligned} \left\langle \int f(\lambda)\phi_\lambda d\lambda \middle| \int g(\lambda')\phi_{\lambda'} d\lambda' \right\rangle &= \int \bar{f}(\lambda)g(\lambda')\delta(\lambda - \lambda')d\lambda d\lambda' \\ &= \int \bar{f}(\lambda)g(\lambda)d\lambda. \end{aligned} \quad (4.114)$$

Dies kann als Verallgemeinerung des Ausdrucks (4.22) für das Skalarprodukt, ausgedrückt durch die Koeffizienten einer Basisentwicklung, verstanden werden.

Die ebenen Wellen

$$\phi_k(x) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{1}{2}}} e^{ikx} \quad (4.115)$$

sind die Eigenvektoren zu  $-i\partial_x = \hbar^{-1}\hat{P}$ . Nach dem Satz von Plancherel,

$$\int \bar{\psi}(x)\phi(x)dx = \int \bar{\tilde{\psi}}(k)\tilde{\phi}(k)dk, \quad (4.116)$$

gilt (4.114):

$$\int \bar{\tilde{\psi}}(k)\tilde{\phi}(k')\langle \phi_k | \phi_{k'} \rangle dk dk' = \langle \psi | \phi \rangle = \int \bar{\psi}(x)\phi(x)dx = \int \bar{\tilde{\psi}}(k)\tilde{\phi}(k)dk. \quad (4.117)$$

Die erste Gleichung erhält man dabei einfach durch Einsetzen der Darstellung von  $\psi$ ,  $\phi$  durch die Fourier-Transformierte:

$$\phi(x) = \int \tilde{\phi}(k)\phi_k(x)dk, \quad \psi(x) = \int \tilde{\psi}(k)\phi_k(x)dk. \quad (4.118)$$

Als ein weiteres Beispiel für uneigentliche Eigenvektoren betrachten wir den Ortsoperator  $\hat{X}$ . Wir suchen also nach Lösungen der Gleichung

$$(\hat{X}\psi_\lambda)(x) = x\psi_\lambda(x) = \lambda\psi_\lambda(x). \quad (4.119)$$

Zur Lösung dieser Gleichung nehmen wir an, dass  $\psi_\lambda(x) \neq 0$  für ein  $x \neq \lambda$ . Offensichtlich ist die Gleichung dann nicht erfüllt. Es muss also gelten

$$\phi_\lambda(x) = 0 \quad \forall x \neq \lambda. \quad (4.120)$$

Für  $\phi_\lambda(\lambda)$  können wir allerdings nicht einfach einen endlichen Wert wählen, da sonst die Normierung (4.114) nicht erfüllt ist. Die korrekt normierten uneigentlichen Eigenvektoren sind gerade die  $\delta$  Distributionen:

$$\phi_\lambda(x) = \delta(x - \lambda). \quad (4.121)$$

Die Gültigkeit von (4.112) lässt sich leicht überprüfen:

$$\langle \phi_\lambda | \phi_{\lambda'} \rangle = \int \delta(x - \lambda) \delta(x - \lambda') dx = \int \delta(y + \lambda - \lambda') \delta(y) dy = \delta(\lambda - \lambda'). \quad (4.122)$$

Im Fall von uneigentlichen Eigenvektoren lassen sich keine Projektoren auf die Eigenräume definieren. Für ein Intervall ist dies jedoch möglich. Betrachten wir als Beispiel den Ortsoperator  $\hat{X}$  und ein Intervall  $I \subset \mathbb{R}$ . Der Projektor auf dieses Intervall ist gegeben durch

$$(P_I \psi)(x) = \begin{cases} \psi(x) & x \in I, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (4.123)$$

**Aufgabe 4.21.** Zeige, dass  $P_I$  auf  $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$  einen Projektor definiert.

Für eine stückweise konstante Funktion  $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ , definiert über Werte  $f_i$  auf Intervallen  $I_i$  mit  $I_i \cap I_j = \emptyset$ ,  $\cup_i I_i = \mathbb{R}$ , lässt sich  $f(\hat{X})$  definieren als

$$f(\hat{X}) = \sum_i f_i P_{I_i}, \quad (4.124)$$

analog zu (4.90). Der Übergang zu allgemeinen Funktionen  $f$  geschieht dann wie beim Riemann-Integral, d.h. durch immer feinere Unterteilung von  $\mathbb{R}$  in Intervalle, auf denen  $f$  als konstant betrachtet wird. So erhält man die Spektraldarstellung für Operatoren mit kontinuierlichem Spektrum. Explizit findet man

$$(f(\hat{X})\psi)(x) = f(x)\psi(x). \quad (4.125)$$

Funktionen des Impulsoperators schreibt man hingegen am einfachsten im Impulsraum:

$$\widetilde{(f(\hat{P})\psi)}(k) = f(\hbar k) \tilde{\psi}(k). \quad (4.126)$$

Bei der Diskussion des Messprozesses muss nun in Betracht gezogen werden, dass Meßgeräte nur eine endliche Genauigkeit haben. Bei der Ortsmessung würde man z.B. nach der Wahrscheinlichkeit fragen, dass Teilchen im Intervall  $[x, x + \Delta x]$  zu finden. Diese ist dann durch  $P([x, x + \Delta x]) = \langle \psi | P_{[x, x + \Delta x]} \psi \rangle$  gegeben.

## 4.2.6. Unitäre Operatoren und die Zeitentwicklung

Ein Operator  $U$  heißt *unitär*, wenn er das Skalarprodukt invariant lässt, d.h. <sup>7</sup>

$$\langle U\psi|U\phi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle = \langle U^*\psi|U^*\phi\rangle \quad \forall\psi, \phi. \quad (4.127)$$

Dies ist genau dann der Fall, wenn

$$U^*U = \mathbb{1} = UU^* \quad (4.128)$$

gilt.

Unitäre Operatoren vollziehen einen *Basiswechsel*: Sei  $\{e_i\}$  eine Basis. Dann ist auch  $\{f_i = Ue_i\}$  eine Basis. Denn es gilt ja

$$\langle f_i|f_j\rangle = \langle Ue_i|Ue_j\rangle = \langle e_i|e_j\rangle = \delta_{ij}, \quad (4.129)$$

so dass (4.13) erfüllt ist. Auch die Vollständigkeit ist gegeben: Nehme an, es gibt ein  $\psi \neq 0$  für das

$$\langle f_i|\psi\rangle = 0 \quad \forall i. \quad (4.130)$$

Dann gilt auch

$$\langle e_i|U^*\psi\rangle = 0 \quad \forall i. \quad (4.131)$$

Aber  $U^*\psi \neq 0$ , da

$$\|U^*\psi\|^2 = \langle U^*\psi|U^*\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = \|\psi\|^2 \neq 0. \quad (4.132)$$

Nach Voraussetzung ist aber  $\{e_i\}$  eine Basis, so dass (4.131) nicht sein kann.

Umgekehrt lässt sich jeder Basiswechsel durch einen unitären Operator darstellen: Seien  $\{e_i\}$  und  $\{f_i\}$  zwei Basen. Der Operator

$$U := \sum_i |f_i\rangle\langle e_i| \quad (4.133)$$

vollzieht offenbar den Basiswechsel (d.h. er bildet  $e_i$  auf  $f_i$  ab) und ist unitär:

$$UU^* = \sum_{ij} |f_i\rangle\langle e_i|e_j\rangle\langle f_j| = \sum_{ij} \delta_{ij} |f_i\rangle\langle f_j| = \sum_i |f_i\rangle\langle f_i| = \mathbb{1}. \quad (4.134)$$

Analog beweist man  $U^*U = \mathbb{1}$ .

Wir wollen noch einige Beispiele für unitäre Operatoren angeben. Betrachten wir zunächst  $\mathcal{H} = \mathbb{C}^n$ . Unitäre Operatoren sind nun unitäre Matrizen, d.h. die Spalten- und die Zeilenvektoren bilden ein Orthonormalsystem. Die erste Aussage folgt aus der ersten Gleichung in (4.128): Seien  $u_{ij}$  die Matrixelemente, d.h.  $\{u_{ij}\}_i$  ist die  $j$ te Spalte. Die erste Gleichung in (4.128) besagt nun

$$\delta_{ij} = \sum_k \tilde{u}_{ik}u_{kj} = \sum_k \bar{u}_{ki}u_{kj}, \quad (4.135)$$

<sup>7</sup>Für endlich-dimensionale Hilberträume genügt eine der beiden Gleichungen. Im unendlich-dimensionalen Fall muss man beides fordern.

wobei  $\tilde{u}_{ij}$  die Matrixelemente von  $U^*$  sind. Analog geht man für die Zeilenvektoren vor.

Betrachten wir nun den Hilbertraum  $L^2(\mathbb{R})$  der quadratintegriblen Wellenfunktionen. Wir definieren folgende Operatoren:

$$(T_a\psi)(x) := \psi(x - a), \quad (4.136)$$

$$(M_b\psi)(x) := e^{ibx}\psi(x), \quad (4.137)$$

$$(\Pi\psi)(x) := \psi(-x). \quad (4.138)$$

**Aufgabe 4.22.** Interpretiere diese Operatoren. Bestimme jeweils das Adjungierte und überprüfe, dass es sich um unitäre Operatoren handelt. Welcher dieser Operatoren ist auch selbstadjungiert? Berechne

$$[\hat{X}, T_a], \quad [\hat{X}, M_b], \quad [\hat{P}, T_a], \quad [\hat{P}, M_b]. \quad (4.139)$$

Was folgt daraus für Erwartungswerte von  $X$  und  $P$  in den Zuständen  $T_a\psi$  und  $M_b\psi$ ? Zeige außerdem, dass

$$\hat{X}\Pi = -\Pi\hat{X}, \quad \hat{P}\Pi = -\Pi\hat{P} \quad (4.140)$$

gilt.

Viele relevante unitäre Operatoren ergeben sich durch Exponenzierung von selbstadjungierten. Sei  $A$  ein selbstadjungierter Operator. Wir definieren

$$U_t := e^{itA} \quad (4.141)$$

durch (4.90) mit  $f(x) = e^{itx}$ . Aus (4.92) und (4.93) folgt offenbar

$$U_t U_{t'} = e^{i(t+t')A} = U_{t+t'}, \quad (4.142)$$

$$U_t^* = e^{-itA} = U_{-t}. \quad (4.143)$$

Insbesondere folgt daraus, dass  $U_t$  unitär ist:

$$U_t U_t^* = U_t U_{-t} = U_0 = \mathbb{1}. \quad (4.144)$$

Ein Beispiel für einen Operator dieser Art ist  $M_b$ , siehe (4.137), mit der Identifizierung  $A = \hat{X}$ ,  $t = b$ . Ein weiteres Beispiel ist der *Zeitentwicklungsoperator*

$$U_t := e^{\frac{1}{i\hbar}\hat{H}t}, \quad (4.145)$$

mit  $\hat{H}$  dem Hamiltonoperator. Definieren wir nämlich

$$\psi(t) := U_t\psi_0, \quad (4.146)$$

so löst  $\psi(t)$  die Schrödingergleichung:

$$i\hbar\partial_t\psi(t) = i\hbar\frac{1}{i\hbar}\hat{H}e^{\frac{1}{i\hbar}\hat{H}t}\psi_0 = \hat{H}\psi(t). \quad (4.147)$$

**Postulat 5.** Die Zeitentwicklung eines Zustandsvektors  $\psi_0$  zur Zeit  $t = 0$  ist gegeben durch  $\psi(t) = U(t)\psi_0$ . Hierbei ist  $U(t)$  der Zeitentwicklungsoperator bezüglich eines selbstadjungierten Operators  $\hat{H}$ , des Hamiltonoperators.

**Aufgabe 4.23.** Bestimmen Sie  $e^{it\sigma_k}$ ,  $k = 1, 2, 3$ , mit den in (4.74) gegebenen Matrizen  $\sigma_k$ . Tipp: Verwenden Sie die Darstellung (4.90) und die in Aufgabe 4.17 bestimmten Projektoren auf die Eigenräume von  $\sigma_k$ .

### 4.3. Kommutatoren, Quantisierung und die Unschärferelation

In Abschnitt 4.2.4 hatten wir bereits gesehen, dass Kommutatoren

$$[A, B] := AB - BA \quad (4.148)$$

von Operatoren eine wichtige Rolle spielen.

Zunächst wollen wir einige allgemeine Eigenschaften von Kommutatoren besprechen. Es gilt

$$[A, B] = -[B, A] \quad \text{Antisymmetrie,} \quad (4.149)$$

$$[aA + bB, C] = a[A, C] + b[B, C] \quad \text{Linearität,} \quad (4.150)$$

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B \quad \text{Leibniz-Regel,} \quad (4.151)$$

$$[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0 \quad \text{Jacobi-Identität.} \quad (4.152)$$

Die Antisymmetrie sollte klar sein. Zum Beweis der Linearität berechnen wir

$$\begin{aligned} [aA + bB, C] &= (aA + bB)C - C(aA + bB) \\ &= a(AC - CA) + b(BC - CB) \\ &= a[A, C] + b[B, C]. \end{aligned} \quad (4.153)$$

Die Leibniz-Regel folgt aus

$$\begin{aligned} [AB, C] &= ABC - CAB \\ &= ABC - ACB + ACB - CAB \\ &= A[B, C] + [A, C]B. \end{aligned} \quad (4.154)$$

Hierbei haben wir im zweiten Schritt  $0 = -ACB + ACB$  addiert.

**Aufgabe 4.24.** *Beweisen Sie die Jacobi-Identität.*

Eine weitere wichtige Eigenschaft des Kommutators ist:

$$A^* = A, B^* = B \implies (i[A, B])^* = i[A, B]. \quad (4.155)$$

Zum Beweis berechnen wir

$$(i[A, B])^* = -i(AB - BA)^* = -i(BA - AB) = i[A, B]. \quad (4.156)$$

Die wohl bekannteste Kommutatorrelation ist die zwischen Ort- und Impuls-Operator. Wir berechnen:

$$\begin{aligned} ([\hat{X}_i, \hat{P}_j]\psi)(\vec{x}) &= (\hat{X}_i\hat{P}_j\psi)(\vec{x}) - (\hat{P}_j\hat{X}_i\psi)(\vec{x}) \\ &= x_i(\hat{P}_j\psi)(\vec{x}) + i\hbar\partial_j(\hat{X}_i\psi)(\vec{x}) \\ &= -i\hbar x_i\partial_j\psi(\vec{x}) + i\hbar\partial_j(x_i\psi(\vec{x})) \\ &= -i\hbar x_i\partial_j\psi(\vec{x}) + i\hbar(\delta_{ij}\psi(\vec{x}) + x_i\partial_j\psi(\vec{x})) \\ &= i\hbar\delta_{ij}\psi(\vec{x}). \end{aligned} \quad (4.157)$$

Somit gilt

$$[\hat{X}_i, \hat{P}_j] = i\hbar\delta_{ij}. \quad (4.158)$$

Analog berechnet man

$$[\hat{X}_i, \hat{X}_j] = 0, \quad (4.159)$$

$$[\hat{P}_i, \hat{P}_j] = 0. \quad (4.160)$$

Man spricht von den *kanonischen Vertauschungsrelationen*. Diese sind analog zur Poisson-Klammer der klassischen Physik:

$$\{x_i, p_j\} = \delta_{ij}, \quad (4.161)$$

$$\{x_i, x_j\} = 0, \quad (4.162)$$

$$\{p_i, p_j\} = 0. \quad (4.163)$$

Hier ist die Poisson-Klammer von zwei Funktionen  $f, g$  auf dem Phasenraum gegeben durch

$$\{f, g\} := \sum_i (\partial_{x_i} f \partial_{p_i} g - \partial_{p_i} f \partial_{x_i} g), \quad (4.164)$$

wobei  $p_i$  jeweils der zu  $x_i$  kanonisch konjugierte Impuls ist.

Wir können nun eine Verallgemeinerung des Ehrenfest'schen Theorems beweisen. Wir betrachten die Zeitentwicklung des Erwartungswerts einer Observablen  $\hat{O}$ :

$$\begin{aligned} \partial_t \langle \phi(t) | \hat{O} \phi(t) \rangle &= \langle \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \phi(t) | \hat{O} \phi(t) \rangle + \langle \phi(t) | \hat{O} \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \phi(t) \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \left( \langle \phi(t) | \hat{H} \hat{O} \phi(t) \rangle - \langle \phi(t) | \hat{O} \hat{H} \phi(t) \rangle \right) \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle \phi(t) | [\hat{H}, \hat{O}] \phi(t) \rangle. \end{aligned} \quad (4.165)$$

Dies ist die Verallgemeinerung der Relation

$$\partial_t f = -\{H, f\} \quad (4.166)$$

aus der Hamiltonschen Mechanik. Insbesondere sehen wir, dass der Erwartungswert von  $\hat{O}$  konstant ist, wenn  $\hat{O}$  mit dem Hamiltonoperator  $\hat{H}$  kommutiert. Auch die Umkehrung gilt: Wenn der Erwartungswert von  $\hat{O}$  in jedem Zustand konstant ist, so gilt  $[\hat{H}, \hat{O}] = 0$ . Dies folgt daraus, dass  $i[\hat{H}, \hat{O}]$  selbstadjungiert ist, siehe (4.155), und dass ein selbstadjungierter Operator, dessen Erwartungswerte alle 0 sind, der Nulloperator sein muss (da er nur Null als Eigenwert hat).

**Aufgabe 4.25.** Zeige, dass die beiden Gleichungen (2.126) und (2.127) Spezialfälle von (4.165) sind.

Der Zusammenhang von klassischen Observablen (Funktionen auf dem Phasenraum) und quantenmechanischen Observablen (Operatoren auf einem Hilbertraum) motiviert folgende Definition von *Quantisierung*: Sei  $\Sigma$  ein Phasenraum mit Poisson-Klammer  $\{\cdot, \cdot\}$  und  $C(\Sigma)$  eine Menge von Funktionen auf dem Phasenraum (z.B. die stetigen

Funktionen). Eine Quantisierung dieses Systems ist ein Hilbertraum  $\mathcal{H}$  und eine lineare Abbildung  $A \mapsto \hat{A}$ , die reellen Elementen  $A \in C(\Sigma)$  selbstadjungierte Operatoren  $\hat{A}$  auf dem Hilbertraum zuordnet. Diese Zuordnung soll

$$AB = C \iff \hat{A}\hat{B} = \hat{C} + \mathcal{O}(\hbar), \quad (4.167)$$

$$\{A, B\} = C \iff \frac{1}{i\hbar}[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{C} + \mathcal{O}(\hbar) \quad (4.168)$$

erfüllen. Wir müssen hier im allgemeinen Korrekturterme der Ordnung  $\hbar$  zulassen. Die Notwendigkeit des Korrekturterms in (4.167) ist eine Folge der Bedingung (4.168): Seien  $A, B$  klassische Observablen, deren Poisson-Klammer  $\{A, B\} = C$  nicht verschwindet, z.B.  $X$  und  $P$ . Wenn wir in (4.167) keine Terme der Ordnung  $\hbar$  zulassen würden, ergäbe sich

$$AB = BA = D \implies \hat{A}\hat{B} = \hat{D} = \hat{B}\hat{A}, \quad (4.169)$$

und somit

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0, \quad (4.170)$$

im Widerspruch zu (4.168). Dass auch in (4.168) ein Korrekturterm zugelassen werden muss, ist eine Folgerung aus dem Groenewold-van Hove-Theorem. Insbesondere folgt daraus, dass die Quantisierung nicht eindeutig ist. Man kann eine Quantisierungsvorschrift immer in der Ordnung  $\hbar$  variieren: Ist  $A \mapsto \hat{A}$  eine Quantisierung, dann ist auch  $A \mapsto \tilde{A} := \hat{A} + \hbar\hat{A}'$  eine. Allerdings versucht man i.A. für die einfachsten relevanten Operatoren ohne den Korrekturterm in (4.168) auszukommen. Für die in dieser Vorlesung behandelten Observablen ist dies möglich.

Als Beispiel betrachte den Phasenraum  $\Sigma = \mathbb{R}^2$  eines Teilchens in einer Dimension und  $C(\Sigma)$  die Menge der Polynome in den kanonischen Variablen  $X, P$ . Da die entsprechenden quantenmechanischen Operatoren  $\hat{X}, \hat{P}$  nicht kommutieren, müssen wir bei der Quantisierung eine Ordnungsvorschrift angeben. Zum Beispiel wäre eine Möglichkeit

$$\widehat{X^m P^n} := \frac{1}{2} \left( \hat{X}^m \hat{P}^n + \hat{P}^m \hat{X}^n \right), \quad (4.171)$$

mit den bereits eingeführten Orts- und Impulsoperatoren  $\hat{X}, \hat{P}$ . Wir müssen hier symmetrisieren, um einen selbstadjungierten Operator zu erhalten. Eine andere Möglichkeit wäre eine komplette Symmetrisierung, d.h.

$$\widetilde{X^m P^n} := \frac{1}{(m+n)!} (\dots), \quad (4.172)$$

wobei hier über alle Permutationen der  $m+n$  Elemente summiert wird.

**Aufgabe 4.26.** Bestimme  $\widehat{X^2 P}$  und  $\widetilde{X^2 P}$  und zeige, dass sich diese um Terme der Ordnung  $\hbar$  unterscheiden.

Eine andere wichtige Anwendung von Kommutatoren ist die Unschärferelation. Für selbstadjungierte Operatoren  $A, B$  gilt

$$\Delta_A^\phi \Delta_B^\phi \geq \frac{1}{2} |\langle \phi | i[A, B] | \phi \rangle|, \quad (4.173)$$

wobei  $\Delta_A^\phi$  die Standardabweichung der Observable  $A$  im Zustand  $\phi$  ist:

$$\left(\Delta_A^\phi\right)^2 := \langle\phi|A^2\phi\rangle - \langle\phi|A\phi\rangle^2. \quad (4.174)$$

Ein Spezialfall ist offenbar die Heisenberg'sche Unschärferelation (2.107). Zum Beweis von (4.173) können wir o.B.d.A. annehmen, dass die Erwartungswerte von  $A$  und  $B$  im Zustand  $\phi$  verschwinden (andernfalls können wir  $A$  und  $B$  einfach ersetzen durch  $A - \langle\phi|A\phi\rangle\mathbb{1}$  und  $B - \langle\phi|B\phi\rangle\mathbb{1}$ , wobei sich die Varianzen nicht ändern). Dann gilt

$$\begin{aligned} \left(\Delta_A^\phi\Delta_B^\phi\right)^2 &= \langle\phi|A^2\phi\rangle\langle\phi|B^2\phi\rangle \\ &= \|A\phi\|^2\|B\phi\|^2 \\ &\geq |\langle A\phi|B\phi\rangle|^2 \\ &= \langle A\phi|B\phi\rangle\langle B\phi|A\phi\rangle \\ &= \langle\phi|AB\phi\rangle\langle\phi|BA\phi\rangle. \end{aligned} \quad (4.175)$$

Hierbei haben wir ausgenutzt, dass  $A, B$  selbstadjungiert sind, und die Cauchy-Schwarz-Ungleichung (4.9) verwendet. Nun gilt

$$AB = \frac{1}{2}\{A, B\} + \frac{1}{2}[A, B], \quad BA = \frac{1}{2}\{A, B\} - \frac{1}{2}[A, B], \quad (4.176)$$

wobei der *Antikommutator*

$$\{A, B\} := AB + BA \quad (4.177)$$

verwendet wurde. Somit erhalten wir

$$\begin{aligned} \left(\Delta_A^\phi\Delta_B^\phi\right)^2 &\geq \frac{1}{4}(\langle\phi|\{A, B\}\phi\rangle^2 - \langle\phi|[A, B]\phi\rangle^2) \\ &= \frac{1}{4}(\langle\phi|\{A, B\}\phi\rangle^2 + \langle\phi|i[A, B]\phi\rangle^2). \end{aligned} \quad (4.178)$$

Wir hatten in (4.155) gesehen, dass  $i[A, B]$  selbstadjungiert ist. Gleiches gilt für  $\{A, B\}$ . Somit sind die beiden Erwartungswerte auf der rechten Seite reell und ihre Quadrate positiv. Somit gilt

$$\left(\Delta_A^\phi\Delta_B^\phi\right)^2 \geq \frac{1}{4}|\langle\phi|i[A, B]\phi\rangle|^2, \quad (4.179)$$

und damit auch (4.173).

**Aufgabe 4.27.** Berechne die Standardabweichungen  $\Delta_{\sigma_1}^\phi, \Delta_{\sigma_2}^\phi$  für die beiden Operatoren  $\sigma_1, \sigma_2$  aus (4.74) im Zustand  $\phi = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ . Berechne auch den Erwartungswert von  $i[\sigma_1, \sigma_2]$  in diesem Zustand und vergleiche mit (4.173) (der Kommutator wurde bereits in Aufgabe 4.19 berechnet).

## 5. Der harmonische Oszillator

Bereits in der klassischen Physik ist der harmonische Oszillator ein sehr wichtiges System, da ein Potenzial  $V$  in der Umgebung eines generischen Minimums  $x_0$  in erster Näherung die Form  $\frac{V''(x_0)}{2}(x - x_0)^2$  hat. Somit kann man den harmonischen Oszillator auffassen als eine Näherung für kleine Auslenkungen aus dem Minimum. Beim quantenmechanischen harmonischen Oszillator kommt hinzu, dass er eines der wenigen Beispiele ist, die sich exakt lösen lassen. Die dabei verwendeten Methoden sind auch für die Behandlung anderer Probleme hilfreich.

### 5.1. Der eindimensionale harmonische Oszillator

Der klassische harmonische Oszillator in einer Dimension ist gegeben durch ein Teilchen der Masse  $m$  im Potenzial

$$V(x) = \frac{k}{2}x^2. \quad (5.1)$$

Dies führt auf die Bewegungsgleichung

$$\ddot{x} = -\omega^2 x, \quad (5.2)$$

mit

$$\omega = \sqrt{k/m}. \quad (5.3)$$

Die allgemeine Lösung dieser Bewegungsgleichung ist gegeben durch

$$x(t) = A \cos(\omega t + \phi). \quad (5.4)$$

Zur Betrachtung des quantenmechanischen harmonischen Oszillators setzen wir (5.1) in die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung ein:

$$E\phi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\phi''(x) + \frac{k}{2}x^2\phi(x). \quad (5.5)$$

Da das Potential für  $|x| \rightarrow \infty$  unbeschränkt wächst, können wir nur gebundene Zustände erwarten. Die Frage ist also, für welche Energien  $E$  eine quadratintegrale Lösung dieser Differenzialgleichung existiert.

Es stellt sich heraus, dass es hilfreich ist, zunächst nicht über Wellenfunktionen  $\phi$  nachzudenken, sondern obige Gleichung als

$$E\phi = \frac{1}{2m}\hat{P}^2\phi + \frac{k}{2}\hat{X}^2\phi \quad (5.6)$$

zu schreiben. Wir führen Operatoren

$$a = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left( (mk)^{\frac{1}{4}} \hat{X} + i \frac{1}{(mk)^{\frac{1}{4}}} \hat{P} \right), \quad a^* = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left( (mk)^{\frac{1}{4}} \hat{X} - i \frac{1}{(mk)^{\frac{1}{4}}} \hat{P} \right) \quad (5.7)$$

ein. Wir berechnen

$$a^*a = \frac{1}{2\hbar} \left( \frac{1}{\sqrt{mk}} \hat{P}^2 + \sqrt{mk} \hat{X}^2 - i \hat{P} \hat{X} + i \hat{X} \hat{P} \right) = \frac{1}{2\hbar} \left( \frac{1}{\sqrt{mk}} \hat{P}^2 + \sqrt{mk} \hat{X}^2 - \hbar \right), \quad (5.8)$$

$$aa^* = \frac{1}{2\hbar} \left( \frac{1}{\sqrt{mk}} \hat{P}^2 + \sqrt{mk} \hat{X}^2 + i \hat{P} \hat{X} - i \hat{X} \hat{P} \right) = \frac{1}{2\hbar} \left( \frac{1}{\sqrt{mk}} \hat{P}^2 + \sqrt{mk} \hat{X}^2 + \hbar \right). \quad (5.9)$$

Insbesondere gilt

$$[a, a^*] = 1, \quad (5.10)$$

und die zeitunabhängige Schrödingergleichung lässt sich schreiben als

$$E\phi = \hbar\omega \left( a^*a + \frac{1}{2} \right) \phi = \hbar\omega \left( \hat{N} + \frac{1}{2} \right) \phi, \quad (5.11)$$

mit

$$\hat{N} := a^*a. \quad (5.12)$$

Dieser Operator ist selbstadjungiert:

$$\hat{N}^* = (a^*a)^* = a^*a^{**} = a^*a = \hat{N}. \quad (5.13)$$

Offensichtlich entsprechen Eigenvektoren  $\phi_n$  von  $\hat{N}$  mit Eigenwert  $n$  gerade Lösungen von (5.11) mit Energie  $E = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ . Umgekehrt entspricht jede Lösung  $\phi$  von (5.11) einem Eigenvektor von  $\hat{N}$  mit Eigenwert  $\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}$ . Es genügt also, sich auf die Eigenwerte und Vektoren von  $\hat{N}$  zu konzentrieren.

Aus (5.10) folgt

$$[\hat{N}, a] = a^*[a, a] + [a^*, a]a = -a, \quad (5.14)$$

$$[\hat{N}, a^*] = a^*[a, a^*] + [a^*, a^*]a = a^*. \quad (5.15)$$

Sei nun  $\phi_n$  ein Eigenvektor von  $\hat{N}$  mit Eigenwert  $n$ . Wir untersuchen nun, ob auch  $a\phi_n$  ein Eigenvektor ist:

$$\begin{aligned} \hat{N}a\phi_n &= a\hat{N}\phi_n + [\hat{N}, a]\phi_n \\ &= an\phi_n - a\phi_n \\ &= (n-1)a\phi_n. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Somit ist  $a\phi_n$  ein Eigenvektor von  $\hat{N}$  mit Eigenwert  $n-1$ . Analog berechnet man

$$\hat{N}a^*\phi_n = (n+1)a^*\phi_n. \quad (5.17)$$

Deshalb nennt man  $a$  und  $a^*$  *Leiternoperatoren* oder auch  $a$  den *Absteige-* und  $a^*$  den *Aufsteigeoperator*.<sup>1</sup> Den Operator  $\hat{N}$  nennt man den *Besetzungszahloperator*. Insbesondere vermindert  $a$  die Energie um  $\hbar\omega$ , während  $a^*$  sie um  $\hbar\omega$  erhöht.

Für die weitere Diskussion ist es hilfreich, die Norm von  $a\phi_n$  und  $a^*\phi_n$  zu bestimmen, unter der Annahme, dass  $\phi_n$  normiert ist. Wir erhalten

$$\|a\phi_n\|^2 = \langle a\phi_n|a\phi_n\rangle = \langle \phi_n|a^*a\phi_n\rangle = \langle \phi_n|\hat{N}\phi_n\rangle = n, \quad (5.18)$$

$$\|a^*\phi_n\|^2 = \langle a^*\phi_n|a^*\phi_n\rangle = \langle \phi_n|aa^*\phi_n\rangle = \langle \phi_n|(\hat{N}+1)\phi_n\rangle = n+1. \quad (5.19)$$

Aus (5.18) können wir direkt folgern, dass die Eigenwerte  $n$  nicht-negativ sind, da  $\|a\phi_n\|^2 \geq 0$ . Wir haben aber bereits gesehen, dass man durch Anwendung von  $a$  den Eigenwert von  $\hat{N}$  um 1 vermindert. Somit könnte man beliebig negative Eigenwerte erhalten, es sei denn, es gibt ein  $\phi_n$  so dass  $a\phi_n = 0$  gilt. Wiederum aus (5.18) folgt aber, dass dies nur für  $n = 0$  gelten kann. Daraus folgt, dass die Eigenwerte in  $\mathbb{N}_0$  liegen. Es gilt allerdings keine obere Schranke, da  $a^*\phi_n = 0$  für  $n \in \mathbb{N}_0$  nicht möglich ist, siehe (5.19). Folglich ist  $\mathbb{N}_0$  die Menge der Eigenwerte von  $\hat{N}$ .

Man kann auch zeigen, dass die Eigenwerte nicht entartet sind. Angenommen, der Eigenwert  $n > 0$  wäre entartet, d.h. es gäbe  $\phi_n, \tilde{\phi}_n$  mit

$$\hat{N}\phi_n = n\phi_n, \quad \hat{N}\tilde{\phi}_n = n\tilde{\phi}_n, \quad \langle \phi_n|\tilde{\phi}_n\rangle = 0. \quad (5.20)$$

Dann gilt

$$0 = \langle \phi_n|\hat{N}\tilde{\phi}_n\rangle = \langle a\phi_n|a\tilde{\phi}_n\rangle. \quad (5.21)$$

Somit sind  $a\phi_n$  und  $a\tilde{\phi}_n$  orthogonale Eigenvektoren zu Eigenwert  $n-1$ . Wenn wir dies fortsetzen, finden wir zwei orthogonale Eigenvektoren  $\phi_0, \tilde{\phi}_0$  zu Eigenwert 0. Diese kann es aber nicht geben: Die Eigenwertgleichung

$$0 = a\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}(mk)^{\frac{1}{4}}} \left( \sqrt{mk}x\phi_0(x) + \hbar\phi_0'(x) \right) \quad (5.22)$$

ist eine Differenzialgleichung der Ordnung 1, welche nur eine linear unabhängige Lösung hat. Somit sind die Eigenwerte nicht entartet. Wir können die Lösung auch direkt angeben,

$$\phi_0(x) = \frac{(mk)^{\frac{1}{8}}}{(\pi\hbar)^{\frac{1}{4}}} e^{-\frac{\sqrt{mk}}{2\hbar}x^2} \quad (5.23)$$

wobei wir bereits die Normierung berücksichtigt haben.

Nachdem wir  $\phi_0$  definiert haben können wir alle anderen  $\phi_n$  durch Anwendung von  $a^*$  definieren. Nach (5.19) können wir ein normiertes  $\phi_n$  rekursiv definieren als

$$\phi_n := \frac{1}{\sqrt{n}} a^* \phi_{n-1}. \quad (5.24)$$

---

<sup>1</sup>Auch die Bezeichnung Vernichtungs- und Erzeugungsoperator ist gebräuchlich.

Dadurch haben wir die unbestimmte Phase in der Definition von  $\phi_n$  fixiert. Insbesondere gilt

$$a\phi_n = \sqrt{n}\phi_{n-1}, \quad (5.25)$$

$$\phi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}}a^{*n}\phi_0. \quad (5.26)$$

Somit können wir durch mehrfache Anwendung des Operator  $a^*$  auf die Wellenfunktion (5.23) die normierte Wellenfunktion  $\phi_n$  erhalten. Dies wollen wir für die ersten beiden angeregten Zustände durchführen. Der Einfachheit halber wählen wir die Einheiten so, dass  $\hbar = 1$  und  $mk = 1$ . Dann berechnen wir

$$\begin{aligned} \phi_1(x) &= a^*\phi_0(x) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{X} - i\hat{P})\phi_0(x) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}\pi^{\frac{1}{4}}}(x - (-x))e^{-\frac{x^2}{2}} \\ &= \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}}\sqrt{2}xe^{-\frac{x^2}{2}}, \end{aligned} \quad (5.27)$$

$$\begin{aligned} \phi_2(x) &= \frac{1}{\sqrt{2}}a^*\phi_1(x) \\ &= \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}\pi^{\frac{1}{4}}}(x - \partial_x)\left(xe^{-\frac{x^2}{2}}\right) \\ &= \frac{1}{2^{\frac{1}{2}}\pi^{\frac{1}{4}}}(2x^2 - 1)e^{-\frac{x^2}{2}}. \end{aligned} \quad (5.28)$$

Siehe auch Abbildung 5.1. Allgemein gilt

$$\phi_n(x) = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}n!^{\frac{1}{2}}2^{\frac{n}{2}}}H_n(x)e^{-\frac{x^2}{2}} \quad (5.29)$$

mit den *Hermite-Polynomen*

$$H_n(x) = e^{\frac{x^2}{2}}(x - \partial_x)^n e^{-\frac{x^2}{2}}. \quad (5.30)$$

**Aufgabe 5.1.** Zeige durch explizite Berechnung von

$$\int \bar{\phi}_m(x)\phi_n(x)dx, \quad (5.31)$$

dass  $\phi_0, \phi_1, \phi_2$  paarweise orthogonal sind.

Schließlich wollen wir die Erwartungswerte und Varianzen von  $\hat{X}$  und  $\hat{P}$  bestimmen. Es gilt

$$\hat{X} = \frac{\hbar^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{2}}(mk)^{\frac{1}{4}}}(a^* + a), \quad \hat{P} = \frac{i\hbar^{\frac{1}{2}}(mk)^{\frac{1}{4}}}{2^{\frac{1}{2}}}(a^* - a). \quad (5.32)$$

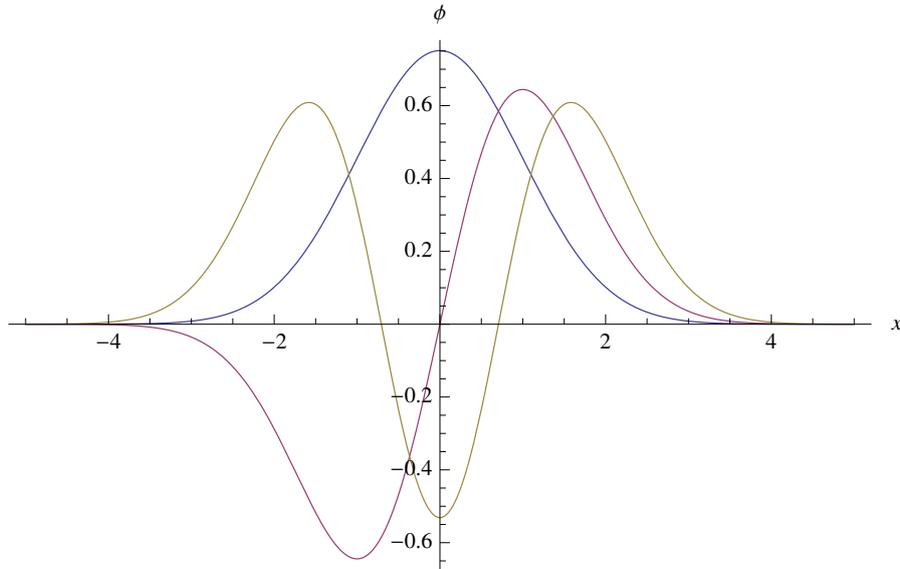


Abbildung 5.1.: Die Eigenfunktionen  $\phi_0$  (blau),  $\phi_1$  (violett) und  $\phi_2$  (gelb) des harmonischen Oszillators.

Somit berechnen wir

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_n | \hat{X} \phi_n \rangle &= \frac{\hbar^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{2}}(mk)^{\frac{1}{4}}} (\langle \phi_n | a^* \phi_n \rangle + \langle \phi_n | a \phi_n \rangle) \\
 &= \frac{\hbar^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{2}}(mk)^{\frac{1}{4}}} (\sqrt{n+1} \langle \phi_n | \phi_{n+1} \rangle + \sqrt{n} \langle \phi_n | \phi_{n-1} \rangle) \\
 &= 0,
 \end{aligned} \tag{5.33}$$

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_n | \hat{X}^2 \phi_n \rangle &= \frac{\hbar}{2(mk)^{\frac{1}{2}}} \langle \phi_n | (a^* a^* + a^* a + a a^* + a a) \phi_n \rangle \\
 &= \frac{\hbar}{2(mk)^{\frac{1}{2}}} (\langle a \phi_n | a \phi_n \rangle + \langle a^* \phi_n | a^* \phi_n \rangle) \\
 &= \frac{\hbar}{2(mk)^{\frac{1}{2}}} (2n+1).
 \end{aligned} \tag{5.34}$$

Hierbei haben wir im letzten Schritt (5.18) und (5.19) verwendet.

**Aufgabe 5.2.** Berechne die Erwartungswerte von  $\hat{P}$  und  $\hat{P}^2$  im Zustand  $\phi_n$ . Bestimme die Varianz von  $\hat{X}$  und  $\hat{P}$  und vergleiche mit der Unschärferelation.

Wir haben also gelernt, dass es zu jedem  $n \in \mathbb{N}_0$  genau einen Eigenvektor  $\phi_n$  von  $\hat{N}$  gibt. Somit gilt für die Energieniveaus

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), \quad n \in \mathbb{N}_0. \tag{5.35}$$

Die Energie des Grundzustandes,  $\frac{1}{2}\hbar\omega$ , nennt man die *Nullpunktsenergie*. Bei ihrer Interpretation ist jedoch Vorsicht geboten, da wir nur Energiedifferenzen messen können,<sup>2</sup> siehe zum Beispiel Aufgabe 2.17. Betrachten wir kurz die Zeitentwicklung einer Superposition von Eigenvektoren. Zur Zeit  $t = 0$  sei

$$\phi(0) = \sum_n c_n(0)\phi_n. \quad (5.36)$$

Es gilt

$$c_n(t) = c_n(0)e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}, \quad (5.37)$$

und somit

$$\phi(t) = e^{-i\frac{\omega}{2}t} \sum_n c_n(0)e^{-in\omega t}\phi_n. \quad (5.38)$$

Daraus folgt

$$\phi(t + 2\pi/\omega) = -\phi(t). \quad (5.39)$$

Bis auf einen irrelevanten Vorzeichenwechsel hat also jedes  $\phi$  eine Periode  $T = \frac{2\pi}{\omega}$ . Dies entspricht exakt dem vom klassischen harmonischen Oszillator bekannten Verhalten.

## 5.2. Kohärente Zustände

Vom klassischen harmonischen Oszillator kennt man die Lösungen der Bewegungsgleichungen

$$x(t) = A \cos(\omega t - \theta), \quad p(t) = -m\omega A \sin(\omega t - \theta). \quad (5.40)$$

Den Grundzustand  $\phi_0$  kann man sich vorstellen als das quantenmechanische Analogon zum klassischen Grundzustand mit  $A = 0$ . Aber gibt es auch quantenmechanische Analoga zu den klassischen Lösungen mit  $A \neq 0$ ? Die angeregten Zustände  $\phi_n$  kommen offenbar nicht in Betracht, da ihr Ortserwartungswert konstant 0 ist. Es gibt allerdings Superpositionen, die sich wie die klassischen Lösungen verhalten. Dies sind die *kohärenten Zustände*.

Sei  $\alpha \in \mathbb{C}$  eine komplexe Zahl. Wir betrachten den Zustand

$$\begin{aligned} \psi_\alpha &:= e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} e^{\alpha a^*} \phi_0 \\ &= e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\alpha a^*)^n \phi_0 \\ &= e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \phi_n. \end{aligned} \quad (5.41)$$

---

<sup>2</sup>Die einzige physikalische Theorie, in der der absolute Wert der Energie eine Rolle spielt, ist die Gravitationstheorie. Eine konsistente Quantentheorie, die die Gravitation umfasst, existiert jedoch trotz jahrzehntelanger Bemühungen noch nicht.

Überprüfen wir zunächst die Normierung. Wir berechnen

$$\|\psi_\alpha\|^2 = e^{-|\alpha|^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{|\alpha|^{2n}}{n!} = 1. \quad (5.42)$$

Die kohärenten Zustände sind Eigenzustände des Absteigeoperators:

$$\begin{aligned} a\psi_\alpha &= e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} a\phi_n \\ &= e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \sqrt{n} \phi_{n-1} \\ &= \alpha e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \phi_n \\ &= \alpha\psi_\alpha. \end{aligned} \quad (5.43)$$

Für den Erwartungswert von  $\hat{X}$  berechnen wir somit

$$\begin{aligned} \langle \psi_\alpha | \hat{X} \psi_\alpha \rangle &= \frac{\hbar^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{2}} (mk)^{\frac{1}{4}}} \langle \psi_\alpha | (a^* + a) \psi_\alpha \rangle \\ &= \frac{\hbar^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{2}} (mk)^{\frac{1}{4}}} (\langle a\psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle + \langle \psi_\alpha | a\psi_\alpha \rangle) \\ &= \frac{\hbar^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{2}} (mk)^{\frac{1}{4}}} (\bar{\alpha} + \alpha) \\ &= \frac{\hbar^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{2}} (mk)^{\frac{1}{4}}} 2\Re\alpha. \end{aligned} \quad (5.44)$$

Analog berechnet man

$$\langle \psi_\alpha | \hat{P} \psi_\alpha \rangle = \frac{\hbar^{\frac{1}{2}} (mk)^{\frac{1}{4}}}{2^{\frac{1}{2}}} 2\Im\alpha. \quad (5.45)$$

**Aufgabe 5.3.** Berechne die Varianz von  $\hat{X}$  und  $\hat{P}$  im kohärenten Zustand  $\psi_\alpha$ . Tipp: Verwende (5.10) zum Vertauschen von  $a$  und  $a^*$  und (5.43).

**Aufgabe 5.4.** Berechne den Erwartungswert und die Varianz von  $\hat{N}$  im kohärenten Zustand  $\psi_\alpha$ .

Betrachten wir nun die Zeitentwicklung eines kohärenten Zustands. Sei  $\psi_\alpha$  der Zustand zur Zeit  $t = 0$ . Dann gilt mit (5.38):

$$\begin{aligned} \psi(t) &= e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} e^{-i\omega(n+\frac{1}{2})t} \phi_n \\ &= e^{-\frac{i}{2}\omega t} e^{-\frac{|\alpha|^2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha e^{-i\omega t})^n}{\sqrt{n!}} \phi_n \\ &= e^{-\frac{i}{2}\omega t} \psi_{\alpha(t)} \end{aligned} \quad (5.46)$$

mit

$$\alpha(t) = \alpha e^{-i\omega t}. \quad (5.47)$$

Bis auf eine irrelevante Phase  $e^{-\frac{i}{2}\omega t}$  bleibt ein kohärenter Zustand somit unter der Zeitentwicklung kohärent, es ändert sich allerdings der Parameter  $\alpha$ . Dieser rotiert in der komplexen Ebene mit Kreisfrequenz  $\omega$ . Mit  $\alpha = |\alpha|e^{i\theta}$  finden wir somit

$$\langle \psi(t) | \hat{X} \psi(t) \rangle = \frac{\sqrt{2\hbar}}{(mk)^{\frac{1}{4}}} |\alpha| \cos(\omega t - \theta), \quad (5.48)$$

$$\langle \psi(t) | \hat{P} \psi(t) \rangle = -\sqrt{2\hbar}(mk)^{\frac{1}{4}} |\alpha| \sin(\omega t - \theta). \quad (5.49)$$

Mit

$$A = \frac{\sqrt{2\hbar}}{(mk)^{\frac{1}{4}}} |\alpha| \quad (5.50)$$

entspricht dies genau der klassischen Lösung (5.40).

Man kann zeigen, dass die Wellenfunktion des kohärenten Zustands  $\psi_\alpha$ , von einer komplexen Phase abgesehen, gegeben ist durch

$$\psi_\alpha(x) = \frac{(mk)^{\frac{1}{8}}}{(\pi\hbar)^{\frac{1}{4}}} e^{-\frac{\sqrt{mk}}{2\hbar}(x-A\cos\theta)^2 + i\frac{m\omega}{\hbar}Ax\sin\theta}, \quad (5.51)$$

mit  $A$  und  $\theta$  wie oben. Diese Wellenfunktion hatten wir bereits in Abschnitt 2.3 besprochen, siehe (2.56).

**Aufgabe 5.5.** Zeige, dass (5.51) mit  $\alpha(t) = |\alpha|e^{-i\omega t}$ , d.h.  $\theta = -\omega t$ , die Gleichung

$$i\hbar\partial_t\psi_{\alpha(t)}(x) + \frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2\psi_{\alpha(t)}(x) - \frac{k}{2}x^2\psi_{\alpha(t)}(x) = C\psi_{\alpha(t)}(x) \quad (5.52)$$

mit einer reellen Konstante  $C$  löst. Zeige, dass dies impliziert, dass  $e^{\frac{i}{\hbar}Ct}\psi_{\alpha(t)}$  eine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung ist.

### 5.3. Der dreidimensionale harmonische Oszillator

Schliesslich wollen wir kurz auf den drei-dimensionalen Fall eingehen. Wir betrachten das Potenzial

$$V(\vec{r}) = \frac{k_x}{2}x^2 + \frac{k_y}{2}y^2 + \frac{k_z}{2}z^2. \quad (5.53)$$

Der Hamiltonoperator spaltet sich also natürlich auf in eine Summe

$$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z \quad (5.54)$$

mit

$$\hat{H}_x = -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2 + \frac{k_x}{2}x^2, \quad \hat{H}_y = -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_y^2 + \frac{k_y}{2}y^2, \quad \hat{H}_z = -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_z^2 + \frac{k_z}{2}z^2. \quad (5.55)$$

Für die Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung machen wir den Separationsansatz

$$\phi(\vec{r}) = \phi_{n_x}(x)\phi_{n_y}(y)\phi_{n_z}(z). \quad (5.56)$$

Dies ist genau dann eine Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung, wenn  $\phi_{n_x}$ ,  $\phi_{n_y}$  und  $\phi_{n_z}$  Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung in einer Dimension mit Hamiltonoperator  $\hat{H}_x$ ,  $\hat{H}_y$ ,  $\hat{H}_z$  sind. Somit erhalten wir Eigenzustände  $\phi_{n_x, n_y, n_z}$ ,  $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}_0$  mit Energie

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \hbar \left( \omega_x \left( n_x + \frac{1}{2} \right) + \omega_y \left( n_y + \frac{1}{2} \right) + \omega_z \left( n_z + \frac{1}{2} \right) \right), \quad (5.57)$$

wobei

$$\omega_x = \sqrt{k_x/m}, \quad \omega_y = \sqrt{k_y/m}, \quad \omega_z = \sqrt{k_z/m}. \quad (5.58)$$

Im kugelsymmetrischen Fall

$$k_x = k_y = k_z = k \quad (5.59)$$

ergibt sich

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \hbar \omega \left( n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2} \right). \quad (5.60)$$

Somit sind alle Energieniveaus ausser des Grundzustands entartet. Das nächsthöhere Energieniveau  $E = \frac{5}{2}\hbar\omega$  ist dreifach entartet:  $(n_x, n_y, n_z) \in \{(1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1)\}$ .

**Aufgabe 5.6.** Bestimme die Entartung des Energieniveaus  $E = \hbar\omega(n + \frac{3}{2})$ . Hinweis: Man muss die Anzahl an Möglichkeiten bestimmen,  $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}_0$  so zu wählen, dass  $n_x + n_y + n_z = n$ . Dazu betrachte man z.B. die Anzahl der unterscheidbaren Permutationen von  $n$  Kugeln und 2 Strichen (letztere teilen die  $n$  Kugeln in 3 Teilmengen auf, die  $n_x$ ,  $n_y$  und  $n_z$  entsprechen).

## 5.4. Anwendungen des harmonischen Oszillators

Die Anwendungen des quantenmechanischen harmonischen Oszillators sind vielfältig. Im Folgenden sollen zur Illustration zwei Beispiele skizziert werden.

Betrachten wir zunächst ein zweiatomiges Molekül. Dabei wollen wir die Atome als punktförmig annehmen. Wir haben also insgesamt sechs Freiheitsgrade, je drei für die Bewegung eines einzelnen Atoms. Diese können wir aufspalten in drei Freiheitsgrade für die Bewegung des Schwerpunkts, und drei für die Relativbewegung. Letztere kann man verstehen als zwei Freiheitsgrade für die Rotation (senkrecht zur Verbindungsachse der beiden Atome), und einen für die Schwingung, d.h. die Verlängerung und Verkürzung des Abstands  $r$ . Da die beiden Atome ein Molekül bilden gibt es offenbar ein Potenzial  $V(r)$  mit einem Minimum bei  $r_0$ . Taylorentwicklung um  $r_0$  und Vernachlässigung der Terme  $\mathcal{O}((r - r_0)^3)$  liefert gerade den harmonischen Oszillator für die Relativbewegung der beiden Atome. Sei  $x = r - r_0$ . Dann lautet die Schrödingergleichung

$$E\phi(x) = \frac{\hbar^2}{2\mu}\phi''(x) + \frac{V''(r_0)}{2}x^2\phi(x), \quad (5.61)$$

wobei  $\mu$  die reduzierte Masse ist und wir die potenzielle Energie  $V(r_0)$  im Minimum auf 0 gesetzt haben. Die quantenmechanische Behandlung dieses Systems liefert gerade die diskreten Energieniveaus, die um ganzzahlige Vielfache von  $\Delta E = \hbar\sqrt{V''(r_0)/\mu}$  versetzt liegen. Diese Energiedifferenzen kann man mit Hilfe der *Raman-Spektroskopie* messen. Die minimale Anregungsenergie  $\Delta E$  spielt auch in der Thermodynamik eine wichtige Rolle. Wie wir sehen werden, gilt der Gleichverteilungssatz, d.h., bei einer Temperatur  $T$  steckt in jedem Freiheitsgrad im Mittel die Energie  $\langle E \rangle = \frac{1}{2}kT$ . Wenn jedoch  $\langle E \rangle \ll \Delta E$ , so können die Vibrationsfreiheitsgrade nicht angeregt werden. Die minimale Anregungsenergie  $\Delta E$  macht sich dann als Änderung der thermodynamischen Eigenschaften eines Gases, insbesondere der Wärmekapazität, bei  $T \simeq \frac{2}{k}\Delta E$  bemerkbar.

Im vorigen Beispiel lag das Interesse auf den Energieeigenzuständen bzw. vor allem auf den entsprechenden Eigenwerten. Wir wollen noch ein Beispiel für die Relevanz der kohärenten Zustände besprechen. Die Quantenoptik behandelt die Quantisierung des elektromagnetischen Feldes, insbesondere in Kavitäten, d.h. Hohlräumen mit verspiegelten Außenwänden. In solchen Kavitäten kann das elektromagnetische Feld stehende Wellen bilden, es gibt Moden  $(\vec{E}_m, \vec{B}_m)$ . In der Quantisierung betrachtet man dann Zustände  $\phi_{n_1, n_2, \dots}$ , wobei die Mode  $m$  gerade mit  $n_m$  Photonen besetzt ist. Wird in der Kavität ein Laser betrieben, so lässt sich der entsprechende Zustand beschreiben durch kohärente Zustände in allen Moden:

$$\psi_{\alpha_1, \alpha_2, \dots} \sim \prod_m e^{\alpha_m a_m^*} \phi_{0, 0, \dots}. \quad (5.62)$$

Hierbei ist  $a_m^*$  der Operator, der ein Photon in der Mode  $m$  erzeugt. Der Operator  $\hat{N}_m = a_m^* a_m$  zählt dann die Anzahl der Photonen in der Mode  $m$  (daher auch die Bezeichnungen Erzeugungs- und Besetzungszahloperator).

## 6. Drehimpuls und Spin

Wir erinnern uns an die klassische Definition des Drehimpulses  $\vec{L}$  eines Massepunktes bzgl. des Ursprungs:

$$\vec{L} = \vec{x} \times \vec{p}. \quad (6.1)$$

Mit  $\vec{x} = (x_1, x_2, x_3)$  und  $\vec{p} = (p_1, p_2, p_3)$  lässt sich dies auch schreiben als

$$L_i = \sum_{jk} \varepsilon_{ijk} x_j p_k. \quad (6.2)$$

Hier ist  $\varepsilon$  das *Levi-Civita Symbol*, definiert durch

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & (i, j, k) = (1, 2, 3), (2, 3, 1) \text{ oder } (3, 1, 2), \\ -1 & (i, j, k) = (1, 3, 2), (3, 2, 1) \text{ oder } (2, 1, 3), \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (6.3)$$

Offensichtlich gilt

$$\varepsilon_{ijk} = -\varepsilon_{jik}, \quad \varepsilon_{ijk} = \varepsilon_{jki}. \quad (6.4)$$

Im Folgenden wenden wir die *Einsteinsche Summenkonvention* an, wonach über Indizes die in einem Term doppelt vorkommen, summiert wird. Das heißt, wir schreiben

$$L_i = \varepsilon_{ijk} x_j p_k. \quad (6.5)$$

Eine natürliche Definition des Drehimpulsoperators  $\hat{L}$  auf Wellenfunktionen  $\phi \in L^2(\mathbb{R}^3)$  ist somit

$$\hat{L}_i := \varepsilon_{ijk} \hat{X}_j \hat{P}_k. \quad (6.6)$$

Zu beachten ist hier, dass es keine Ordnungsambiguität gibt, da die Operatoren  $\hat{X}_j$  und  $\hat{P}_k$  für  $j \neq k$  kommutieren. Wir können auch einen Operator für das Betragsquadrat des Drehimpulses definieren:

$$\hat{L}^2 := \sum_i \hat{L}_i^2 = \hat{L}_i \hat{L}_i. \quad (6.7)$$

Offensichtlich sind sowohl  $\hat{L}_i$  als auch  $\hat{L}^2$  selbstadjungiert.

## 6.1. Die Drehimpulsalgebra

Wir berechnen den Kommutator von zwei Komponenten des Drehimpulses:

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_1, \hat{L}_2] &= [\hat{X}_2\hat{P}_3 - \hat{X}_3\hat{P}_2, \hat{X}_3\hat{P}_1 - \hat{X}_1\hat{P}_3] \\
&= [\hat{X}_2\hat{P}_3, \hat{X}_3\hat{P}_1] - [\hat{X}_2\hat{P}_3, \hat{X}_1\hat{P}_3] - [\hat{X}_3\hat{P}_2, \hat{X}_3\hat{P}_1] + [\hat{X}_3\hat{P}_2, \hat{X}_1\hat{P}_3] \\
&= \hat{X}_2[\hat{P}_3, \hat{X}_3]\hat{P}_1 + \hat{X}_1[\hat{X}_3, \hat{P}_3]\hat{P}_2 \\
&= -i\hbar\hat{X}_2\hat{P}_1 + i\hbar\hat{X}_1\hat{P}_2 \\
&= i\hbar\hat{L}_3.
\end{aligned} \tag{6.8}$$

Hierbei haben wir (4.151) verwendet. Allgemein berechnet man

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k. \tag{6.9}$$

**Aufgabe 6.1.** Zeige, dass gilt

$$\varepsilon_{ijm}\varepsilon_{klm} = \delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk}. \tag{6.10}$$

Verwende dies zum Beweis von (6.9).

Wir berechnen außerdem:

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_i, \hat{L}^2] &= [\hat{L}_i, \hat{L}_j\hat{L}_j] \\
&= \hat{L}_j[\hat{L}_i, \hat{L}_j] + [\hat{L}_i, \hat{L}_j]\hat{L}_j \\
&= i\hbar\varepsilon_{ijk}(\hat{L}_j\hat{L}_k + \hat{L}_k\hat{L}_j) \\
&= i\hbar(\varepsilon_{ijk} + \varepsilon_{ikj})\hat{L}_j\hat{L}_k \\
&= 0.
\end{aligned} \tag{6.11}$$

Im vorletzten Schritt haben wir im zweiten Term die Summationsvariablen  $j$  und  $k$  ineinander umbenannt. Im letzten Schritt haben wir (6.4) verwendet. Die Relationen (6.9), (6.11) nennt man die Kommutatorrelationen der Drehimpulsalgebra.

Um den Faktor  $\hbar$  in (6.9) loszuwerden, definieren wir

$$\hat{\ell}_i := \hbar^{-1}\hat{L}_i, \quad \hat{\ell}^2 := \hat{\ell}_i\hat{\ell}_i. \tag{6.12}$$

Wir erhalten dann

$$[\hat{\ell}_i, \hat{\ell}_j] = i\varepsilon_{ijk}\hat{\ell}_k, \tag{6.13}$$

$$[\hat{\ell}_i, \hat{\ell}^2] = 0. \tag{6.14}$$

Ähnlich wie bei den Auf- und Absteigeoperatoren beim harmonischen Oszillator kann man bereits viele Schlussfolgerungen aus den Kommutatorrelationen ziehen. Wir vergessen also zunächst einmal, dass  $\hat{L}_i$  durch (6.6) definiert ist, und konzentrieren uns auf die Relationen (6.13), (6.14). Wir definieren

$$\hat{\ell}_+ := \hat{\ell}_1 + i\hat{\ell}_2, \quad \hat{\ell}_- := \hat{\ell}_1 - i\hat{\ell}_2. \tag{6.15}$$

Offenbar gilt

$$(\hat{\ell}_+)^* = \hat{\ell}_-. \quad (6.16)$$

Wir berechnen

$$[\hat{\ell}_3, \hat{\ell}_+] = [\hat{\ell}_3, \hat{\ell}_1] + i[\hat{\ell}_3, \hat{\ell}_2] = i\hat{\ell}_2 + \hat{\ell}_1 = \hat{\ell}_+, \quad (6.17)$$

$$[\hat{\ell}_3, \hat{\ell}_-] = [\hat{\ell}_3, \hat{\ell}_1] - i[\hat{\ell}_3, \hat{\ell}_2] = i\hat{\ell}_2 - \hat{\ell}_1 = -\hat{\ell}_-. \quad (6.18)$$

Vergleich mit (5.14), (5.15) zeigt, dass wir  $\ell_\pm$  auffassen können als Auf- und Absteigeoperatoren bzgl. der Komponente  $\hat{\ell}_3$  des Drehimpulses. Außerdem folgt aus (6.14) offenbar

$$[\hat{\ell}^2, \hat{\ell}_\pm] = 0. \quad (6.19)$$

Wir berechnen außerdem

$$\begin{aligned} \hat{\ell}_\pm \hat{\ell}_\mp &= \hat{\ell}_1^2 + \hat{\ell}_2^2 \pm i[\hat{\ell}_2, \hat{\ell}_1] \\ &= \hat{\ell}^2 - \hat{\ell}_3 \pm \hat{\ell}_3. \end{aligned} \quad (6.20)$$

Aus  $[\hat{\ell}^2, \hat{\ell}_3] = 0$  folgt, dass eine Basis von gemeinsamen Eigenvektoren  $\phi_{\lambda, m}$  von  $\hat{\ell}^2$  und  $\hat{\ell}_3$  mit Eigenwerten  $\lambda$  und  $m$  gibt. Aus (6.19) folgt, dass  $\hat{\ell}_\pm \phi_{\lambda, m}$  weiterhin ein Eigenvektor von  $\hat{\ell}^2$  mit Eigenwert  $\lambda$  ist:

$$\hat{\ell}^2 \hat{\ell}_\pm \phi_{\lambda, m} = \hat{\ell}_\pm \hat{\ell}^2 \phi_{\lambda, m} = \lambda \hat{\ell}_\pm \phi_{\lambda, m}. \quad (6.21)$$

Außerdem ist  $\hat{\ell}_\pm \phi_{\lambda, m}$  weiterhin ein Eigenvektor von  $\hat{\ell}_3$ , jedoch mit Eigenwert  $m \pm 1$ :

$$\hat{\ell}_3 \hat{\ell}_\pm \phi_{\lambda, m} = [\hat{\ell}_3, \hat{\ell}_\pm] \phi_{\lambda, m} + \hat{\ell}_\pm \hat{\ell}_3 \phi_{\lambda, m} = \pm \hat{\ell}_\pm \phi_{\lambda, m} + m \hat{\ell}_\pm \phi_{\lambda, m} = (m \pm 1) \hat{\ell}_\pm \phi_{\lambda, m}. \quad (6.22)$$

Wir nehmen im Folgenden an, dass  $\hat{\ell}^2$  und  $\hat{\ell}_3$  ein vollständiges System von kommutierenden Observablen bilden. In typischen Beispielen ist das nicht der Fall, sondern man muss eine oder mehr weitere Observable hinzu nehmen. Im Beispiel des Wasserstoffatoms ist das der Hamiltonoperator  $\hat{H}$ . Wenn wir uns jedoch auf einen Eigenraum bzgl. der weiteren Observablen einschränken, so bilden  $\hat{\ell}^2$  und  $\hat{\ell}_3$  tatsächlich ein vollständiges System. Darüber hinaus nehmen wir an, dass  $\phi_{\lambda, m}$  normiert ist.

Aus der Definition von  $\hat{\ell}^2$  folgt offenbar, dass  $m^2 \leq \lambda$ :

$$\begin{aligned} m^2 &= \langle \phi_{\lambda, m} | \hat{\ell}_3^2 \phi_{\lambda, m} \rangle \\ &= \langle \phi_{\lambda, m} | \hat{\ell}^2 \phi_{\lambda, m} \rangle - \langle \phi_{\lambda, m} | \hat{\ell}_1^2 \phi_{\lambda, m} \rangle - \langle \phi_{\lambda, m} | \hat{\ell}_2^2 \phi_{\lambda, m} \rangle \\ &= \lambda - \|\hat{\ell}_1 \phi_{\lambda, m}\|^2 - \|\hat{\ell}_2 \phi_{\lambda, m}\|^2 \\ &\leq \lambda. \end{aligned} \quad (6.23)$$

Andererseits scheint aus (6.21) und (6.22) zu folgen, dass wir durch Anwendung von  $\hat{\ell}_\pm$  den Eigenwert  $m$  beliebig erhöhen oder erniedrigen können, ohne  $\lambda$  zu verändern. Das ist nur möglich, wenn es ein maximales  $m_{\max}$  und ein minimales  $m_{\min}$  gibt, so dass

$$\hat{\ell}_+ \phi_{\lambda, m_{\max}} = 0, \quad \hat{\ell}_- \phi_{\lambda, m_{\min}} = 0 \quad (6.24)$$

gilt. Für diese ist die Gleichung (6.22) trivialerweise erfüllt. Um  $m_{\max}$  und  $m_{\min}$  zu finden, gehen wir wie beim harmonischen Oszillator vor, d.h. wir berechnen

$$\begin{aligned}
\|\hat{\ell}_{\pm}\phi_{\lambda,m}\|^2 &= \langle \hat{\ell}_{\pm}\phi_{\lambda,m} | \hat{\ell}_{\pm}\phi_{\lambda,m} \rangle \\
&= \langle \phi_{\lambda,m} | \hat{\ell}_{\mp}\hat{\ell}_{\pm}\phi_{\lambda,m} \rangle \\
&= \langle \phi_{\lambda,m} | (\hat{\ell}^2 - \hat{\ell}_3^2 \mp \hat{\ell}_3) \phi_{\lambda,m} \rangle \\
&= \lambda - m^2 \mp m.
\end{aligned} \tag{6.25}$$

Hier haben wir (6.20) verwendet. Es muss nun also gelten

$$\lambda - m_{\max}^2 - m_{\max} = 0, \quad \lambda - m_{\min}^2 + m_{\min} = 0. \tag{6.26}$$

Da wir durch Anwendung von  $\hat{\ell}_+$  den Eigenwert  $m$  um eins erhöhen können, sollte ausserdem

$$m_{\max} = m_{\min} + n \tag{6.27}$$

mit  $n \in \mathbb{N}_0$  gelten. Aus (6.26) folgt

$$m_{\max} = \frac{-1 \pm \sqrt{1+4\lambda}}{2}, \quad m_{\min} = \frac{1 \pm \sqrt{1+4\lambda}}{2}. \tag{6.28}$$

Aus  $m_{\max} \geq m_{\min}$  folgt

$$m_{\max} = \frac{-1 + \sqrt{1+4\lambda}}{2}, \quad m_{\min} = \frac{1 - \sqrt{1+4\lambda}}{2}, \tag{6.29}$$

also insbesondere  $m_{\min} = -m_{\max}$ . Aus (6.27) folgt nun

$$-1 + \sqrt{1+4\lambda} = n \in \mathbb{N}. \tag{6.30}$$

Auflösen nach  $\lambda$  ergibt

$$\lambda = \frac{1}{4}((n+1)^2 - 1) = \frac{1}{4}(n^2 + 2n) = \left(\frac{n}{2}\right)^2 + \frac{n}{2}. \tag{6.31}$$

Wir nennen nun  $\ell = n/2$  und erhalten somit

$$\lambda = \ell^2 + \ell = \ell(\ell + 1), \tag{6.32}$$

wobei  $\ell \in \mathbb{N}/2$ . Einsetzen in (6.29) ergibt nun

$$m_{\max} = \frac{n}{2} = \ell, \quad m_{\min} = -\frac{n}{2} = -\ell. \tag{6.33}$$

Für Operatoren  $\hat{L}_i, \hat{L}^2$ , die die Relationen (6.7) und (6.9) erfüllen, haben wir also gezeigt:

- Die möglichen Eigenwerte von  $\hat{L}^2$  sind gegeben durch  $\hbar^2\ell(\ell + 1)$  mit  $\ell \in \mathbb{N}_0/2$ .

- Der entsprechende Eigenraum  $\mathcal{H}_\ell$  ist  $(2\ell + 1)$  dimensional<sup>1</sup> und die Eigenwerte von  $\hat{L}_3$  sind gegeben durch  $\hbar m$  mit  $m \in \{\ell, \ell - 1, \dots, -\ell\}$ .

Die Wahl der  $z$ -Richtung in obiger Aussage ist natürlich reine Konvention.  $\hat{L}_1$  und  $\hat{L}_2$  haben im Unterraum  $\mathcal{H}_\ell$  dieselben Eigenwerte. Zur Veranschaulichung des Raum  $\mathcal{H}_\ell$  denke man sich eine Kugel mit Radius  $L = \hbar\sqrt{\ell(\ell + 1)}$ . Man schneide diese mit den  $x - y$  Ebenen durch  $z = \hbar m$  mit  $m \in \{-\ell, -\ell - 1, \dots, \ell\}$  und erhält Kreise  $K_m$ . Im Eigenzustand von  $\hat{L}_3$  mit Eigenwert  $\hbar m$  kann man sich den Drehimpuls als über den Kreis  $K_m$  verschmiert vorstellen. In diesem Bild würde man erwarten, dass die Varianz von  $\hat{L}_1$  und  $\hat{L}_2$  im Zustand mit minimalem  $|m|$  am größten wird. Tatsächlich berechnet man

$$\langle \phi_{\lambda, m} | (\hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2) \phi_{\lambda, m} \rangle = \langle \phi_{\lambda, m} | (\hat{L}^2 - \hat{L}_3^2) \phi_{\lambda, m} \rangle = \hbar^2 (\ell(\ell + 1) - m^2) \quad (6.34)$$

Da man  $\hat{L}_1$  und  $\hat{L}_2$  als Linearkombination von  $\hat{\ell}_+$  und  $\hat{\ell}_-$  schreiben kann, gilt

$$\langle \phi_{\lambda, m} | \hat{L}_1 \phi_{\lambda, m} \rangle = 0 = \langle \phi_{\lambda, m} | \hat{L}_2 \phi_{\lambda, m} \rangle, \quad (6.35)$$

woraus folgt, dass

$$\left( \Delta_{L_1}^{\phi_{\lambda, m}} \right)^2 + \left( \Delta_{L_2}^{\phi_{\lambda, m}} \right)^2 = \hbar^2 (\ell(\ell + 1) - m^2). \quad (6.36)$$

Dies entspricht genau dem Quadrat des Radius des Kreises  $K_m$ . Die Unschärfe wird also maximal für minimales  $|m|$ . Aber selbst für maximales  $|m| = \ell$  findet man eine Varianz größer als null.

**Aufgabe 6.2.** *In den Eigenzuständen von  $\hat{L}_3$  sind die Varianzen von  $\hat{L}_1$  und  $\hat{L}_2$  gleich, eine Folge der Rotationssymmetrie. Zeige, dass aus (6.36) folgt, dass die Zustände mit maximalem  $|m| = \ell$  die Unschärfe minimieren, d.h. dass für diese Zustände die Ungleichung in (4.173) zu einer Gleichung wird. Für  $\ell = \frac{1}{2}$  wurde dies bereits in Aufgabe 4.27 gezeigt, wie aus dem Folgenden deutlich werden wird.*

Statt  $\lambda$  verwendet man typischer Weise  $\ell$  zur Bezeichnung der Eigenvektoren, d.h. die normierten Eigenvektoren von  $(\hat{L}^2, \hat{L}_3)$  mit Eigenwert  $(\hbar^2 \ell(\ell + 1), \hbar m)$  bezeichnen wir mit  $\psi_{\ell, m}$ . Um eine explizite Darstellung der  $\hat{\ell}_i$  zu erhalten, müssen wir die relativen Phasen der  $\psi_{\ell, m}$  fixieren. Beginnend bei  $m = -\ell$  definieren wir rekursiv

$$\psi_{\ell, m+1} := \frac{1}{\sqrt{\ell(\ell + 1) - m^2 - m}} \hat{\ell}_+ \psi_{\ell, m}, \quad (6.37)$$

wobei wir die Normierung (6.25) beachtet haben. Daraus folgt dann

$$\hat{\ell}_+ \psi_{\ell, m} = \sqrt{\ell(\ell + 1) - m^2 - m} \psi_{\ell, m+1}, \quad (6.38)$$

$$\hat{\ell}_- \psi_{\ell, m} = \sqrt{\ell(\ell + 1) - m^2 + m} \psi_{\ell, m-1}. \quad (6.39)$$

<sup>1</sup>Unter der Annahme, dass evtl. zusätzliche Entartungen aufgehoben wurden durch die Spezifizierung von Eigenwerten von weiteren Observablen, die mit  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_3$  ein vSkO bilden.

Betrachten wir nun den Fall  $\ell = \frac{1}{2}$ , das heisst den Eigenraum von  $\hat{\ell}^2$  mit Eigenwert  $\lambda = \frac{3}{4}$ . Wir haben also eine Basis  $\{\psi_{\frac{1}{2},+\frac{1}{2}}, \psi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}\}$  von gemeinsamen Eigenvektoren. Offensichtlich ist die Matrixdarstellung von  $\hat{\ell}_3$  in dieser Basis gegeben durch

$$\hat{\ell}_3 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (6.40)$$

Aus (6.38), (6.39) folgt, dass die Auf- und Absteigeoperatoren die Matrixdarstellung

$$\hat{\ell}_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\ell}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.41)$$

haben. Aus (6.15) folgt

$$\hat{\ell}_1 = \frac{1}{2} (\hat{\ell}_+ + \hat{\ell}_-), \quad \hat{\ell}_2 = \frac{1}{2i} (\hat{\ell}_+ - \hat{\ell}_-), \quad (6.42)$$

und somit die Matrixdarstellung

$$\hat{\ell}_1 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\ell}_2 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}. \quad (6.43)$$

Wir finden also für die Matrixdarstellung  $\hat{\ell}_i = \frac{1}{2}\sigma_i$ , mit den Pauli-Matrizen  $\sigma_i$ , siehe (4.74).

**Aufgabe 6.3.** Bestimme die Matrixdarstellung von  $\hat{\ell}_i$  in der Basis

$$\{\psi_{1,+1}, \psi_{1,0}, \psi_{1,-1}\} \quad (6.44)$$

des Eigenraums  $\ell = 1$ .

**Aufgabe 6.4.** Verwende das Ergebnis der vorigen Aufgabe um die Varianz von  $\hat{\ell}_1$  und  $\hat{\ell}_2$  in den Eigenzuständen von  $\hat{\ell}_3$  bei  $\ell = 1$  zu bestimmen. Vergleiche mit (6.36).

## 6.2. Spin und der Stern-Gerlach Versuch

Wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden, ist der Eigenwert  $\hbar^2\ell(\ell + 1)$  von  $\hat{L}^2$  nicht möglich für die konkreten Drehimpulsoperatoren (6.6). Er kann allerdings auftreten für einen internen Drehimpuls, den *Spin*, beschrieben durch den *Spin-Operator*  $\hat{S}$ , dessen Komponenten dieselben Vertauschungsrelationen wie die Drehimpulsoperatoren erfüllen. Es stellt sich heraus, dass alle bekannten Elementarteilchen (mit Ausnahme des Higgs) solch einen Spin haben. Insbesondere haben die Grundbausteine der Materie (Elektronen, Protonen, Neutronen) halbzahligen Spin  $s = \frac{1}{2}$  (mit dem Eigenwert  $\hbar^2s(s + 1)$  von  $\hat{S}^2$ ). Der Spin ist eine Eigenschaft, die im Rahmen der klassischen Physik für ein Partikel nicht erklärt werden kann.

Einen einzelnen Spin  $s = \frac{1}{2}$ , d.h. ohne Berücksichtigung anderer Freiheitsgrade, kann man nach den Ergebnissen des vorigen Kapitels beschreiben durch den Hilbertraum  $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$  mit den Spinoperatoren

$$\hat{S}_1 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_2 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_3 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (6.45)$$

Ein System mit Hilbertraum  $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$  nennt man auch ein *Qubit*. Es spielt in der *Quanteninformatik* eine zentrale Rolle.

Der Spin wurde entdeckt im Stern-Gerlach Versuch: Ein Strahl von Silberatomen wurde durch ein inhomogenes Magnetfeld geführt und die Ablenkung des Strahls gemessen. Um dies zu verstehen, stellen wir zunächst den klassischen Zusammenhang zwischen Drehimpuls und magnetischem Moment her.

Betrachten wir ein Punktteilchen der Masse  $m$  und Ladung  $q$ , welches sich auf einer Kreisbahn mit Radius  $R$  und Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  in der  $x$ - $y$  Ebene bewegt. Zeitliche Mittelung ergibt den mittleren Strom entlang des Kreises mit Radius  $R$ :

$$I = \frac{1}{2\pi} q\omega. \quad (6.46)$$

Das entsprechende magnetische Moment  $\vec{\mu}$  ist also

$$\mu_3 = IA = \frac{1}{2\pi} q\omega\pi R^2 = \frac{1}{2} q\omega R^2 \quad (6.47)$$

und  $\mu_1 = \mu_2 = 0$ . Für den Drehimpuls berechnen wir  $L_1 = L_2 = 0$  und

$$L_3 = mRv = mR\omega R = m\omega R^2. \quad (6.48)$$

Somit gilt

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} \vec{L}. \quad (6.49)$$

Einsetzen von  $q = e$  und  $m = m_e$  liefert das *Bohr'sche Magneton*

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \simeq 9.3 \times 10^{-24} \text{ Joule/Tesla}. \quad (6.50)$$

Hierbei wurde mit  $\hbar$  multipliziert, da man den Drehimpuls natürlicher Weise in Einheiten von  $\hbar$  angibt.

Für den Spin würde man analog zu (6.49) für das durch den Spin erzeugte magnetische Moment eines Elektrons

$$\vec{\mu}_s = -\mu_B \frac{1}{\hbar} \vec{S} \quad (6.51)$$

annehmen (das Vorzeichen kommt von der negativen Ladung des Elektrons). Man findet jedoch

$$\vec{\mu}_s = -g\mu_B \frac{1}{\hbar} \vec{S}, \quad (6.52)$$

mit einer Konstante  $g \simeq 2$ .<sup>2</sup>

---

<sup>2</sup>Der genaue Wert von  $g$  lässt sich im Rahmen der Quantenfeldtheorie berechnen. Der berechnete Wert stimmt bis auf 9 Nachkommastellen mit dem gemessenen überein, siehe [Wikipedia](#).

Für die Energie eines magnetischen Moments  $\vec{\mu}$  in einem Magnetfeld  $\vec{B}$  gilt

$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}. \quad (6.53)$$

Wenn das magnetische Moment von einem Drehimpuls oder Spin herrührt, so behält das magnetische Moment den Winkel zu  $\vec{B}$  bei (führt dabei allerdings eine Präzession durch). Somit wirkt auf den Träger des magnetischen Moments eine Kraft

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}V = \vec{\nabla}(\vec{\mu} \cdot \vec{B}). \quad (6.54)$$

Beim Stern-Gerlach Versuch schickt man einen Strahl von (Silber-) Atomen durch ein inhomogenes Magnetfeld. Bei richtiger Wahl der Anordnung erwartet man dann eine Kraft

$$F_z = \mu_z \partial_z B_z \quad (6.55)$$

senkrecht zur Strahlrichtung. Für Details sei auf [Leisi, Abschnitt 2.4] verwiesen. Klassisch würde man erwarten dass die magnetischen Momente  $\vec{\mu}$  auf der Kugel mit Radius  $\mu$  gleichverteilt sind. Die Wahrscheinlichkeitsdichte für  $\mu_z$  wäre somit<sup>3</sup>

$$\rho(\mu_z) = \begin{cases} \frac{1}{2\mu} & |\mu_z| \leq \mu, \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases} \quad (6.56)$$

d.h. man erwartet eine Gleichverteilung der  $z$ -Komponente und damit auch der Ablenkung im inhomogenen Magnetfeld. Experimentell findet man jedoch zwei Maxima. Diese entsprechen gerade den Eigenwerten  $s_3 = \pm \frac{\hbar}{2}$  des Spin-Operators  $\hat{S}_3$ .

**Aufgabe 6.5.** *Leite die Wahrscheinlichkeitsdichte (6.56) her. Tipp: Berechne in Kugelkoordinaten die Fläche  $A(\theta)$  der Menge der Punkte auf der Kugeloberfläche, die im Winkel  $\leq \theta$  zur  $z$ -Achse liegen. Normiere mit der Gesamtkugeloberfläche. Drücke das Ergebnis durch die  $z$ -Komponente  $\mu_z$  aus und differenziere nach  $\mu_z$ .*

Am Stern-Gerlach Versuch lässt sich die in den Abschnitten 4.2.3 und 4.2.4 diskutierte Präparation von Zuständen schön diskutieren. Der ursprüngliche Atomstrahl ist nicht polarisiert, und entspricht somit keinem reinen Zustand (sondern einer statischen Überlagerung). Schickt man den Atomstrahl jedoch durch einen Stern-Gerlach Apparat, und verwendet danach nur einen der beiden Teilstrahlen, so hat man (zumindest bzgl. des Elektronenspins) einen reinen Zustand präpariert. Aus dem Vergleich der Pauli-Matrizen  $\sigma_k$ , (4.74) mit den Spin-Matrizen  $\hat{S}_k$ , (6.45), folgt, dass sich der in Aufgabe 4.18 besprochene Versuch durch eine Verkettung von Stern-Gerlach Apparaturen darstellen lässt: In der ersten Apparatur richtet man das Magnetfeld mit einem Gradienten in  $z$ -Richtung aus. Den oberen Strahl (entsprechend dem Eigenwert 1 von  $\sigma_3$ ) leitet man weiter zur nächsten Apparatur, wo das Magnetfeld Gradienten in  $x$ -Richtung hat. Den Teilstrahl, der in positive  $x$ -Richtung abgelenkt wird, leitet man wiederum auf eine Stern-Gerlach Apparatur, in der das Magnetfeld Gradienten in  $z$ -Richtung hat.

<sup>3</sup>In [Leisi, Abschnitt 2.4] wird behauptet, die Verteilung hätte ihr Maximum bei  $\mu_z = 0$ . Das stimmt nicht, jedenfalls wenn man einen festen Betrag  $\mu$  für das magnetische Moment annimmt.

Abschließend wollen wir noch die Präzession des Elektronenspins im konstanten Magnetfeld behandeln. Auf Grund des Ehrenfest-Theorems (4.165) reduziert sich dies auf die klassische Rechnung. Betrachten wir die Zeitentwicklung des Erwartungswerts  $\langle \vec{S} \rangle_{\phi(t)}$  des Spins im Magnetfeld  $\vec{B}$ . Mit dem Hamiltonoperator

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = g\mu_B \frac{1}{\hbar} \hat{S}_i B_i \quad (6.57)$$

und (4.165) erhalten wir

$$\begin{aligned} \partial_t \langle S_j \rangle_{\phi(t)} &= \frac{i}{\hbar^2} g\mu_B B_i \langle \phi(t) | [\hat{S}_i, \hat{S}_j] | \phi(t) \rangle \\ &= -\frac{1}{\hbar} g\mu_B B_i \varepsilon_{ijk} \langle S_k \rangle_{\phi(t)}, \end{aligned} \quad (6.58)$$

oder auch

$$\partial_t \langle \vec{S} \rangle_{\phi(t)} = \frac{1}{\hbar} g\mu_B \vec{B} \times \langle \vec{S} \rangle_{\phi(t)}. \quad (6.59)$$

Offensichtlich steht also  $\partial_t \langle \vec{S} \rangle_{\phi(t)}$  senkrecht auf  $\vec{B}$  und  $\langle \vec{S} \rangle_{\phi(t)}$ . Insbesondere sind  $\vec{B} \cdot \langle \vec{S} \rangle_{\phi(t)}$  und  $|\langle \vec{S} \rangle_{\phi(t)}|$  konstant:

$$\partial_t \left( \vec{B} \cdot \langle \vec{S} \rangle_{\phi(t)} \right) = \vec{B} \cdot \partial_t \langle \vec{S} \rangle_{\phi(t)} = 0, \quad (6.60)$$

und analog für  $|\langle \vec{S} \rangle_{\phi(t)}|^2$ . Somit ist die Länge des Vektors  $\langle \vec{S} \rangle_{\phi(t)}$  und sein Winkel zu  $\vec{B}$  konstant. Er bewegt sich also auf dem Kreis mit Radius  $|\langle \vec{S} \rangle_{\phi(t)}| \sin \theta$ , wobei  $\theta$  der Winkel zwischen  $\vec{B}$  und  $\langle \vec{S} \rangle_{\phi(t)}$  ist. Dabei hat er Geschwindigkeit

$$|\partial_t \langle \vec{S} \rangle_{\phi(t)}| = \frac{1}{\hbar} g\mu_B B |\langle \vec{S} \rangle_{\phi(t)}| \sin \theta. \quad (6.61)$$

Es folgt also, dass er mit Winkelgeschwindigkeit

$$\omega_L = \frac{g\mu_B B}{\hbar}, \quad (6.62)$$

der *Larmor-Frequenz*, rotiert. Insbesondere ist diese unabhängig von  $\langle \vec{S} \rangle_{\phi(t)}$  und  $\theta$ .

**Aufgabe 6.6.** Sei  $\phi(0)$  der Eigenzustand von  $\hat{S}_3$  mit Eigenwert  $\frac{\hbar}{2}$ . Für ein Magnetfeld in  $x$ -Richtung,  $\vec{B} = B\vec{e}_1$ , erwartet man, dass  $\phi(\frac{\pi}{2\omega_L})$  ein Eigenzustand von  $\hat{S}_2$  ist, und dass  $\phi(\frac{\pi}{\omega_L})$  der Eigenzustand von  $\hat{S}_3$  mit Eigenwert  $-\frac{\hbar}{2}$  ist. Überprüfe dies explizit unter Verwendung der in Aufgabe 4.23 bestimmten Zeitentwicklung.

**Aufgabe 6.7.** Sei  $\phi(0)$  der Eigenzustand von  $\hat{S}_3$  mit Eigenwert  $\frac{\hbar}{2}$  und  $\vec{B} = \frac{1}{\sqrt{2}}B(\vec{e}_1 + \vec{e}_3)$ . Fertige eine Skizze des erwarteten Orbits von  $\langle \vec{S} \rangle_{\phi(t)}$  an. Bestimme explizit den Zeitentwicklungsoperator (Hinweis: Spektralzerlegung von  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 + \sigma_3)$ ) und überprüfe, dass  $\phi(t)$  nach einer halben Periode Eigenzustand von  $\hat{S}_1$  zu Eigenwert  $\frac{\hbar}{2}$  ist.

### 6.3. Kugelflächenfunktionen

Kehren wir nun zurück zu den konkreten Drehimpulsoperatoren (6.6). Den entsprechenden Drehimpuls nennt man auch den *Bahndrehimpuls*. Auf Wellenfunktionen wirken sie durch

$$\hat{L} = -i\hbar\vec{x} \times \vec{\nabla}. \quad (6.63)$$

Wir wollen dies in Kugelkoordinaten  $(r, \theta, \phi)$  betrachten. Wir erinnern uns an

$$x_1 = r \sin \theta \cos \phi, \quad (6.64)$$

$$x_2 = r \sin \theta \sin \phi, \quad (6.65)$$

$$x_3 = r \cos \theta. \quad (6.66)$$

Die entsprechenden Einheitsvektoren, ausgedrückt in kartesischen Koordinaten, sind

$$\vec{e}_r = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta), \quad (6.67)$$

$$\vec{e}_\theta = (\cos \theta \cos \phi, \cos \theta \sin \phi, -\sin \theta), \quad (6.68)$$

$$\vec{e}_\phi = (-\sin \phi, \cos \phi, 0). \quad (6.69)$$

Diese bilden ein Rechtssystem, d.h. z.B.  $\vec{e}_r \times \vec{e}_\theta = \vec{e}_\phi$ . Der Gradient ist nun gegeben durch

$$\vec{\nabla} = \vec{e}_r \partial_r + \vec{e}_\theta \frac{1}{r} \partial_\theta + \vec{e}_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \partial_\phi \quad (6.70)$$

Daraus folgt, dass wir den Bahndrehimpuls schreiben können als

$$\hat{L} = -i\hbar r \vec{e}_r \times \vec{\nabla} = -i\hbar r \left( \vec{e}_\phi \frac{1}{r} \partial_\theta - \vec{e}_\theta \frac{1}{r \sin \theta} \partial_\phi \right). \quad (6.71)$$

In kartesischen Koordinaten gilt also

$$\hat{L} = -i\hbar \begin{pmatrix} -\sin \phi \partial_\theta - \cot \theta \cos \phi \partial_\phi \\ \cos \phi \partial_\theta - \cot \theta \sin \phi \partial_\phi \\ \partial_\phi \end{pmatrix}. \quad (6.72)$$

Wir berechnen somit

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 &= -\hbar^2 \left( \sin^2 \phi \partial_\theta^2 + \cot^2 \theta \cos^2 \phi \partial_\phi^2 + \sin \phi \partial_\theta \cot \theta \cos \phi \partial_\phi + \cot \theta \cos \phi \partial_\phi \sin \phi \partial_\theta \right. \\ &\quad \left. + \cos^2 \phi \partial_\theta^2 + \cot^2 \theta \sin^2 \phi \partial_\phi^2 - \cos \phi \partial_\theta \cot \theta \sin \phi \partial_\phi - \cot \theta \sin \phi \partial_\phi \cos \phi \partial_\theta + \partial_\phi^2 \right) \\ &= -\hbar^2 \left( \partial_\theta^2 + (\cot^2 \theta + 1) \partial_\phi^2 + \cot \theta \partial_\theta \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{\sin^2 \theta} \left( \sin \theta \partial_\theta \sin \theta \partial_\theta + \partial_\phi^2 \right). \end{aligned} \quad (6.73)$$

Nun suchen wir nach gemeinsamen Eigenfunktionen von  $\hat{L}_3$  und  $\hat{L}^2$  mit Eigenwerten  $\hbar^2 \ell(\ell+1)$  und  $\hbar m$ . Da beide nicht von  $r$  abhängen, bietet sich ein Separationsansatz an:

$$\psi_{\ell,m}(r, \theta, \phi) = R(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi). \quad (6.74)$$

Hier ist  $Y_{\ell,m}$  Lösung von

$$-i\partial_\phi Y_{\ell m}(\theta, \phi) = mY_{\ell m}(\theta, \phi), \quad (6.75)$$

$$-\frac{1}{\sin^2\theta} (\sin\theta\partial_\theta \sin\theta\partial_\theta + \partial_\phi^2) Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \ell(\ell+1)Y_{\ell m}(\theta, \phi). \quad (6.76)$$

Die erste Gleichung wird gelöst durch

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \Theta_{\ell m}(\theta)e^{im\phi}. \quad (6.77)$$

Insbesondere sehen wir, dass  $m$  ganzzahlig sein muss, da eine stetige Funktion in Kugelkoordinaten  $2\pi$  periodisch in  $\phi$  sein muss. Daraus folgt, dass auch  $\ell$  ganzzahlig ist. Somit können die Eigenfunktionen der Bahndrehimpulsoperatoren nur ganzzahlige Quantenzahlen  $\ell, m$  haben. Die halbzahligen Werte von  $\ell, m$  können somit nicht beim Bahndrehimpuls auftreten.

Einsetzen von (6.77) in (6.76) liefert

$$-\frac{1}{\sin^2\theta} (\sin\theta\partial_\theta \sin\theta\partial_\theta - m^2) \Theta_{\ell m}(\theta) = \ell(\ell+1)\Theta_{\ell m}(\theta). \quad (6.78)$$

Wir schreiben nun

$$\Theta_{\ell m}(\theta) = \Sigma_{\ell m}(\cos\theta). \quad (6.79)$$

und  $z = \cos\theta$ . Mit

$$\sin\theta\partial_\theta = \sin\theta\frac{dz}{d\theta}\partial_z = -\sin^2\theta\partial_z = (z^2-1)\partial_z \quad (6.80)$$

wird (6.78) zu

$$\left( \partial_z(z^2-1)\partial_z + \frac{1}{1-z^2}m^2 - \ell(\ell+1) \right) \Sigma_{\ell m}(z) = 0. \quad (6.81)$$

Dies ist die *verallgemeinerte Legendre-Gleichung*, die gelöst wird durch die *zugeordneten Legendre-Polynome*  $P_\ell^m$ , die durch

$$P_\ell^m(z) := (-1)^m \frac{1}{2^\ell \ell!} (1-z^2)^{m/2} \partial_z^{\ell+m} (z^2-1)^\ell \quad m \geq 0, \quad (6.82)$$

$$P_\ell^m(z) := (-1)^m \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} P_\ell^{-m}(z) \quad m < 0 \quad (6.83)$$

definiert sind. Die Eigenfunktionen  $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$  werden so normiert, dass gilt

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \overline{Y_{\ell m}(\theta, \phi)} Y_{\ell' m'}(\theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}. \quad (6.84)$$

Die Lösung ist gegeben durch die *Kugelflächenfunktionen*

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) := \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_\ell^m(\cos\theta) e^{im\phi}. \quad (6.85)$$

Insbesondere gilt

$$\overline{Y_{\ell m}(\theta, \phi)} = (-1)^m Y_{\ell, -m}(\theta, \phi). \quad (6.86)$$

**Aufgabe 6.8.** Gebe die Kugelflächenfunktionen  $Y_{00}, Y_{11}, Y_{10}, Y_{1-1}$  explizit an. Überprüfe die Normierung (d.h. (6.84) für  $\ell' = \ell, m' = m$ ) und die Orthogonalität von  $Y_{00}$  und  $Y_{10}$ . Tipp: Verwende die Variablen  $z, \phi$  und  $\sin \theta d\theta = -dz$ .

**Aufgabe 6.9.** Überprüfe, dass die Funktionen  $P_0^0, P_1^1, P_1^0, P_1^{-1}$  Lösungen von (6.81) sind.

## 6.4. Zentralpotenziale

Für die Drehimpulsoperatoren (6.6) berechnen wir

$$[\hat{L}_i, \hat{X}_j] = \sum_{kl} \varepsilon_{ikl} [\hat{X}_k \hat{P}_l, \hat{X}_j] = \sum_{kl} \varepsilon_{ikl} \hat{X}_k [\hat{P}_l, \hat{X}_j] = -i\hbar \sum_{kl} \varepsilon_{ikl} \hat{X}_k \delta_{lj} = i\hbar \sum_k \varepsilon_{ijk} \hat{X}_k. \quad (6.87)$$

Insbesondere gilt

$$\begin{aligned} [\hat{L}_i, \hat{X}^2] &= \sum_j \left( \hat{X}_j [\hat{L}_i, \hat{X}_j] + [\hat{L}_i, \hat{X}_j] \hat{X}_j \right) \\ &= i\hbar \sum_{jk} \varepsilon_{ijk} \left( \hat{X}_j \hat{X}_k + \hat{X}_k \hat{X}_j \right) \\ &= i\hbar \sum_{jk} (\varepsilon_{ijk} + \varepsilon_{ikj}) \hat{X}_j \hat{X}_k \\ &= 0. \end{aligned} \quad (6.88)$$

**Aufgabe 6.10.** Berechne  $[\hat{L}_i, \hat{P}_j]$ . Zeige, dass  $[\hat{L}_i, \hat{P}^2] = 0$  gilt.

Wir sehen also, dass die Drehimpulsoperatoren mit allen Hamiltonoperatoren kommutieren, die nur Funktionen von  $\hat{P}^2$  und  $\hat{X}^2$  sind. Das sind gerade die kugelsymmetrischen Potenziale. In diesem Fall sind die Eigenwerte des Hamiltonoperators i.A. entartet. Durch Hinzunahme von  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_3$  erhält man jedoch i.A. ein vSkO. Die Einschränkung auf Eigenzustände von  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_3$  hat auch den Vorteil, die Eigenwertgleichung für  $\hat{H}$  zu vereinfachen. In Kugelkoordinaten hat der Laplace-Operator die Form

$$\Delta = \frac{1}{r} \partial_r^2 r + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \partial_\theta \sin \theta \partial_\theta + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \partial_\phi^2. \quad (6.89)$$

Somit gilt für ein kugelsymmetrisches Potenzial  $V(r)$ :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \partial_r^2 r + \frac{1}{2mr^2} \hat{L}^2 + V(r). \quad (6.90)$$

Wenn wir nun den Separationsansatz

$$\psi(r, \theta, \phi) = R_\ell(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (6.91)$$

machen, erhalten wir die *radiale Schrödingergleichung*

$$ER_\ell(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \partial_r^2 r R_\ell(r) + \left( V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} \right) R_\ell(r). \quad (6.92)$$

Dass  $R_\ell$  nicht auch von der magnetischen Quantenzahl  $m$  abhängt ist dadurch gerechtfertigt, sie in (6.92) nicht auftaucht. Für ein festes  $\ell$  werden die Eigenwerte  $E$  der radialen Schrödingergleichung (6.92) i.A. nicht entartet sein. Aus der Entartung bzgl.  $m$  folgt, dass der Eigenraum  $\mathcal{H}_{(E,\ell)}$  dann  $2\ell + 1$  dimensional ist.

Den Ausdruck

$$V_{\text{eff}}(r) := V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} \quad (6.93)$$

nennt man das *effektive Potenzial*. Die radiale Schrödingergleichung ist eine Gleichung für eine Funktion auf der positiven reellen Achse  $\mathbb{R}_+$ . Für gebundene Zustände gilt natürlich die Randbedingung  $R(r) \rightarrow 0$  für  $r \rightarrow \infty$ . Ausserdem sollte die Wahrscheinlichkeit, in der Nähe des Ursprungs zu sein, endlich sein. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einer Kugel des Radius  $\rho$  um den Ursprung ist

$$\int_0^\rho \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |R_\ell(r)|^2 |Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2 \sin \theta d\theta d\phi r^2 dr = \int_0^\rho |R_\ell(r)|^2 r^2 dr. \quad (6.94)$$

Hier haben wir (6.84) verwendet. Somit sollte  $|rR_\ell(r)|^2$  integrabel in  $r = 0$  sein. Typischer Weise erwartet man, dass diese Funktion endlich ist im Grenzfall  $r \rightarrow 0$ . Somit bietet es sich an, die Abkürzung

$$u(r) := rR(r) \quad (6.95)$$

zu verwenden. Multiplikation von (6.92) mit  $r$  führt dann auf

$$Eu_\ell(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_r^2 u_\ell(r) + \left( V(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} \right) u_\ell(r). \quad (6.96)$$

Wir wollen das asymptotische Verhalten von Lösungen  $u_\ell$  von (6.96) bestimmen. Betrachten wir zunächst den Fall  $r \rightarrow 0$ . Dazu nehmen wir an, dass das

$$\lim_{r \rightarrow 0} r^2 V(r) = 0 \quad (6.97)$$

gilt, dass also  $V(r)$  schwächer divergiert als der Korrekturterm im effektiven Potenzial. Im Grenzfall  $r \rightarrow 0$  können wir also die Terme  $Eu_\ell$  und  $Vu_\ell$  vernachlässigen, und erhalten

$$u_\ell''(r) = \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} u_\ell(r). \quad (6.98)$$

Mit dem Ansatz

$$u_\ell(r) = Cr^\varrho \quad (6.99)$$

ergibt dies

$$\varrho(\varrho - 1) = \ell(\ell + 1), \quad (6.100)$$

mit den Lösungen

$$\varrho_+ = \ell + 1, \quad \varrho_- = -\ell. \quad (6.101)$$

Mit  $\varrho_-$  verletzt man für  $\ell \geq 1$  die Forderung, dass  $u_\ell$  quadratintegrabel bei  $r = 0$  sein sollte. Aber auch für  $\ell = 0$  ist  $\varrho_-$  typischer Weise nicht akzeptabel. Betrachte als Beispiel das Coulomb-Potenzial  $V(r) \sim \frac{1}{r}$ . Mit  $\ell = 0$  und  $u_0(r) \sim Cr^{\varrho_-} \sim C$  erhalten wir einen Term in (6.96), der wie  $\frac{1}{r}$  divergiert für  $r \rightarrow 0$ . Dieser kann durch keinen anderen Term neutralisiert werden. Somit muss  $C = 0$  sein. Das asymptotische Verhalten von  $u_\ell$  für  $r \rightarrow 0$  ist also gegeben durch

$$u_\ell(r) \sim Cr^{\ell+1}. \quad (6.102)$$

Für das asymptotische Verhalten für  $r \rightarrow \infty$  nehmen wir an, dass

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = 0 \quad (6.103)$$

gilt und wir uns für gebundene Zustände  $E < 0$  interessieren. Für große  $r$  können wir somit das effektive Potential gegenüber  $E$  vernachlässigen und erhalten

$$u_\ell'' = k^2 u_\ell \quad (6.104)$$

mit

$$k = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}. \quad (6.105)$$

Die im unendlichen verschwindende Lösung ist gegeben durch

$$u_\ell(r) \sim e^{-kr}. \quad (6.106)$$

Ein Ansatz, der das asymptotische Verhalten berücksichtigt, ist somit

$$u_\ell(r) = P(r)r^{\ell+1}e^{-kr}, \quad (6.107)$$

mit einem Polynom  $P$ . Für das Polynom werden aus der Schrödingergleichung Rekursionsgleichungen für die Koeffizienten hergeleitet. Typischer Weise ist  $u_\ell$  nur dann normierbar, wenn das Polynom endlichen Rang hat, d.h. die rekursive Bestimmung der Koeffizienten muss abbrechen. Dies liefert eine Quantisierungsbedingung für  $E$ . Man nennt dies die *Sommerfeld'sche Polynommethode*, die wir bei der Behandlung des Wasserstoffatoms kennenlernen werden.

## 7. Das Wasserstoffatom

Zum Abschluss des Vorlesungsteils zur Quantenmechanik behandeln wir das Wasserstoffatom. Hierbei wird der Kern als fest angenommen und die Schrödingergleichung für das Elektron im Coulomb-Potenzial des Kerns gelöst. Die radiale Schrödingergleichung lautet dann (vgl. (6.96))

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\partial_r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2\ell(\ell+1)}{2mr^2} - E\right)u_\ell(r) = 0. \quad (7.1)$$

Hierbei ist  $m$  die Elektronenmasse<sup>1</sup> und  $e$  die Elementarladung. Es ist vorteilhaft, zu dimensionslosen Größen überzugehen. Wir definieren

$$\varrho := r/a_0, \quad (7.2)$$

mit  $a_0$  dem *Bohr-Radius*

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}. \quad (7.3)$$

Somit wird obige Gleichung zu nach Multiplikation mit  $2ma_0^2/\hbar^2$  zu

$$\left(-\partial_\varrho^2 - \frac{2}{\varrho} + \frac{\ell(\ell+1)}{\varrho^2} + \eta^2\right)u_\ell(\varrho) = 0, \quad (7.4)$$

wobei wir

$$\eta^2 = -\frac{2mEa_0^2}{\hbar^2} \quad (7.5)$$

eingeführt haben.

Nach der Diskussion in Abschnitt 6.4 ist der natürliche Ansatz, der die Randbedingungen berücksichtigt, durch

$$u_\ell(\varrho) = P(\varrho)\varrho^{\ell+1}e^{-\eta\varrho} \quad (7.6)$$

gegeben. Das Polynom  $P$  schreiben wir als

$$P(\varrho) = \sum_{n=0} c_n \varrho^n. \quad (7.7)$$

Einsetzen in (7.4) liefert

$$\sum_{n=0} c_n \left( -(n+\ell+1)(n+\ell)\varrho^{n+\ell-1} + 2\eta(n+\ell+1)\varrho^{n+\ell} - \eta^2\varrho^{n+\ell+1} - 2\varrho^{n+\ell} + \ell(\ell+1)\varrho^{n+\ell-1} + \eta^2\varrho^{n+\ell+1} \right) e^{-\eta\varrho} = 0. \quad (7.8)$$

<sup>1</sup>Genau genommen sollte man die reduzierte Masse des Zweikörperproblems nehmen.

Dividieren durch  $\varrho^{\ell-1}e^{-\eta\varrho}$  ergibt

$$\sum_{n=0} c_n ((-n^2 - n(2\ell + 1))\varrho^n + 2(\eta(n + \ell + 1) - 1)\varrho^{n+1}) = 0. \quad (7.9)$$

Nun ist ein Polynom nur dann gleich 0 wenn alle Koeffizienten verschwinden. Für den Koeffizienten von  $\varrho^0$  ist dies der Fall. Für den Koeffizienten von  $\varrho^k$  mit  $k \geq 1$  erhalten wir

$$-(k^2 + k(2\ell + 1))c_k + 2(\eta(k + \ell) - 1)c_{k-1} = 0. \quad (7.10)$$

Somit können wir  $c_0$  frei wählen und die  $c_k$  mit  $k \geq 1$  rekursiv durch

$$c_k = 2 \frac{\eta(k + \ell) - 1}{k^2 + k(2\ell + 1)} c_{k-1} \quad (7.11)$$

bestimmen.

Offenbar bricht die Folge  $\{c_k\}$  genau dann ab, wenn  $\eta = 1/n$  für  $n \in \mathbb{N}$ . Zunächst wollen wir verstehen was passiert, wenn die Folge nicht abbricht, d.h.  $1/\eta \notin \mathbb{N}$ . Für große  $k$  gilt dann

$$c_k \sim \frac{2\eta}{k} c_{k-1}. \quad (7.12)$$

Dies entspricht gerade dem asymptotischen Verhalten von

$$e^{2\eta\varrho} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2\eta)^k}{k!} \varrho^k. \quad (7.13)$$

Daraus folgt, dass das Produkt mit  $e^{-\eta\varrho}$  eine Funktion liefert, die sich für große  $\varrho$  verhält wie  $e^{\eta\varrho}$ , also divergiert.

Es folgt also, dass wir nur dann physikalisch sinnvolle Lösungen erhalten, wenn  $\eta = 1/n$  für  $n \in \mathbb{N}$ . Dann gilt  $c_k = 0$  für alle  $k \geq n - \ell$ . Dann erhalten wir eine quadratintegrale Wellenfunktion  $u_\ell$ . Die entsprechenden Energien sind gegeben durch

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2 n^2}, \quad (7.14)$$

d.h. genau wie im Bohr'schen Atommodell. Man nennt  $n$  die *Hauptquantenzahl*. Die Bedingung  $k \geq n - \ell$  ist relevant für  $k \geq 1$ . Wir sehen also, dass es zu jeder Hauptquantenzahl  $n \in \mathbb{N}$  genau  $n$  mögliche Bahndrehimpulsquantenzahlen  $\ell$  gibt (nämlich  $\ell = 0, 1, \dots, n - 1$ ). Und zu jeder Bahndrehimpulsquantenzahl  $\ell$  gibt es wiederum  $2\ell + 1$  magnetische Quantenzahlen  $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell$ . Für die gesamte Entartung des  $n$ ten Energieniveaus berechnen wir also

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2. \quad (7.15)$$

Wir schließen mit einigen Bemerkungen:

- Die Tatsache, dass die Hauptquantenzahlen noch eine Entartung bzgl. der Bahndrehimpulsquantenzahl  $\ell$  haben, ist eine Besonderheit des Coulomb-Potenzials. Sie lässt sich darauf zurückführen, dass es für das Coulomb-Potenzial neben der Energie und dem Drehimpuls eine weitere Erhaltungsgröße gibt, den *Runge-Lenz-Vektor*.
- Im Bohr'schen Atommodell hatten wir zwar dieselben Energien gefunden, allerdings eher zufällig: Der Drehimpuls wird im Bohr'schen Modell falsch behandelt. Dort besteht ein fester Zusammenhang zwischen der Energie und dem Drehimpuls. Letzterer ist gegeben durch  $\hbar n$ . Stattdessen ist der Drehimpuls  $\hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}$  mit  $\ell \leq n-1$ .
- Wir haben einige Effekte unberücksichtigt gelassen. Insbesondere haben wir nicht-relativistisch gerechnet. In einer relativistischen Rechnung muss z.B. auch der Spin  $\vec{S}$  des Elektrons berücksichtigt werden. Dieser koppelt an den Bahndrehimpuls (*Spin-Bahn-Kopplung*), d.h. im Hamiltonoperator tauchen Ausdrücke der Form  $\vec{S} \cdot \vec{L}$  auf. Diese Effekte werden in Theoretischer Physik 4 behandelt. Weitere Korrekturen ergeben sich durch den Spin des Kerns, die Ausdehnung des Kerns, sowie quantenfeldtheoretische Effekte.
- Ionen mit nur einem Elektron können natürlich analog behandelt werden, es muss lediglich in allen Ausdrücken  $e^2$  durch  $Ze^2$  ersetzt werden, mit der Kernladungszahl  $Z$ . Atome oder Ionen mit mehreren Elektronen sind ungleich schwerer zu behandeln, da die Wechselwirkung der Elektronen untereinander berücksichtigt werden muss. Trotzdem ist die Kenntnis der Quantenzahlen des Wasserstoffatoms für eine Beschreibung dieser Systeme sehr hilfreich.

**Aufgabe 7.1.** Bestimme die Wellenfunktionen  $u_0(\rho)$  für  $n = 1, 2, 3$ . Überprüfe die Orthogonalität der drei Wellenfunktionen. Berechne für diese Wellenfunktionen die Wahrscheinlichkeit, das Elektron innerhalb des Bohr-Radius um den Kern anzutreffen, d.h. bei  $\rho \leq 1$ .

**Aufgabe 7.2.** Finde für  $\ell \geq 1$  das Minimum  $r_0$  des effektiven Potentials in der radialen Schrödingergleichung (7.1). Bestimme die Taylor-Entwicklung des Potentials um dieses Minimum bis zur zweiten Ordnung. Berechne die Grundzustandsenergie  $\tilde{E}_\ell$  für das entwickelte Potenzial. Mit welchen Quantenzahlen  $(n, \ell)$  des Wasserstoffatoms sollte man diesen Grundzustand vergleichen? Berechne explizit die relative Abweichung

$$\frac{E_n - \tilde{E}_\ell}{E_n} \tag{7.16}$$

der so berechneten Energie für  $\ell = 1$  und  $\ell = 2$ .

**Teil II.**

**Thermodynamik & Statistik**

## 8. Einführung

Während wir uns im ersten Teil der Vorlesung mit mikroskopischen Systemen mit wenigen Freiheitsgraden beschäftigt haben, geht es im zweiten Teil um makroskopische Systeme mit vielen Freiheitsgraden. Das prototypische Beispiel ist ein Gas, die natürliche Einheit für die Stoffmenge ist das Mol, d.h. wir interessieren uns für Systeme mit  $10^{23}$  Molekülen. Offensichtlich ist es hoffnungslos, für solch ein System die Bewegungsgleichungen zu lösen, allein schon weil man die Anfangswerte nicht bestimmen kann.

**Aufgabe 8.1.** *Wieviele Bytes benötigt man, um die Anfangswerte der Bewegungsgleichungen eines Gases aus  $10^{23}$  Molekülen zu beschreiben (wir verwenden Gleitkommazahlen, die jeweils 8 Byte beanspruchen, und betrachten die Moleküle als punktförmig). Wieviele Festplatten (jeweils 1 TeraByte Kapazität) benötigt man, um diese Datenmenge zu speichern? Eine Festplatte sei 1 cm hoch. Wie hoch wäre der aus diesen Festplatten gestapelte Turm? Finde eine vergleichbare astronomische Längenskala.*

Es wurden zwei Ansätze entwickelt, um mit diesem Problem umzugehen. In der *phänomenologischen Thermodynamik*, entwickelt seit dem frühen 19. Jahrhundert (Joule, Thomson, Gibbs, Carnot ...), geht man aus von Erfahrungstatsachen über die zu betrachtenden Systeme. Allgemeine Eigenschaften dieser Systeme werden zu Prinzipien erhoben und als *Hauptsätze* formuliert. Aus diesen Hauptsätzen lassen sich bereits einige Folgerungen ableiten, z.B. die Existenz der *Zustandsgrößen* Entropie und Temperatur. Konkrete Systeme beschreibt man mit Hilfe einer kleinen Zahl solcher Zustandsgrößen, im Falle eines Gases z.B. Temperatur, Druck, Volumen, Gasmenge. Relationen zwischen diesen Größen nennt man *Zustandsgleichungen*. Diese sind spezifisch für das jeweils betrachtete System. Man betrachtet außerdem *thermodynamische Potenziale*. Dies sind Zustandsgrößen, die nicht direkt messbar sind (sie sind nur bis auf eine additive Konstante definiert), aber deren Ableitungen andere wichtige Zustandsgrößen ergeben.

In der *statistischen Physik*, begründet durch die Arbeiten von Maxwell und Boltzmann, geht man aus von einer mikroskopischen Beschreibung des Systems. Da man die Anfangsbedingungen sowieso nicht genau genug bestimmen kann, versucht man aber nicht, die Bewegungsgleichungen zu lösen. Stattdessen interessiert man sich z.B. für die Menge der Zustände, bzw. ihr Volumen im Phasenraum, für die makroskopische Größen, z.B. Gesamtenergie und Teilchenzahl, bestimmte Werte annehmen. So erhält man thermodynamische Potenziale, was die Verbindung zur Thermodynamik herstellt. Aus diesen lassen sich die Zustandsgleichungen herleiten, die im Rahmen der Thermodynamik nur durch Messungen ermittelt werden können. Statistische Physik lässt sich sowohl für klassische als auch für quantenmechanische Systeme formulieren.

# 9. Thermodynamik

## 9.1. Grundlegende Konzepte

Die grundlegenden Konzepte der Thermodynamik sind die der *Wärme* und des *thermischen Gleichgewichts*: Zwei Systeme sind in rein thermischem Kontakt, wenn sie keine Materie austauschen können und keine (mechanische) Arbeit aneinander verrichten können, aber dennoch Energie austauschen können. Diese Form von Energie nennt man Wärme. Zwei Systeme sind im thermischen Gleichgewicht, wenn sie in thermischem Kontakt sind, aber keine Wärme zwischen ihnen fließt. Es ist eine empirische Tatsache, dass sich zwischen zwei Systemen in thermischem Kontakt, die von der Umgebung isoliert sind, nach einer gewissen Zeit ein thermisches Gleichgewicht einstellt. Ein System ist im thermischen Gleichgewicht, wenn je zwei Teilsysteme im thermischen Gleichgewicht sind. Wir werden typischer Weise annehmen, dass wir Systeme betrachten, deren Teilsysteme in thermischen Gleichgewicht sind, allerdings i.A. nicht untereinander.

Eine Tatsache, die scheinbar so offensichtlich ist, dass sie erst relativ spät als *nullter Hauptsatz* formalisiert wurde, ist, dass wenn  $A, B$  und  $B, C$  in thermischem Gleichgewicht sind, dass dann auch  $A, C$  in thermischem Gleichgewicht sind. Mathematisch kann man sagen dass es sich um eine Äquivalenzrelation auf der Menge der Systeme im thermischen Gleichgewicht handelt.

Ein wichtiger Begriff ist die *Zustandsgröße*. Dabei handelt es sich um eine Größe, die für ein System im thermischen Gleichgewicht eindeutig festgelegt ist. Beispiele sind Druck, Volumen. Man unterscheidet zwischen *intensiven* und *extensiven* Zustandsgrößen. Erstere haben in jedem Teilsystem denselben Wert wie im Gesamtsystem. Insbesondere lassen sie sich lokal bestimmen. Im Gegensatz dazu addieren sich extensive Größen: Teilt man das System  $A$  in die beiden Teilsysteme  $A_1$  und  $A_2$  und sei  $E$  eine extensive Größe, so gilt  $E(A) = E(A_1) + E(A_2)$ . Offenbar ist für ein Gas das Volumen extensiv und der Druck intensiv.

Der nullte Hauptsatz erlaubt es, eine weitere Zustandsgröße zu definieren, die *Temperatur*. Diese soll für zwei Systeme, die im thermischen Gleichgewicht sind, denselben Wert haben. Offenbar handelt es sich um eine intensive Größe. Zur Definition betrachtet man ein Referenzsystem (Thermometer)  $R$  und eine Zustandsgröße  $t$  für dieses System. Typischer Weise sollte es zu jedem  $t_0$  (in einem bestimmten Bereich) nur einen Gleichgewichtszustand von  $R$  geben, so dass  $t$  den Wert  $t_0$  annimmt. Ein Beispiel ist das Quecksilberthermometer, das System besteht hierbei aus flüssigem Quecksilber und die Zustandsgröße  $t$  ist das Volumen. Ein anderes Beispiel ist das Gasthermometer. Dabei verwendet man ein Gas und hält entweder den Druck oder das Volumen konstant und misst die andere Größe. Die Skala kann dabei beliebig beschriftet werden, so dass jedes Thermometer seine eigene Definition der Temperatur hat. Wie wir später sehen

werden, impliziert der zweite Hauptsatz die Existenz einer Zustandsgröße mit den Eigenschaften einer Temperatur und einer (bis auf einen Faktor) eindeutig bestimmten Skala (insbesondere eines eindeutig definierten Nullpunkts). Diese Zustandsgröße nennt man die *absolute Temperatur* oder auch *thermodynamische Temperatur*. Für Gase gilt zum Beispiel näherungsweise die *ideale Gasgleichung*

$$pV = NkT, \quad (9.1)$$

mit  $p$  dem Druck,  $V$  dem Volumen,  $N$  der Teilchenzahl und  $T$  der Temperatur in Kelvin. Die Boltzmannkonstante

$$k \simeq 1.38 \times 10^{-23} \text{ Joule/Kelvin} \quad (9.2)$$

kann dabei angesehen werden als die Fixierung der Skala der absoluten Temperatur. Aus (9.1) sollte ersichtlich sein, wie man die absolute Temperatur mit Hilfe eines Gasthermometers bestimmen kann.

Eine Gleichung der Form (9.1), die eine Zustandsgröße, z.B.  $T$ , als Funktion von anderen Zustandsgrößen, z.B.  $p$  und  $V$ , ausdrückt, nennt man eine *Zustandsgleichung* (ausgenommen sind Fälle, in denen die Gleichung direkt aus der Definition der Zustandsgrößen folgt). Diese Zustandsgleichungen sind im Rahmen der Thermodynamik nicht herzuleiten (sondern müssen empirisch bestimmt werden). Dies ist nur durch eine mikroskopische Beschreibung des Systems möglich, d.h. mit den Methoden der statistischen Physik.

Eine weitere Erfahrungstatsache ist, dass ein Gleichgewichtszustand eines Systems eindeutig charakterisiert ist durch einige wenige Zustandsgrößen. Beim Gas mit fester Teilchenzahl genügen zwei, z.B. Druck und Volumen. Diesen Fall werden wir im Folgenden behandeln. Die Verallgemeinerung auf weitere Zustandsgrößen ist dann trivial. Wir werden typischer Weise annehmen, dass Zustandsänderungen *quasistatisch* sind, d.h. so langsam verlaufen, dass das (Teil-) System immer im thermischen Gleichgewicht ist, d.h. durch zwei (oder mehr) Zustandsgrößen beschrieben werden kann.

Nach obiger Annahme können wir jede beliebige Zustandsgröße  $y$  schreiben als Funktion zweier Zustandsgrößen  $x_1, x_2$ . Häufig interessiert man sich nicht direkt für die Zustandsgröße, sondern vor allem dafür, wie sie sich bei kleinen Änderungen der Variablen  $x_1, x_2$  verändert.<sup>1</sup> Dies ist kodiert im *totalen Differenzial*

$$dy = \left. \frac{\partial y}{\partial x_1} \right|_{x_2} dx_1 + \left. \frac{\partial y}{\partial x_2} \right|_{x_1} dx_2. \quad (9.3)$$

Hierbei bezeichnet

$$\left. \frac{\partial y}{\partial x_1} \right|_{x_2} := \left. \frac{d}{dt} y(x_1 + t, x_2) \right|_{t=0} \quad (9.4)$$

die Ableitung von  $y$  in Richtung  $x_1$  mit fixiertem (festgehaltenen)  $x_2$ . Die Fixierung von  $x_2$  wird üblicher Weise mit angegeben, denn wir könnten die Zustandsgröße  $y$  ja

---

<sup>1</sup>Dies ist insbesondere der Fall bei den thermodynamischen Potenzialen, deren absoluter Wert nicht eindeutig definiert ist.

auch als Funktion von  $x_1$  und  $z$  schreiben,<sup>2</sup> wobei  $z$  eine weitere Zustandsgröße ist. Die Ableitungen

$$\left. \frac{\partial y}{\partial x_1} \right|_{x_2}, \quad \left. \frac{\partial y}{\partial x_1} \right|_z \quad (9.5)$$

unterscheiden sich jedoch im Allgemeinen. Statt  $\left. \frac{\partial y}{\partial x_1} \right|_{x_2}$  schreiben wir im Folgenden auch  $\frac{\partial y}{\partial x_1}(x_1, x_2)$ .

**Aufgabe 9.1.** Für  $x_1 > 0$  sei

$$y = x_1 x_2^2, \quad z = x_1 x_2. \quad (9.6)$$

Schreibe  $y$  als Funktion von  $x_1$  und  $z$ . Bestimme die Ableitungen (9.5) und drücke die zweite wieder als Funktion von  $x_1$  und  $x_2$  aus. Vergleiche die Ausdrücke.

Für das Differenzial gelten folgende Rechenregeln:

$$d(A + B) = dA + dB, \quad (9.7)$$

$$d(AB) = BdA + AdB. \quad (9.8)$$

**Aufgabe 9.2.** Leite (9.7) und (9.8) aus den Rechenregeln für partielle Ableitungen her.

Aus dem Differenzial (9.3) lässt sich  $y$  bis auf eine additive konstante  $y_0$  wieder extrahieren. Dazu wählen wir  $(x_1^0, x_2^0)$  und einen Weg  $\Gamma$  von  $(x_1^0, x_2^0)$  nach  $(x_1, x_2)$  und berechnen

$$\tilde{y}(x_1, x_2) := \int_{\Gamma} dy = \int_{t_0}^{t_1} \left( \left. \frac{\partial y}{\partial x_1} \right|_{x_2}, \left. \frac{\partial y}{\partial x_2} \right|_{x_1} \right) \cdot (\dot{s}_1, \dot{s}_2) dt. \quad (9.9)$$

Hierbei haben wir im zweiten Schritt eine Funktion  $s : [t_0, t_1] \rightarrow \mathbb{R}^2$  gewählt mit  $s(t_0) = (x_1^0, x_2^0)$  und  $s(t_1) = (x_1, x_2)$ . Es gilt dann offenbar

$$\tilde{y}(x_1, x_2) = y(x_1, x_2) + y(x_1^0, x_2^0). \quad (9.10)$$

Ein allgemeines, nicht notwendigerweise totales, Differenzial ist ein Ausdruck der Form

$$\alpha = \alpha_1 dx_1 + \alpha_2 dx_2. \quad (9.11)$$

Es ist wichtig zu wissen, wie sich solch ein Differenzial bei Variablenwechseln verhält. Seien also  $y_i$  neue Variablen. Dann gilt

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_1 dx_1 + \alpha_2 dx_2 \\ &= \alpha_1 \left( \left. \frac{\partial x_1}{\partial y_1} \right|_{y_2} dy_1 + \left. \frac{\partial x_1}{\partial y_2} \right|_{y_1} dy_2 \right) + \alpha_2 \left( \left. \frac{\partial x_2}{\partial y_1} \right|_{y_2} dy_1 + \left. \frac{\partial x_2}{\partial y_2} \right|_{y_1} dy_2 \right) \\ &= \tilde{\alpha}_1 dy_1 + \tilde{\alpha}_2 dy_2, \end{aligned} \quad (9.12)$$

<sup>2</sup>In der Mathematik würde man diese neue Funktion mit einem anderen Symbol bezeichnen. In der Thermodynamik verzichtet man darauf um zu betonen, dass es sich um dieselbe Zustandsgröße handelt, die lediglich in verschiedenen Koordinatensystemen ausgedrückt wird.

mit

$$\tilde{\alpha}_i = \sum_j \alpha_j \frac{\partial x_j}{\partial y_i}(y_1, y_2). \quad (9.13)$$

Auch ein allgemeines Differenzial lässt sich entlang eines Wegs  $\Gamma$  von  $(x_1^0, x_2^0)$  nach  $(x_1, x_2)$  integrieren:

$$\int_{\Gamma} \alpha = \int_{t_0}^{t_1} (\alpha_1(s(t)), \alpha_2(s(t))) \cdot (\dot{s}_1(t), \dot{s}_2(t)) dt. \quad (9.14)$$

Allerdings wird das Ergebnis im Allgemeinen vom Weg  $\Gamma$  abhängen, d.h. davon wie dieser Zustand erreicht wird. Nach Voraussetzung hängt eine Zustandsgröße jedoch nur von  $(x_1, x_2)$  ab, so dass man durch Integration eines beliebigen Differenzials i.A. keine Zustandsgröße erhält. Man erhält jedoch genau dann ein Zustandsgröße, wenn  $\alpha$  die *Integrabilitätsbedingung*

$$\frac{\partial \alpha_1}{\partial x_2}(x_1, x_2) = \frac{\partial \alpha_2}{\partial x_1}(x_1, x_2) \quad (9.15)$$

erfüllt. Dies entspricht der Tatsache, dass ein Vektorfeld auf einem sternförmigen Gebiet genau dann ein Gradientenfeld ist, wenn seine Rotation verschwindet. Für ein *totales Differenzial*  $dy$  ist (9.15) offensichtlich erfüllt:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x_2 \partial x_1}(x_1, x_2) = \frac{\partial^2 y}{\partial x_1 \partial x_2}(x_1, x_2). \quad (9.16)$$

Andererseits ist jedes Differenzial, welches (9.15) erfüllt, ein totales Differenzial, d.h.  $\alpha = dy$  für ein  $y$ . Ein Differenzial welches nicht total ist, wird häufig in der Form  $\delta A$  geschrieben, wobei  $A$  *keine* Zustandsgröße ist.

**Aufgabe 9.3.** *Seien*

$$\alpha = x_2^2 dx_1 + 2x_1 x_2 dx_2, \quad \beta = x_2^2 dx_1. \quad (9.17)$$

*Überprüfe die Integrabilitätsbedingung (9.15). Bestimme das Integral von  $\alpha$  und  $\beta$  entlang der Geraden von  $(0, 0)$  nach  $(x_1, x_2)$  und entlang des Weges  $(0, 0) \rightarrow (0, x_2) \rightarrow (x_1, x_2)$ , wobei die beiden Teilwege jeweils Geraden sind.*

**Aufgabe 9.4.** *Überprüfe, dass die Integrabilitätsbedingung (9.15) unabhängig von der Variablenwahl ist, d.h. dass  $\alpha = \alpha_1 dx_1 + \alpha_2 dx_2$  genau dann (9.15) erfüllt, wenn auch*

$$\frac{\partial \tilde{\alpha}_1}{\partial y_2}(y_1, y_2) = \frac{\partial \tilde{\alpha}_2}{\partial y_1}(y_1, y_2) \quad (9.18)$$

*erfüllt ist, wobei  $\tilde{\alpha}_i$  durch (9.13) gegeben ist.*

## 9.2. Der erste Hauptsatz und Zustandsänderungen

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik formalisiert die empirischen Tatsachen, dass Energie erhalten ist und in Form von Wärme ausgetauscht werden kann. Er wird formuliert als

$$dE = \delta A + \delta Q, \quad (9.19)$$

wobei  $E$  die Gesamtenergie des Systems,  $\delta A$  die am System geleistete (mechanische) Arbeit und  $\delta Q$  die auf das System übertragene Wärme bezeichnet. Wir wollen  $\delta A$  für ein Gas bestimmen. Es befinde sich in einem Zylinder mit Grundfläche  $a$  und Länge  $l$ . Mechanische Arbeit können wir leisten, indem wir einen Kolben verschieben und somit die Länge  $l$  verkleinern. Durch den Druck  $p$  müssen wir dabei gegen eine Kraft  $pA$  arbeiten. Es gilt somit

$$\delta A = -pAdl = -pdV, \quad (9.20)$$

und folglich

$$dE = -pdV + \delta Q \quad (9.21)$$

**Aufgabe 9.5.** Zeige, dass (9.20) kein totales Differenzial ist (wähle  $p$  und  $V$  als Zustandsvariablen und überprüfe die Integrierbarkeit).

Gleichgewichtszustände eines (ideales) Gases sind durch zwei Zustandsgrößen charakterisiert. Häufig wählt man Druck  $p$  und Volumen  $V$  und stellt einen Zustand dar als Punkt in der  $p - V$ -Ebene. Zustandsänderungen entsprechen dann Wegen in dieser Ebene. Man spricht vom  $p - V$ -Diagramm.

Wir besprechen einige typische Arten von quasistatischen Zustandsänderungen von Gasen:

- *Isochore* Zustandsänderungen verlaufen bei konstantem Volumen. Im  $p - V$ -Diagramm handelt es sich um vertikale Geraden. Für solche Zustandsänderungen gilt nach (9.21) offenbar

$$\delta Q = dE. \quad (9.22)$$

- *Isobare* Zustandsänderungen verlaufen bei konstantem Druck. Im  $p - V$ -Diagramm handelt es sich um horizontale Geraden. Zur Beschreibung solcher Zustandsänderungen ist es hilfreich, die *Enthalpie*

$$H := E + pV \quad (9.23)$$

einzuführen.<sup>3</sup> Es gilt

$$dH = dE + pdV + Vdp = \delta Q + Vdp. \quad (9.24)$$

Somit gilt bei isobaren Zustandsänderungen

$$\delta Q = dH. \quad (9.25)$$

---

<sup>3</sup>Viele chemische Reaktionen verlaufen bei konstantem Druck. Das Vorzeichen der Änderung der Enthalpie gibt an, ob es sich um eine endotherme oder exotherme Reaktion handelt, siehe (9.25).

- *Isotherme* Zustandsänderungen verlaufen bei konstanter Temperatur. Aus der Zustandsgleichung (9.1) folgt, dass isotherme Zustandsänderungen des idealen Gases Hyperbeln in der  $p - V$  Ebene sind.
- *Adiabatische* Zustandsänderungen verlaufen ohne Übertrag von Wärme, d.h.  $\delta Q = 0$ . Wir werden sie am Ende des Abschnitts genauer besprechen.

Sei nun  $T$  die später einzuführende absolute Temperatur.<sup>4</sup> Man definiert die *isochore* und *isobare Wärmekapazität* als

$$C_V := \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V, \quad C_p := \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p. \quad (9.26)$$

Dies lässt sich wie folgt begründen: Wir würden die Wärmekapazität gerne definieren als den infinitesimalen Wärmeübertrag bei Änderung der Temperatur. Nun ist die Wärme keine Zustandsgröße. Bei konstantem Volumen gilt allerdings (9.22), so dass die erste Definition sinnvoll ist. Bei konstantem Druck gilt (9.25), was die zweite Definition motiviert.

Beim Versuch von Gay-Lussac betrachtet man ein Gas im Volumen  $V_1$  bei Temperatur  $T_1$ , das durch Entfernen einer Trennwand in ein größeres Volumen  $V_2$  expandiert. Offenbar wird keine Arbeit geleistet und auch keine Wärme übertragen, so dass gilt

$$E(T_1, V_1) = E(T_2, V_2). \quad (9.27)$$

Man misst nun  $T_2 = T_1$ . Genau genommen gilt dies exakt nur für ideale Gase. Bei realen Gasen gibt es Abweichungen. Daraus folgt, dass für ideale Gase die innere Energie unabhängig vom Volumen ist,  $E(T, V) = E(T)$ . Insbesondere gilt

$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T dV = C_V(T) dT. \quad (9.28)$$

Da  $C_V$  wiederum nur eine Funktion von  $T$  ist, gilt

$$E(T) = \int_0^T C_V(T') dT', \quad (9.29)$$

wobei wir die innere Energie bei  $T = 0$  auf  $E = 0$  gesetzt haben. Aus der klassischen statistischen Mechanik folgt

$$C_V = \frac{3}{2} kN \quad (9.30)$$

für ein einatomiges ideales Gas. In diesem Fall erhält man also

$$E = \frac{3}{2} kNT. \quad (9.31)$$

---

<sup>4</sup>Man kann die Wärmekapazitäten natürlich auch für andere Temperaturskalen definieren. Da wir aber später immer mit der absoluten arbeiten werden, verzichten wir hier auf die größte Allgemeinheit.

Dies nennt man die *kalorische Zustandsgleichung* des einatomigen Idealen Gases (im Gegensatz zur *thermischen Zustandsgleichung* (9.1), die die Temperatur als Funktion von  $p$  und  $V$  liefert).

Für das ideale Gas lässt sich auch die isobare Wärmekapazität angeben. Mit (9.1) gilt

$$H = E + NkT, \quad (9.32)$$

und somit

$$C_p = \frac{dE}{dT} + Nk = C_V + Nk, \quad (9.33)$$

wobei wir verwendet haben, dass  $E$  nur von  $T$  abhängt so dass es bei der Ableitung irrelevant ist, ob  $V$  oder  $p$  fixiert wird.

**Aufgabe 9.6.** Begründe anschaulich, weshalb  $C_p > C_V$  gilt.

Betrachten wir weiterhin das ideale Gas. Mit (9.28) und (9.21) erhalten wir

$$\delta Q = C_V dT + p dV. \quad (9.34)$$

Somit gilt

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \delta Q &= \frac{C_V}{kNT} d(pV) + \frac{p}{T} dV \\ &= \frac{C_V}{pV} d(pV) + \frac{kN}{V} dV \\ &= d \ln (pV)^{C_V} + d \ln V^{kN} \\ &= d \ln (p^{C_V} V^{C_p}). \end{aligned} \quad (9.35)$$

Somit erhält man durch Integration von  $\frac{1}{T} \delta Q$  beim idealen Gas eine Zustandsgröße. Wir werden sehen, dass es sich um die *Entropie* handelt.

Prozesse, die ohne Austausch von Wärme stattfinden, d.h. mit  $\delta Q = 0$ , nennt man *adiabatisch*. Für adiabatische Zustandsänderungen des idealen Gases gilt mit (9.35)

$$(p^{C_V} V^{C_p}) = \text{const.} \quad (9.36)$$

Daraus folgt, dass bei adiabatischen Änderungen des idealen Gases

$$pV^\kappa = \text{const} \quad (9.37)$$

gilt, mit dem *Isentropenexponent*

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V}. \quad (9.38)$$

Aus  $\kappa > 1$  folgt, dass adiabatische Zustandsänderungen im  $p - V$ -Diagramm steiler als isotherme verlaufen, siehe Abbildung 9.1.

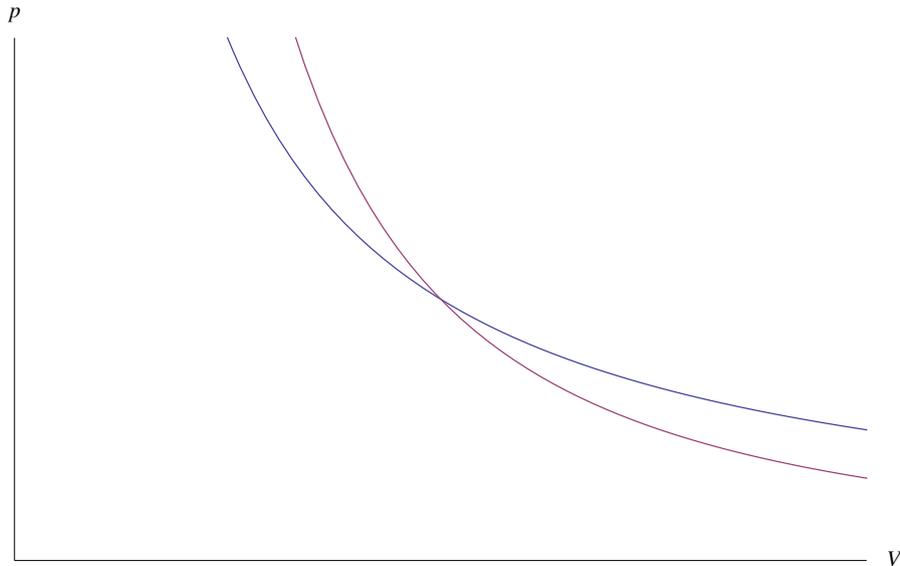


Abbildung 9.1.: Isotherme (blau) und Adiabate (violett) für das ideale Gas im  $p - V$  Diagramm. Für letztere wurde  $\kappa = \frac{5}{3}$  verwendet, entsprechend einem einatomigen Gas.

**Aufgabe 9.7.** Sei  $p_2 > p_1$  und  $V_2 > V_1$  und bezeichne  $A = (p_2, V_1)$ ,  $B = (p_2, V_2)$ ,  $C = (p_1, V_2)$  und  $D = (p_1, V_1)$  vier Punkte im  $p - V$ -Diagramm für ein ideales einatomiges Gas. Berechne die am System geleistete Arbeit und die übertragene Wärme für die Isobare  $\Gamma_1 : A \rightarrow B$ , die Isochore  $\Gamma_2 : B \rightarrow C$ , die Isobare  $\Gamma_3 : C \rightarrow D$  und die Isochore  $\Gamma_4 : D \rightarrow A$ . Berechne die insgesamt geleistete Arbeit und übertragene Wärme. Berechne den Wirkungsgrad, d.H. die vom System geleistete Arbeit dividiert durch die Summe der zugeführten positiven Wärmemengen.

**Aufgabe 9.8.** Einen Otto-Motor beschreibt man näherungsweise durch eine adiabatische Kompression (Verdichtung) eines idealen Gases (Wärmekapazität  $C_V$  ist konstant) von  $V_2$  nach  $V_1$ , eine isochore Erwärmung bei  $V_1$  durch Zuführung einer Wärmemenge  $\Delta Q$  (durch Zündung des Benzin-Luft Gemischs), eine adiabatische Expansion von  $V_1$  nach  $V_2$ , und eine abschließende isochore Abkühlung zum Anfangspunkt (durch Öffnung des Zylinders). Skizziere diesen Prozess im  $p - V$  Diagramm. Berechne die bei Kompression und Expansion geleistete Arbeit als Funktion von  $V_1, V_2, \kappa$ , sowie des Drucks  $p_0$  ( $p_1$ ) vor (nach) der Zuführung von  $\Delta Q$  (Hinweis: Verwende  $\delta A = -pdV$  und  $p = \tilde{p}(\tilde{V}/V)^\kappa$  für eine Adiabate durch  $(\tilde{p}, \tilde{V})$ ). Drücke  $\Delta Q$  durch die Differenz von  $p_0$  und  $p_1$  aus (verwende  $E = C_V T$  und die ideale Gasgleichung). Berechne den Wirkungsgrad  $\eta = \frac{A}{\Delta Q}$  als Funktion von  $V_1, V_2, \kappa$ , wobei  $A$  die insgesamt vom System geleistete Arbeit bezeichnet. Berechne diesen für  $\kappa = \frac{7}{5}$ ,  $\frac{V_1}{V_2} = 10$ .

### 9.3. Der zweite Hauptsatz, der Carnot-Prozess und die absolute Temperatur

Eine für das Folgende wesentliche Unterscheidung ist die zwischen *reversiblen* und *irreversiblen* Prozessen. Betrachten wir als Beispiel ein Gas in einem Behälter. Wenn wir eine Trennwand entfernen und das Gas in ein größeres Volumen strebt, so handelt es sich offenbar um einen Prozess der nicht einfach andersherum ablaufen kann, und somit irreversibel ist. Lässt man das Gas jedoch an der Trennwand Arbeit verrichten die man z.B. als potenzielle Energie in einem Gewicht speichert, so erhält man im Grenzfall, in dem die Zustandsänderung beliebig langsam geschieht, einen reversiblen Prozess, d.h. einen Prozess der auch im umgekehrter Zeitrichtung ablaufen könnte. Allgemeiner kann man einen reversiblen Prozess definieren als einen, der sich rückgängig machen lässt, ohne dass dabei Änderungen in der Umgebung zurückbleiben.

Als ein weiteres Beispiel betrachten wir eine Erwärmung. Wir können ein System dadurch erwärmen, dass wir es in thermischen Kontakt mit einem anderen System von höherer Temperatur bringen. Der Übergang zum Gleichgewicht ist offenbar ein irreversibler Prozess (sonst würde ja das Konzept von Gleichgewicht sinnlos sein). Andererseits können wir (zumindest im Grenzfall sehr langsam ablaufender Prozesse), Wärme reversibel zwischen zwei Systemen gleicher Temperatur austauschen. Als Beispiel betrachten wir ein ideales Gas, welches sich in thermischem Kontakt mit einem Wärmebad<sup>5</sup> befindet. Bei einer Expansion des Gases leistet es Arbeit. Andererseits hat es durch das Wärmebad konstante Temperatur und somit nach (9.31) auch konstante innere Energie  $E$ . Dies ist nur möglich, wenn Wärme aus dem Wärmebad aufgenommen wird. Im Grenzfall sehr langsamer Expansion lässt sich der Prozess umkehren.

Aus der Diskussion sollte klar sein, dass reale thermodynamische Prozesse immer irreversibel sind, dass es sich bei reversiblen Prozessen also um ein theoretisches Konzept handelt, an welches man sich in der Praxis immer nur möglichst nah annähern kann. Die Verwendung dieses Konzepts verdankt sich vor allem seiner Nützlichkeit.

Aus dem ersten Hauptsatz, d.h. der Energieerhaltung, folgt offenbar, dass es nicht möglich ist, ein *Perpetuum Mobile* zu konstruieren, d.h. eine Maschine, die ohne Energiezufuhr Arbeit leistet. Allerdings verbietet der erste Hauptsatz nicht, die nötige Energie aus einem Wärmereservoir zu beziehen. Man denke an ein Schiff welches die zum Antrieb erforderliche Energie als Wärmeenergie dem Ozean entzieht. Solch eine Maschine nennt man ein *Perpetuum Mobile zweiter Art*. Der *zweite Hauptsatz der Thermodynamik* verbietet genau dies:

Es gibt keine Zustandsänderung die nur darin besteht, dass einem Wärmebad Wärme entzogen und in Arbeit umgesetzt wird.

Es ist also unmöglich, eine alleine mit einem Wärmereservoir (dauerhaft) laufende Maschine zu konstruieren. Betrachten wir also eine Maschine, die dadurch Arbeit leistet, dass sie Wärme von einem wärmeren zu einem kälteren Wärmebad transferiert. Dies

---

<sup>5</sup>Ein Wärmebad ist ein Teilsystem, dass so groß ist, dass sich seine Temperatur bei Übertragung einer typischen Wärmemenge nicht ändert.

ist beschrieben durch den *Carnot-Prozess*.<sup>6</sup> Dabei betrachtet man zwei Wärmebäder bei Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  mit  $T_2 > T_1$ . Ein (ideales) Gas wird im Kontakt mit dem zweiten Wärmebad, d.h. bei Temperatur  $T_2$  ausgedehnt. Dabei wird Arbeit geleistet und Wärmeenergie  $\Delta Q_2$  aus dem Bad aufgenommen. Danach trennt man das Gas vom Wärmebad und expandiert adiabatisch, bis die Temperatur auf  $T_1$  gefallen ist. Nun komprimiert man im Kontakt mit dem ersten Wärmebad, d.h. auf einer Isothermen. Dabei wird Energie in Form von Arbeit aufgenommen und negative Wärmeenergie  $\Delta Q_1 < 0$  aufgenommen, d.h. Wärmeenergie abgegeben. Schließlich komprimiert man adiabatisch, bis die Temperatur auf  $T_2$  gestiegen ist, siehe Abbildung 9.2. Da die Expansion bei höherem Druck stattfindet als die Kontraktion erwartet man, dass insgesamt Arbeit geleistet wird. Aufgrund der Relation  $\delta A = -pdV$  entspricht die in einem Zyklus von der Maschine geleistete Arbeit gerade der im  $p - V$  Diagramm eingeschlossenen Fläche. Auf Grund des ersten Hauptsatzes gilt offenbar

$$A = \Delta Q_2 + \Delta Q_1, \quad (9.39)$$

wobei wir aufgenommene Wärmemengen und am System geleistete Arbeit mit positivem Vorzeichen versehen. Den *Wirkungsgrad* definiert man als

$$\eta = \frac{A}{\Delta Q_2}. \quad (9.40)$$

Aus (9.35) folgt, dass für ein ideales Gas das Integral über  $\frac{1}{T}\delta Q$  im Kreisprozess verschwindet:

$$\oint \frac{1}{T}\delta Q = 0. \quad (9.41)$$

Im Carnot-Prozess wird Wärme nur auf den beiden Isothermen ausgetauscht, es gilt also

$$\frac{\Delta Q_2}{T_2} + \frac{\Delta Q_1}{T_1} = 0. \quad (9.42)$$

Insbesondere erhält man für den Wirkungsgrad

$$\eta = 1 + \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \quad (9.43)$$

Dieser gilt nur bei reversibler Ausführung des Prozesses und ist somit mit realen Maschinen nicht erreichbar.

Es ist wichtig festzuhalten, dass sich die Maschine auch umgekehrt betreiben lässt, d.h. man komprimiert bei  $T_2$ , etc. Dabei muss man mechanische Energie aufwenden, führt dem wärmeren Reservoir Wärme zu und entzieht dem kälteren Wärme. Man nennt dies eine *Wärmepumpe*, da Wärme vom kalten ins warme Reservoir “gepumpt” wird.

Sei nun eine andere Maschine gegeben, die ebenfalls reversibel zwischen den Reservoiren  $T_2$  und  $T_1$  arbeitet und aus dem wärmeren Reservoir die Wärmemenge  $\Delta Q_2$  aufnimmt. Sei nun die bei  $T_1$  abgegebene Wärmemenge kleiner als bei der ersten Maschine,

<sup>6</sup>Als ein praktisches Beispiel sei der Stirling-Motor genannt (siehe [Wikipedia](#)).

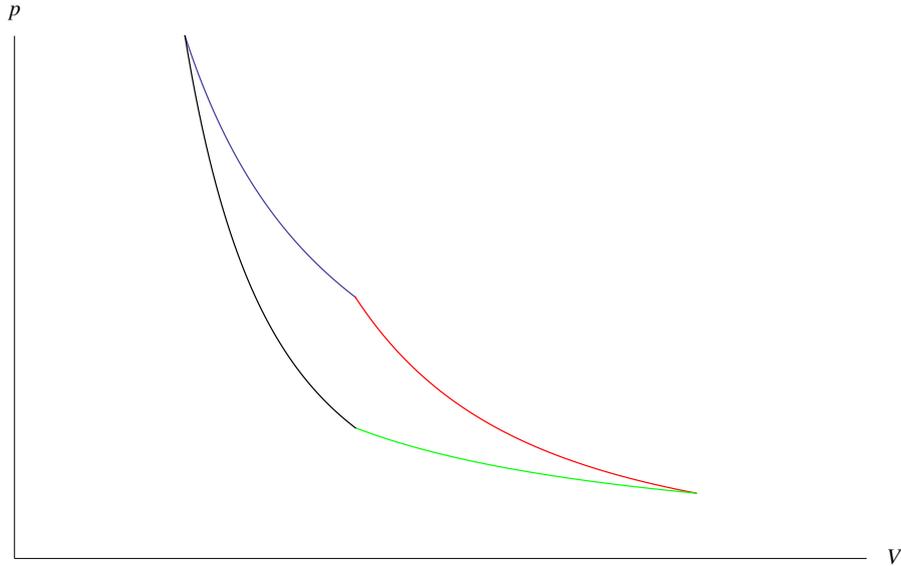


Abbildung 9.2.: Der Carnot-Prozess: Isotherme Expansion bei  $T_2$  (blau), adiabatische Expansion (rot), isotherme Kontraktion bei  $T_1$  (grün), adiabatische Kontraktion (schwarz).

$|\Delta Q'_1| < |\Delta Q_1|$ . Dann gilt offenbar  $A' > A$ . Wir können nun die beiden Maschinen gegeneinander laufen lassen, d.h. wir betreiben die erste Maschine als Wärmepumpe und die zweite als Kraftmaschine. Nach einem Zyklus haben wir dem kalten Reservoir die Wärmemenge  $|\Delta Q_1| - |\Delta Q'_1|$  entzogen und in Arbeit umgesetzt. Dies ist nach dem zweiten Hauptsatz verboten. Im Fall  $|\Delta Q'_1| > |\Delta Q_1|$  argumentiert man genau anders herum. Es folgt also  $\Delta Q_1 = \Delta Q'_1$ , so dass der Carnot'sche Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (9.44)$$

für reversibel arbeitende Maschinen, die zwischen den Reservoiren  $T_2$  und  $T_1$  arbeiten, universell ist.

Für irreversibel arbeitende Maschinen muss der Wirkungsgrad kleiner sein,  $\eta_{\text{irrev.}} < \eta$ . Sonst könnten wir sie an eine reversibel arbeitende Wärmepumpe anschließen und erhalten einen Widerspruch zum zweiten Hauptsatz (für  $\eta_{\text{irrev.}} > \eta$ ) oder zur angenommenen Irreversibilität (für  $\eta_{\text{irrev.}} = \eta$ ).

Die Relation (9.42) hatten wir für das ideale Gas hergeleitet, wobei die Temperatur  $T$  durch die ideale Gasgleichung (9.1) definiert ist. Als Folgerung aus dem nullten Hauptsatz hatten wir allgemein die Existenz von Zustandsgrößen "Temperatur" hergeleitet, die angeben, ob zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht sind (gleiche Temperatur) oder nicht. Es stellt sich jedoch als besonders hilfreich heraus, nur solche Temperaturen zu betrachten, für die die Relation (9.42) gilt. Solch eine Temperatur nennt man eine

absolute Temperatur. Umstellen ergibt

$$T_2 = -\frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} T_1, \quad (9.45)$$

so dass eine absolute Temperatur eindeutig fixiert ist, wenn wir die Temperatur für einen Referenzzustand angeben. Dazu wählt man den Tripelpunkt des Wassers und definiert seine Temperatur als 273.16 K. Im Folgenden bezeichnet  $T$  immer die absolute Temperatur.

## 9.4. Die Entropie

Betrachten wir nun allgemeine reversible Zustandsänderungen, so können wir sie beliebig genau durch Adiabaten und Isotherme approximieren. Auf den Isothermen werde jeweils bei Temperatur  $T_i$  die Wärmemenge  $\Delta Q_i$  auf das System übertragen. Als Verallgemeinerung von (9.42) erhält man dann für einen Kreisprozess

$$\sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0. \quad (9.46)$$

Denn wir könnten ja  $n - 1$  Carnot-Maschinen bauen, die zwischen den Temperaturen  $T_i$ ,  $i > 1$  und  $T_1$  arbeiten (ggf. als Wärmepumpe), und dabei für  $i > 1$  jeweils Wärmemengen  $\Delta Q_i$  bei  $T_i$  auf das System übertragen. Dadurch ist die bei  $T_1$  übertragene Wärmemenge  $\Delta Q'_1$  eindeutig bestimmt durch

$$\frac{\Delta Q'_1}{T_1} = -\sum_{i=2}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i}. \quad (9.47)$$

Wenn nun  $\Delta Q_1 \neq \Delta Q'_1$  ist, so könnten wir wiederum den zweiten Hauptsatz verletzen. Somit gilt (9.46). Wenn wir unsere Approximation immer feiner machen, so erhalten wir schließlich

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (9.48)$$

wie beim idealen Gas (9.41). Daraus folgt, dass es eine Zustandsfunktion  $S$  geben muss, so dass

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (9.49)$$

Wir können  $S$  bestimmen durch Fixieren des Werts  $S_0$  für einen Referenzzustand und Integration von  $dS$  entlang eines beliebigen Pfades vom Referenzzustand zum gewünschten. Die Zustandsfunktion  $S$  nennt man die *Entropie*. Aus dem ersten Hauptsatz folgt offenbar, dass

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV, \quad (9.50)$$

bzw.

$$dE = T dS - p dV. \quad (9.51)$$

Zu beachten ist, dass dies für reversible Zustandsänderungen gilt.

Aus der Definition (9.49) folgt offenbar, dass die Entropie konstant ist bei adiabatischen Zustandsänderungen. Da die Wärmemenge extensiv, die Temperatur aber intensiv ist, ist die Entropie extensiv. Es macht also Sinn, die Entropien von Teilsystemen zu addieren. Für ein geschlossenes System ändert sich die Entropie bei reversiblen Zustandsänderungen nicht: Wärmeaustausch findet bei reversiblen Zustandsänderungen nur im thermischen Gleichgewicht statt. Somit heben sich die Entropieänderungen von Teilsystemen gerade auf. Für irreversible Zustandsänderungen ist die Änderung der Entropie allerdings positiv in geschlossenen Systemen. Als ein Beispiel betrachten wir die Annäherung ans thermische Gleichgewicht bei thermischem Kontakt zweier Teilsysteme mit Temperaturen  $T_1, T_2, T_2 > T_1$ . Dabei wird eine Wärmemenge  $\delta Q$  vom wärmeren auf das kältere System übertragen, es gilt also

$$dS = -\frac{\delta Q}{T_2} + \frac{\delta Q}{T_1} = \delta Q \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0. \quad (9.52)$$

Die allgemeine Aussage ist eine Konsequenz des zweiten Hauptsatzes. Angenommen, für eine irreversible Zustandsänderung sei die Änderung der Entropie negativ,  $\Delta S < 0$ . Wir können diese Zustandsänderung durch einen reversiblen Prozess rückgängig machen. Dabei müssen wir wieder die Entropie  $-\Delta S$  zuführen. Das heißt, wir müssen Kontakt mit einem Reservoir der Temperatur  $T$  herstellen und  $\Delta Q = -T\Delta S$  an Wärme übertragen. Dabei erhöht sich natürlich die innere Energie des Systems. Um diese reversibel abzuführen, müssen wir also  $\Delta A = -T\Delta S$  an Arbeit leisten. Dadurch haben wir offenbar den zweiten Hauptsatz verletzt.

## 9.5. Thermodynamische Potenziale und die freie Energie

Aus (9.51) folgt, dass sich bei Kenntnis von  $E$  als Funktion von  $S$  und  $V$  die Zustandsgleichungen für  $T, p$  durch Differenzieren erhalten lassen:

$$T = \frac{\partial E}{\partial S}(S, V), \quad p = -\frac{\partial E}{\partial V}(S, V). \quad (9.53)$$

Solch eine Funktion nennt man ein *thermodynamisches Potenzial*. Seien andererseits die Zustandsgleichungen  $T(S, V)$  und  $p(S, V)$  bekannt. Dann ergibt sich durch Integration von  $dE = TdS - pdV$  wieder das thermodynamische Potenzial  $E$ , bis auf eine additive Konstante.

Wir wollen diese Zusammenhänge anhand des einatomigen idealen Gases studieren, für das ja (9.31) gilt. Dazu müssen wir jedoch zunächst  $E$  als Funktion von  $S$  und  $V$  schreiben. Aus (9.35) folgt

$$S = \ln(V^{C_p} p^{C_V}) = C_p \ln V + C_V \ln p \quad (9.54)$$

mit

$$C_V = \frac{3}{2}kN, \quad C_p = \frac{5}{2}kN. \quad (9.55)$$

Mit (9.1) erhalten wir also

$$S = kN \ln V + \frac{3}{2} kN \ln(kNT). \quad (9.56)$$

Dies lässt sich nach  $T$  auflösen:

$$T = \frac{1}{kN} \exp\left(\frac{2}{3} \frac{1}{kN} S\right) V^{-\frac{2}{3}}. \quad (9.57)$$

Somit gilt mit (9.35)

$$E = \frac{3}{2} \exp\left(\frac{2}{3} \frac{1}{kN} S\right) V^{-\frac{2}{3}}. \quad (9.58)$$

Ableitung nach  $V$  und (9.53) führt dann zu

$$p = \exp\left(\frac{2}{3} \frac{1}{kN} S\right) V^{-\frac{5}{3}}. \quad (9.59)$$

Ableitung nach  $S$  und (9.53) liefert natürlich wieder (9.57). Aus (9.57) und (9.59) folgt dann die Zustandsgleichung (9.1).

Seien anderseits (9.57) und (9.59) gegeben. Wir erhalten (9.58) auch durch Integration von  $dE$ , ohne (9.35) zu verwenden:

$$\begin{aligned} E(S, V) &= \int_0^S T(S', V_0) dS' - \int_{V_0}^V p(S, V') dV' \\ &= \frac{3}{2} \left[ \exp\left(\frac{2}{3} \frac{1}{kN} S\right) - 1 \right] V_0^{-\frac{2}{3}} + \frac{3}{2} \exp\left(\frac{2}{3} \frac{1}{kN} S\right) \left[ V^{-\frac{2}{3}} - V_0^{-\frac{2}{3}} \right] \\ &= \frac{3}{2} \exp\left(\frac{2}{3} \frac{1}{kN} S\right) V^{-\frac{2}{3}} - \frac{3}{2} V_0^{-\frac{2}{3}}. \end{aligned} \quad (9.60)$$

Bis auf eine additive Konstante erhalten wir also wieder (9.58).

Bezüglich (9.56) sei noch auf Folgendes Problem hingewiesen: Wir haben diesen Ausdruck hergeleitet für feste Teilchenzahl  $N$ , und für eine feste Teilchenzahl ist er auch anwendbar. Wenn wir allerdings Entropien von Systemen mit unterschiedlicher Teilchenzahl vergleichen wollen, so ist (9.56) nicht mehr korrekt. Das sieht man z.B. daran, dass die Funktion nicht extensiv ist. Um das zu korrigieren, können wir eine Funktion von  $N$  addieren:

$$S = kN \ln V + \frac{3}{2} kN \ln(kNT) + kN \ln\left(k^{-\frac{3}{2}} N^{-\frac{5}{2}}\right) = kN \ln\left(\frac{V}{N} T^{\frac{3}{2}}\right). \quad (9.61)$$

**Aufgabe 9.9.** Für das van-der-Waals Gas gilt

$$p = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}, \quad (9.62)$$

$$S = kN \ln \frac{V - Nb}{N} + \frac{3}{2} kN \ln T, \quad (9.63)$$

mit reellen, positiven Konstanten  $a, b$ . Bestimme daraus  $E(S, V)$  und  $E(T, V)$ . Bestimme die isochore Wärmekapazität.

**Aufgabe 9.10.** Wir bringen zwei einatomige ideale Gase desselben Volumens und derselben Teilchenzahl aber unterschiedlicher Temperaturen  $T_2 > T_1$  in thermischen Kontakt. Berechne die Änderung der Gesamt-Entropie durch den Übergang zum thermischen Gleichgewicht. Zeige, dass die Entropie zunimmt. Hinweis: Verwende die Energieerhaltung.

Aus

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}(S, V) = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}(S, V) \quad (9.64)$$

und (9.53) folgt offenbar

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V. \quad (9.65)$$

Dies ist eine der *Maxwell-Relationen*.

Die *natürlichen Variablen* eines thermodynamischen Potentials sind die Zustandsgrößen, durch deren partielle Ableitungen man wiederum andere Zustandsgrößen erhält. Im Falle der inneren Energie  $E$  sind dies also  $S$  und  $V$ . Es ist vorteilhaft, wenn dies die Zustandsgrößen sind, über die man das System kontrolliert. Wenn man z.B. ein Gas in einem Volumen  $V$  in thermischen Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur  $T$  bringt, so kontrolliert man eben gerade  $T$  und  $V$ , und es ist hilfreich ein thermodynamisches Potential zu haben, dessen natürliche Variablen gerade  $T$  und  $V$  sind. Dies ist die *freie Energie*

$$F := E - TS. \quad (9.66)$$

Denn es gilt

$$dF = dE - TdS - SdT = -pdV - SdT \quad (9.67)$$

und somit

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T}(T, V), \quad p = - \frac{\partial F}{\partial V}(T, V). \quad (9.68)$$

Analog zur Energie lässt sich natürlich auch aus der freien Energie eine Maxwell-Relation herleiten und zwar

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V. \quad (9.69)$$

Die Änderung der freien Energie lässt sich auch schreiben als

$$dF = \delta A - SdT. \quad (9.70)$$

Somit ist die Änderung der freien Energie bei isothermen Prozessen gerade die geleistete Arbeit. Als ein Beispiel betrachte die isotherme Expansion eines idealen Gases. Die dabei vom System geleistete Arbeit ist die Differenz  $\Delta F$  der freien Energie vor und nach der Expansion und nicht die Differenz  $\Delta E$  der Energien. Der Unterschied erklärt sich daher, dass bei der isothermen Expansion Wärmeenergie aus dem Wärmebad aufgenommen wird.

**Aufgabe 9.11.** Berechne die bei der isothermen Kompression des idealen Gases ( $C_V$  ist konstant) von  $V_2$  auf  $V_1$  am System geleistete Arbeit durch die Differenz der freien Energien (verwende (9.56) und die ideale Gasgleichung). Vergleiche mit der Arbeit, die man durch Integration von  $\delta A = -pdV$  unter Verwendung der idealen Gasgleichung erhält.

**Aufgabe 9.12.** Begründe die Ableitungsregeln

$$\frac{\partial f}{\partial x}|_y = \frac{\partial f}{\partial z}|_y \frac{\partial z}{\partial x}|_y, \quad \frac{\partial f}{\partial x}|_y = \frac{\partial f}{\partial x}|_z + \frac{\partial f}{\partial z}|_x \frac{\partial z}{\partial x}|_y. \quad (9.71)$$

Verwende diese, um

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T}|_V \quad (9.72)$$

zu beweisen. Analog gilt

$$C_p = T \frac{\partial S}{\partial T}|_p. \quad (9.73)$$

Verwende die Ableitungsregeln und eine Maxwell-Relation, um

$$C_p - C_V = T \frac{\partial p}{\partial T}|_V \frac{\partial V}{\partial T}|_p \quad (9.74)$$

zu beweisen.

Der Übergang von der Energie zur freien Energie (und auch der von der Energie zur Enthalpie) sind Beispiele für eine *Legendre-Transformation* (siehe z.B. [Wikipedia](#)). Ausgehend von einem beliebigen thermodynamischen Potenzial lässt sich auf diese Weise ein thermodynamisches Potenzial mit den gewünschten natürlichen Variablen erhalten. Einige thermodynamische Potenziale, die dazugehörigen natürlichen Variablen, und die sich ergebenden Maxwell-Relationen kann man sich z.B. über das Guggenheim-Schema (siehe z.B. [Wikipedia](#)) merken.

**Aufgabe 9.13.** Sei

$$G = E - TS + pV \quad (9.75)$$

die Gibbs'sche freie Energie. Berechne  $dG$  und gebe die natürlichen Variablen dieses thermodynamischen Potenzials an. Bestimme die zugehörige Maxwell-Relation.

Abschließend wollen wir noch erwähnen, dass man auch die Entropie als thermodynamisches Potenzial mit den natürlichen Variablen ( $E, V$ ) auffassen kann, was insbesondere für den Zusammenhang mit der statistischen Physik relevant sein wird. Aus (9.50) folgt

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}|_V, \quad \frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}|_E. \quad (9.76)$$

Man erhält durch die partiellen Ableitungen nach den natürlichen Variablen also nicht direkt  $T$  und  $p$ , kann diese aber trivial umrechnen.

# 10. Statistische Physik

## 10.1. Grundlegende Konzepte

Wir erinnern uns daran, dass ein Zustand eines klassischen mechanischen Systems durch einen Punkt im *Phasenraum* beschrieben wird, d.h. für ein System von  $N$  Partikeln durch die Angabe von  $6N$  Zahlen  $(Q, P) = (q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})$ . Diese ändern sich im Laufe der Zeit nach den Hamilton'schen Bewegungsgleichungen

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (10.1)$$

mit der Hamilton-Funktion  $H$ . Man spricht von einer *Phasenraum-Trajektorie* des Systems.

Die dynamischen Systeme, die wir betrachten, haben mindestens eine Erhaltungsgröße, die Energie. Es könnte natürlich auch weitere geben, z.B. Drehimpuls. Die Punkte des Phasenraums, für die alle Erhaltungsgrößen denselben Wert haben, bilden eine Hyperfläche  $\Sigma_{E_1, \dots, E_m}$  im Phasenraum (ihre Dimension ist  $6N - m$ , mit  $m$  der Anzahl der Erhaltungsgrößen). Offensichtlich liegt jede Phasenraum-Trajektorie in genau einer dieser Hyperflächen.

Für große  $N$  ist nicht nur die Lösung dieser Bewegungsgleichung praktisch unmöglich (jedenfalls wenn es Wechselwirkungen zwischen den Teilchen gibt), sondern es ist auch nicht möglich all diese Zahlen zu messen. Typischer Weise misst man eine kleine Zahl makroskopischer Observablen (z.B. Drehimpuls, Energie), die den Zustand natürlich nicht eindeutig festlegen. Um trotzdem mit dieser eingeschränkten Information arbeiten zu können, ist der Begriff des *Ensembles*, bzw. der Wahrscheinlichkeitsdichte auf dem Phasenraum, hilfreich. Zum Beispiel könnten wir feststellen, dass die Gesamtenergie, unter Berücksichtigung der Messungenauigkeit, im Intervall  $[E, E + \Delta E]$  liegt. Dann liegt es Nahe, anzunehmen, dass alle Zustände, die dies erfüllen, gleich wahrscheinlich sind. Wir gelangen also zu einer Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho(Q, P) = \begin{cases} \frac{1}{Z} & H(Q, P) \in [E, E + \Delta E] \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (10.2)$$

auf dem Phasenraum, wobei  $Z$  ein Normierungsfaktor ist. Wir können dann den Erwartungswert für andere Messgrößen angeben:

$$\langle F \rangle_\rho = \int F(Q, P) \rho(Q, P) dQ dP. \quad (10.3)$$

Die Normierung ist natürlich gegeben durch

$$Z = \int \rho(Q, P) dQ dP. \quad (10.4)$$

Der Begriff des Ensembles für eine Wahrscheinlichkeitsdichte auf dem Phasenraum rührt daher, dass man sich vorstellen kann, man hätte eine große Menge von Kopien des System in unterschiedlichen Zuständen, wobei die Häufigkeit eines bestimmten Zustands innerhalb des Ensembles gegeben ist durch die entsprechende Wahrscheinlichkeit.

Da sich das System in einem bestimmten Zustand befindet, kann man natürlich anzweifeln, dass der Erwartungswert (10.3) sinnvolle Werte liefert. Zur Begründung werden typischer Weise zwei Argumente angeführt. Das erste ist die *Ergodenhypothese*: Man nimmt an, dass jede (oder zumindest die allermeisten) Phasenraum-Trajektorie jedem Punkt der durch die Erhaltungsgrößen  $E_1, \dots, E_m$  bestimmten Hyperebene  $\Sigma_{E_1, \dots, E_m}$  beliebig nahe kommt. Dann ist der Ensemble-Mittelwert auf  $\Sigma_{E_1, \dots, E_m}$  gleich dem zeitlichen Mittelwert im Grenzfall großer Zeiten:

$$\frac{1}{|\Sigma_{E_1, \dots, E_m}|} \int_{\Sigma_{E_1, \dots, E_m}} F(Q, P) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F(Q(t), P(t)) dt. \quad (10.5)$$

Hierbei bezeichnet  $|\Sigma|$  das Volumen der Hyperfläche  $\Sigma$ . Da Messungen immer über einen gewissen Zeitraum gemacht werden, wird dies häufig zur Begründung von (10.3) herangezogen. Das Problem ist, dass es sehr schwer ist, die Ergodenhypothese für ein konkretes System zu beweisen. Ausserdem können die Zeiten  $T$ , für die der zeitliche Mittelwert gut durch den Ensemble-Mittelwert approximiert ist, sehr groß sein.

Das zweite Argument, das zur Begründung von (10.3) verwendet wird, ist der *zentrale Grenzwertsatz*. Offenbar liefert (10.3) dann praktisch brauchbare Vorhersagen für die Größe  $F$ , wenn die Varianz  $\Delta_F^2$  klein ist. Dies ist typischer Weise der Fall wenn  $N$  groß ist, dank des zentralen Grenzwertsatzes: Seien  $x_n$  unabhängige und identisch verteilte<sup>1</sup> Zufallsvariablen mit Erwartungswert  $\mu$  und Varianz  $\Delta^2$ . Die Aussage des zentralen Grenzwertsatzes ist im Wesentlichen, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Mittelwert

$$y_N := \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x_n \quad (10.6)$$

gegen die Gauß-Verteilung mit Mittelwert  $\mu$  und Varianz  $\Delta^2/N$  konvergiert. Wenn man also makroskopische gemittelte Größen betrachtet, wird die Varianz i.A. sehr klein. Den Grenzfall  $N, V \rightarrow \infty$  mit  $N/V = \text{const}$  nennt man auch den *thermodynamischen Grenzfall*. Nur in diesem Grenzfall kann man die Varianzen vernachlässigen und das System allein mit den Begriffen der Thermodynamik beschreiben. Allerdings existiert dieser Grenzfall nicht für alle Systeme.

Wir wollen den zentralen Grenzwertsatz anhand eines Beispiels diskutieren. Wir betrachten Zufallsvariablen  $x_n$ , die nur zwei Werte  $\{0, 1\}$  annehmen können. Dabei habe

<sup>1</sup>Die Zufallsvariablen sind unabhängig und identisch verteilt, wenn die entsprechende Wahrscheinlichkeitsdichte von der Form  $\rho(x_1, \dots, x_n) = \rho(x_1) \dots \rho(x_n)$  ist. Man denke z.B. an die Wiederholungen eines Würfelwurfs oder die Energien der verschiedenen Moleküle eines nicht wechselwirkenden Gases.

1 die Wahrscheinlichkeit  $p$  und 0 die Wahrscheinlichkeit  $q = 1 - p$ . Man denke zum Beispiel an viele Wiederholungen eines Münzwurfs, die Ausrichtung eines Spins, oder die Wahrscheinlichkeit, das  $n$ te Molekül eines Gases in einem Teilvolumen  $v = pV$  zu finden (in den beiden letzteren Fällen sind die Zufallsvariablen natürlich nur im Grenzfall vernachlässigbarer Wechselwirkung unabhängig). Offenbar gilt für den Erwartungswert und die Varianz:

$$\mu = p, \quad (10.7)$$

$$\Delta^2 = p - p^2 = pq. \quad (10.8)$$

Die Wahrscheinlichkeit, für den Mittelwert  $y_N$  gerade  $\frac{n}{N}$  zu finden, ist natürlich

$$P\left(\frac{n}{N}\right) = \binom{N}{n} p^n q^{N-n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}. \quad (10.9)$$

Wir bilden den Logarithmus und verwenden die *Stirling-Formel*

$$\ln N! \simeq N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln 2\pi N \quad (10.10)$$

und erhalten:

$$\begin{aligned} \ln P\left(\frac{n}{N}\right) &\simeq N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln 2\pi N - (n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln 2\pi n) \\ &\quad - ((N-n) \ln(N-n) - (N-n) + \frac{1}{2} \ln 2\pi(N-n)) + n \ln p + (N-n) \ln q \\ &= n \ln \frac{N}{n} + (N-n) \ln \frac{N}{N-n} + \frac{1}{2} \ln 2\pi \frac{N}{n(N-n)} + n \ln p + (N-n) \ln q \\ &= n \ln p \frac{N}{n} + (N-n) \ln q \frac{N}{N-n} - \frac{1}{2} \ln 2\pi \frac{n(N-n)}{N}. \end{aligned} \quad (10.11)$$

Der Erwartungswert von  $y_N$  ist offenbar  $p$ , so dass es Sinn macht, anstatt  $\frac{n}{N}$  die Abweichung  $\nu = \frac{n}{N} - p$  zu betrachten. Dann haben wir

$$\begin{aligned} \ln P(\nu) &= N(p+\nu) \ln \frac{p}{p+\nu} + N(1-p-\nu) \ln \frac{q}{1-p-\nu} - \frac{1}{2} \ln 2\pi N(p+\nu)(1-p-\nu) \\ &= N(p+\nu) \ln \frac{p}{p+\nu} + N(q-\nu) \ln \frac{q}{q-\nu} - \frac{1}{2} \ln 2\pi N(p+\nu)(q-\nu) \end{aligned} \quad (10.12)$$

Wir betrachten nun die Taylor-Entwicklung um  $\nu = 0$ . Wir berechnen

$$\partial_\nu \ln P(\nu) = N \ln \frac{p}{p+\nu} - N - N \ln \frac{q}{q-\nu} + N - \frac{1}{2} \frac{1}{p+\nu} + \frac{1}{2} \frac{1}{q-\nu}, \quad (10.13)$$

$$\partial_\nu^2 \ln P(\nu) = -\frac{N}{p+\nu} - \frac{N}{q-\nu} + \frac{1}{(p+\nu)^2} + \frac{1}{(q-\nu)^2}. \quad (10.14)$$

Somit erhalten wir

$$\ln P(\nu) \simeq -\frac{1}{2} \ln 2\pi N p q + \nu \left( \frac{1}{2q} - \frac{1}{2p} \right) - \frac{1}{2} \nu^2 \left( N \left( \frac{1}{p} + \frac{1}{q} \right) - \left( \frac{1}{p^2} + \frac{1}{q^2} \right) \right) \quad (10.15)$$

Unter Verwendung von

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{q} = \frac{p+q}{pq} = \frac{1}{pq} \quad (10.16)$$

ergibt sich schließlich

$$P(\nu) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi pqN}} \exp \left[ -\frac{\nu^2}{2pq} N(1 - N^{-1}c) + \frac{\nu}{2}d \right] \quad (10.17)$$

mit

$$c = pq \left( \frac{1}{p^2} + \frac{1}{q^2} \right), \quad d = \frac{1}{q} - \frac{1}{p}. \quad (10.18)$$

Wir erhalten also für den Mittelwert der  $x_n$  näherungsweise eine Gauß-Verteilung mit Mittelwert

$$p + \frac{1}{2N}pqd(1 - N^{-1}c)^{-1} \quad (10.19)$$

und Varianz

$$\frac{1}{N}pq(1 - N^{-1}c)^{-1}, \quad (10.20)$$

d.h. im Grenzfall  $N \rightarrow \infty$  den Mittelwert  $p$  und die Varianz  $pq/N$ , wie vom zentralen Grenzwertsatz gefordert. Zu beachten ist, dass wir beim Übergang zu einer Wahrscheinlichkeitsdichte durch den Abstand  $\frac{1}{N}$  der möglichen Ergebnisse  $\frac{n}{N}$  dividieren müssen. Dies ergibt dann den korrekten Normierungsfaktor der Gauß-Verteilung.

Auch das ideale Gas lässt sich quantenmechanisch behandeln.

Im Rahmen der Thermodynamik wurde die Entropie als eine hilfreiche Größe eingeführt, deren physikalische Relevanz nicht offensichtlich ist. Im Rahmen der Statistischen Physik kann man Wahrscheinlichkeitsdichten eine Entropie zuordnen. Im Übergang zur Thermodynamik entspricht diese dann der thermodynamischen Entropie. Die Entropie einer diskreten Wahrscheinlichkeitsverteilung definiert man als

$$\sigma_p = - \sum_{x \in \Omega} p(x) \ln p(x). \quad (10.21)$$

Für  $p(x) = 0$  ist dabei  $p(x) \ln p(x) = 0$ . Der einzige andere Fall in dem ein Summand 0 wird, ist  $p(x) = 1$ . In allen anderen Fällen  $0 < p(x) < 1$  ist  $p(x) \ln p(x) < 0$ , so dass die Entropie nicht-negativ ist, und genau dann 0 ist, wenn  $p(x) = 1$  für ein  $x$  (und somit  $p(x) = 0$  für alle anderen).

Wir verwenden in (10.21) den natürlichen Logarithmus. In der Informatik würde man den Logarithmus zur Basis 2 verwenden. Die Entropie ist dann eine Abschätzung für die Anzahl von Bits, die benötigt wird, um die Information für das Ergebnis des Wahrscheinlichkeitsexperiments zu kodieren.<sup>2</sup> Anders herum kann man sagen, dass die Entropie unser Unwissen über den Ausgang des Wahrscheinlichkeitsexperiments misst. Im Falle des oben betrachteten binären System haben wir

$$\sigma = -p \ln p - q \ln q. \quad (10.22)$$

---

<sup>2</sup>Die informationstheoretische Entropie wurde von Shannon eingeführt. Für einen Überblick und Referenzen siehe z.B. [Wikipedia](#).

Für  $p = 1$  oder  $q = 1$  erhalten wir somit  $\sigma = 0$ . Wir benötigen keine Bits, da wir den Ausgang des Experiments bereits kennen. Verwenden wir den Logarithmus zur Basis 2, so erhalten wir für  $p = q = \frac{1}{2}$

$$\sigma_2 = -\frac{1}{2} \log_2 \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \log_2 \frac{1}{2} = 1. \quad (10.23)$$

Wir benötigen also gerade ein Bit. Betrachten wir noch  $p = \frac{3}{4}$ , d.h.  $q = \frac{1}{4}$ . Wir erhalten

$$\sigma_2 = -\frac{3}{4} \log_2 \frac{3}{4} - \frac{1}{4} \log_2 \frac{1}{4} \simeq 0.81. \quad (10.24)$$

Das heißt, wenn wir eine Kette von  $N$  Ergebnissen des Zufallsprozesses bekommen, können wir sie typischer Weise in  $0.81N$  Bits speichern. Darauf beruhen die Kompressionsverfahren der Informatik.

Nehmen wir an, dass der Ereignisraum  $N$  Elemente hat. Wir haben also  $N$  Wahrscheinlichkeiten  $p_1, \dots, p_N$ , die der Einschränkung

$$1 - \sum_{n=1}^N p_n = 0 \quad (10.25)$$

unterliegen. Wir können also  $\sigma$  auffassen als Funktion  $\sigma(p_1, \dots, p_N)$  und können uns nun fragen, für welche  $\{p_1, \dots, p_N\}$ , die der Einschränkung (10.25) unterliegen, die Entropie extremal wird. Wir suchen also ein Extremum mit Nebenbedingung. Dies ist möglich mit Hilfe der Methode der *Lagrange-Multiplikatoren*. Dazu führen wir eine zusätzliche Variable  $\lambda$  ein und suchen die Extrema der Funktion

$$f(p_1, \dots, p_N, \lambda) = \sigma(p_1, \dots, p_N) + \lambda \left( 1 - \sum_{n=1}^N p_n \right). \quad (10.26)$$

Wir berechnen

$$\partial_{p_i} f = \partial_{p_i} \left( - \sum_{n=1}^N p_n \ln p_n + \lambda \left( 1 - \sum_{n=1}^N p_n \right) \right) = - \ln p_i + 1 - \lambda, \quad (10.27)$$

$$\partial_{\lambda} f = 1 - \sum_{n=1}^N p_n. \quad (10.28)$$

An den Extremalpunkten verschwinden die partiellen Ableitungen. Für die zweite Gleichung bedeutet das, dass die  $p_n$ 's gerade die Nebenbedingung (10.25) erfüllen. Für die erste Gleichung bedeutet das, dass der Gradient von  $\sigma$  parallel zum Gradienten der Nebenbedingung (10.25) ist. Wir haben also

$$- \ln p_i + 1 - \lambda = 0 \quad \forall i. \quad (10.29)$$

Insbesondere gilt also

$$p_i = p_j \quad \forall i, j. \quad (10.30)$$

Einsetzen in die Nebenbedingung liefert

$$p_i = \frac{1}{N} \quad \forall i. \quad (10.31)$$

Der Wert von  $\sigma$  an dieser Stelle ist gerade

$$\sigma\left(\frac{1}{N}, \dots, \frac{1}{N}\right) = \ln N. \quad (10.32)$$

Also ist die Entropie maximal,  $\sigma = \ln N$ , für die Gleichverteilung  $p_i = \frac{1}{N}$ , und minimal,  $\sigma = 0$ , für die Verteilung in der all  $p_n$  bis auf eines 0 sind.

**Aufgabe 10.1.** *Das Extremum der Entropie lässt sich auch ohne Verwendung des Lagrange-Multiplikators finden. Betrachte dazu die Funktion*

$$\tilde{\sigma}(p_1, \dots, p_{N-1}) = \sigma(p_1, \dots, p_{N-1}, 1 - \sum_{n=1}^{N-1} p_n) \quad (10.33)$$

und finde ihr Extremum.

Die Eigenschaft, die die Entropie gegenüber anderen Maßen für das Unwissen über den Ausgang eines Wahrscheinlichkeitsexperiments auszeichnet, ist die Additivität. Betrachte dazu zwei Wahrscheinlichkeitsexperimente mit Ereignismengen  $\Omega$ ,  $\Sigma$  und Wahrscheinlichkeiten  $p(x)$ ,  $q(y)$ . Wir können diese zu einem Wahrscheinlichkeitsexperiment zusammenfassen mit Ereignismenge

$$\Omega \times \Sigma = \{(x, y) \mid x \in \Omega, y \in \Sigma\} \quad (10.34)$$

und Wahrscheinlichkeiten

$$r(x, y) = p(x)q(y). \quad (10.35)$$

Ein Beispiel wäre die zweifache Ausführung eines Wahrscheinlichkeitsexperiments, wobei dann  $\Sigma = \Omega$  und  $q = p$ . Für die Entropie berechnen wir nun

$$\begin{aligned} \sigma_r &= - \sum_{(x,y) \in \Omega \times \Sigma} p(x)q(y) \ln(p(x)q(y)) \\ &= - \sum_{(x,y) \in \Omega \times \Sigma} p(x)q(y) (\ln p(x) + \ln q(y)) \\ &= - \sum_{y \in \Sigma} q(y) \sum_{x \in \Omega} p(x) \ln p(x) - \sum_{x \in \Omega} p(x) \sum_{y \in \Sigma} q(y) \ln q(y) \\ &= \sigma_p + \sigma_q. \end{aligned} \quad (10.36)$$

Die Entropie lässt sich auch für kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsverteilungen definieren. Man spricht dann von der *differentiellen Entropie*. Sei die Ereignismenge  $\Omega = \mathbb{R}^n$ . Man definiert die Entropie der Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho$  als

$$\sigma_\rho = - \int \rho(x) \ln \rho(x) d^n x. \quad (10.37)$$

Hierbei ist zu beachten, dass im kontinuierlichen Fall  $\rho(x) > 1$  gelten kann. Somit ist die so definierte Entropie nicht notwendigerweise positiv. Außerdem ist  $\rho$  als Dichte i.A. dimensionsbehaftet, so dass man den Logarithmus genau genommen gar nicht nehmen kann. Man müsste also eine Vergleichsgröße  $\Lambda$  der richtigen Dimension einführen und  $\ln \rho(x)$  durch  $\ln \rho(x)/\Lambda$  ersetzen. Ein Wechsel von  $\Lambda$  zu  $\Lambda'$  führt dann zu einer Verschiebung von  $\sigma$  zu  $\sigma + \ln \Lambda/\Lambda'$ . Typischer Weise interessieren uns solche Verschiebungen nicht, so dass wir auf die korrekte Normierung verzichten.

Als ein Beispiel berechnen wir die Entropie der Gauß-Verteilung

$$\rho_{\Delta}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta}} e^{-\frac{x^2}{2\Delta^2}} \quad (10.38)$$

mit Varianz  $\Delta^2$ , siehe (2.85):

$$\begin{aligned} \sigma_{\rho_{\Delta}} &= - \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\Delta}(x) \left( -\ln \left( \sqrt{2\pi\Delta} \right) - \frac{x^2}{2\Delta^2} \right) dx \\ &= \ln \left( \sqrt{2\pi\Delta} \right) + \frac{1}{2\Delta^2} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\Delta}(x) x^2 dx \\ &= \ln \left( \sqrt{2\pi\Delta} \right) + \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (10.39)$$

Im letzten Schritt haben wir ausgenutzt, dass  $x$  in  $\rho_{\Delta}$  den Erwartungswert 0 und die Varianz  $\Delta^2$  hat. Wir sehen also, dass die Entropie um so größer wird, je größer die Varianz ist. Man kann zeigen, dass die Gauß-Verteilung die Wahrscheinlichkeitsdichte auf  $\mathbb{R}$  ist, die, bei vorgegebenem Erwartungswert und Varianz, die maximale Entropie hat.

**Aufgabe 10.2.** Bestimme  $a$  und  $C$  so, dass

$$\rho(x) = C e^{-a|x|} \quad (10.40)$$

eine Wahrscheinlichkeitsdichte auf  $\mathbb{R}$  mit Varianz  $\Delta^2$  ist. Berechne die Entropie  $\sigma_{\rho}$ . Vergleiche mit der Entropie der Gauß-Verteilung der gleichen Varianz.

Schließlich wollen wir noch die Entropie für eine konstante Wahrscheinlichkeitsdichte angeben. Sei  $\Omega \subset \mathbb{R}^n$  eine offene beschränkte Teilmenge und

$$\rho_{\Omega}(x) = \begin{cases} \frac{1}{|\Omega|} & x \in \Omega \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases} \quad (10.41)$$

wobei  $|\Omega|$  das Volumen von  $\Omega$  bezeichnet. Dann gilt

$$\sigma_{\rho_{\Omega}} = - \int \rho_{\Omega}(x) \ln \rho_{\Omega}(x) = \ln |\Omega|. \quad (10.42)$$

Die Entropie wächst also mit dem Volumen von  $\Omega$ . Die konstante Wahrscheinlichkeitsdichte liefert die maximale Entropie für Wahrscheinlichkeitsdichten auf beschränkten Gebieten.

## 10.2. Das mikrokanonische Ensemble

Das mikrokanonische Ensemble ist gerade die bereits in (10.2) eingeführte Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho_{E,\Delta E}$ . Sie beschreibt ein isoliertes System mit Energie im Bereich  $[E, E + \Delta E]$ . Nach dem vorhergehenden hat diese Wahrscheinlichkeitsdichte die maximale Entropie aller Wahrscheinlichkeitsdichten auf  $\Omega_{E,\Delta E}$ , dem Gebiet des Phasenraums mit Energie in  $[E, E + \Delta E]$ , nämlich

$$\sigma_{\mu\text{kan}} = \ln |\Omega_{E,\Delta E}|. \quad (10.43)$$

Der Übergang zur Thermodynamik erfolgt durch die Identifikation der mikrokanonischen Entropie mit der thermodynamischen:

$$S(E) = k\sigma_{\mu\text{kan}} = k \ln |\Omega_{E,\Delta E}|. \quad (10.44)$$

Dieser Zusammenhang von thermodynamischer Entropie und Phasenraumvolumen wurde von Boltzmann postuliert, bevor der informationstheoretische Entropiebegriff von Shannon eingeführt wurde.

Das Auftreten der Energieunschärfe  $\Delta E$  in (10.44) mutet auf den ersten Blick seltsam an, da die Entropie als Zustandsfunktion nicht von unserer Messunschärfe abhängen sollte. Allerdings wählen wir  $\Delta E \ll E$ , so dass wir entwickeln können

$$\ln |\Omega_{E,\Delta E}| \simeq \ln |\Omega'_E \Delta E| = \ln |\Omega'_E| + \ln \Delta E, \quad (10.45)$$

so dass eine Änderung von  $\Delta E$  nur zur Addition einer Konstanten zu  $S$  führt. Dies ist zulässig, da wir die Entropie nur durch Integral von  $dS = \frac{1}{T} \delta Q$ , d.h. bis auf eine Konstante definiert hatten. In obigem Ausdruck ist  $|\Omega'_E|$  das Volumen der Hyperfläche im Phasenraum mit Energie  $E$ .

Zur Motivation von (10.44) erinnern wir an den Zusammenhang (9.76) von Entropie und Temperatur. Betrachten wir nun zwei makroskopische Systeme, die wir eine Weile in Kontakt gebracht haben, so dass Energie ausgetauscht werden kann, und die wir dann trennen. Die Frage ist nun, wie sich die Gesamtenergie  $E$  auf den Energien  $E_1$ ,  $E_2$  der Teilsysteme verteilt. Ohne weitere Kenntnis der mikroskopischen Dynamik ist es natürlich, anzunehmen, dass alle mikroskopischen Zustände mit Gesamtenergie  $E$  gleich wahrscheinlich sind. Somit gilt für die Wahrscheinlichkeitsdichte für  $E_1$

$$\rho(E_1) \propto |\Omega'_{E_1}| |\Omega'_{E-E_1}| = e^{\frac{1}{k}(S_1(E_1) + S_2(E-E_1))} \quad (10.46)$$

bis auf Normierung. Für makroskopische Systeme wird diese Wahrscheinlichkeitsdichte ein stark ausgeprägtes Maximum haben. Dieses liegt bei

$$\partial_{E_1} \rho(E_1) = 0 \iff S'_1(E_1) - S'_2(E_2) = 0. \quad (10.47)$$

Nach (9.76) bedeutet dies gerade, dass  $T_1 = T_2$ , d.h. die beiden Systeme befinden sich im thermischen Gleichgewicht.

Um uns davon zu überzeugen, dass die ad hoc anmutende Identifikation von informationstheoretischer mit thermodynamischer Entropie sinnvolle Ergebnisse liefert, betrachten wir den Fall des idealen einatomigen Gases. Das mikroskopische Modell eines

idealen Gases sind  $N$  freie punktförmige Teilchen. Die Gesamtenergie ist also gegeben durch

$$E = \sum_{n=1}^N \frac{|\vec{p}_n|^2}{2m} = \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^{3N} p_i^2. \quad (10.48)$$

Wir wollen nun also berechnen

$$\begin{aligned} |\Omega_{E,\Delta E}| &= \int \rho_{E,\Delta E}(Q, P) dQ dP \\ &= V^N \int_{E \leq \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^{3N} p_n^2 \leq E + \Delta E} d^{3N} p \\ &= V^N \left( |B_{3N}(\sqrt{2m(E + \Delta E)})| - |B_{3N}(\sqrt{2mE})| \right), \end{aligned} \quad (10.49)$$

wobei  $B_n(R)$  die Kugel mit Radius  $R$  im  $\mathbb{R}^n$  ist. Für ihr Volumen gilt

$$|B_n(R)| = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} R^n, \quad (10.50)$$

wobei  $\Gamma$  die gamma Funktion ist, d.h. die Interpolation der Fakultät:

$$\Gamma(n) = (n-1)!, \quad \Gamma(x+1) = x\Gamma(x). \quad (10.51)$$

Wir erhalten somit

$$\begin{aligned} |\Omega_{E,\Delta E}| &= V^N \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} (2m)^{\frac{3N}{2}} \left( (E + \Delta E)^{\frac{3N}{2}} - E^{\frac{3N}{2}} \right) \\ &\simeq V^N \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} (2m)^{\frac{3N}{2}} \frac{3N}{2} E^{\frac{3N}{2}-1} \Delta E. \end{aligned} \quad (10.52)$$

Wir erhalten also

$$\sigma_{\mu\text{kan}} \simeq N \ln V + \left( \frac{3}{2}N - 1 \right) \ln E + \frac{3}{2}N \ln(2m\pi) + \ln \frac{3N}{2} - \ln \Gamma\left(\frac{3}{2}N + 1\right) + \ln \Delta E. \quad (10.53)$$

Mit der Identifikation (10.44) und (9.76) folgt dann

$$\frac{1}{T} = k \left( \frac{3}{2}N - 1 \right) \frac{1}{E}, \quad \frac{p}{T} = kN \frac{1}{V}. \quad (10.54)$$

Die zweite Gleichung ist gerade die thermische Zustandsgleichung (9.1) des idealen Gases, während die erste im thermodynamischen Grenzfall  $N \rightarrow \infty$  die kalorische Zustandsgleichung (9.31) ist. Die auf diese Weise berechnete Entropie hat also offenbar die richtige Abhängigkeit von Energie und Volumen. Allerdings stimmt die Abhängigkeit von der

Teilchenzahl noch nicht. Um das zu sehen verwenden wir (10.51) und Stirlings Formel (10.10) und erhalten

$$\begin{aligned}\sigma_{\mu\text{kan}} &\simeq N \ln V + \left(\frac{3}{2}N - 1\right) \ln E + \frac{3}{2}N \ln(2m\pi) + \ln \frac{3}{2}N \\ &\quad - \frac{3}{2}N \ln \frac{3}{2}N + \frac{3}{2}N - \frac{1}{2} \ln(3\pi N) + \ln \Delta E \\ &\simeq N \ln \left(V(E/N)^{\frac{3}{2}}\right) + cN.\end{aligned}\tag{10.55}$$

wobei wir im zweiten Schritt alle Terme vernachlässigt haben, die nicht mindestens linear mit  $N$  wachsen (uns interessiert der Grenzfall  $N \rightarrow \infty$ ). Die so definierte Entropie ist allerdings nicht extensiv, d.h. wir haben die falsche Abhängigkeit von  $N$  (dieses Problem war uns schon in Abschnitt 9.5 begegnet. Wie dort können wir es beheben durch Subtraktion einer Funktion von  $N$ , nämlich  $N \ln N$ . Alternativ können wir natürlich auch  $N \ln N - N$  subtrahieren und erhalten

$$\sigma_{\mu\text{kan}} \simeq N \ln \left((V/N)(E/N)^{\frac{3}{2}}\right) + c'N,\tag{10.56}$$

was bis auf den irrelevanten Term  $c'N$  gerade (9.61) entspricht.

Auf Grund der Stirling-Formel (10.10) entspricht die Subtraktion von  $N \ln N - N$  gerade der Multiplikation von  $|\Omega_{E,\Delta E}|$  mit  $\frac{1}{N!}$ . Dieser Faktor lässt sich aus der Ununterscheidbarkeit der Moleküle motivieren: Da wir die einzelnen Moleküle nicht unterscheiden können, sind die Konfigurationen bei denen Orte und Impulse der Teilchen permutiert werden (z.B. durch Vertauschung von  $(\vec{q}_1, \vec{p}_1)$  und  $(\vec{q}_2, \vec{p}_2)$ ) als identisch zu betrachten. Somit haben wir zu viele Konfigurationen betrachtet und müssen dies korrigieren, indem wir durch die Anzahl der Permutationen dividieren.<sup>3</sup> Zu beachten ist, dass die Ununterscheidbarkeit nur bei identischen Molekülen gilt. Bei einem Gas, das aus  $N_1$  Molekülen vom Typ 1 und  $N_2$  Molekülen vom Typ 2 besteht, ist der Korrekturfaktor natürlich  $\frac{1}{N_1!N_2!}$ , so dass man für die Entropie

$$S = kN \ln \left(V(E/N)^{\frac{3}{2}}\right) - kN_1 \ln N_1 - kN_2 \ln N_2\tag{10.57}$$

erhält, wobei  $N = N_1 + N_2$  und wir den irrelevanten Term proportional zu  $N$  ignoriert haben.

**Aufgabe 10.3.** *Wir betrachten zwei Gase mit Teilchenzahlen  $N_1, N_2$  in Volumina  $V_1, V_2$ . Die beiden Gase bestehen aus unterschiedlichen Molekülen und es gelte  $\frac{E_1}{N_1} = \frac{E_2}{N_2}$ . Wir entfernen eine Trennwand zwischen den beiden Systemen, so dass sie sich Vermischen können. Berechne die Mischungsentropie, d.h. die Differenz der Gesamtentropie vor und nach der Durchmischung.*

---

<sup>3</sup>Im Rahmen der Quantentheorie kommt dieser Korrekturfaktor automatisch durch die Fermi- oder Bose-Statistik zustande.

Für quantenmechanische Systeme setzt sich das mikrokanonische Ensemble zusammen aus allen linear unabhängigen Eigenzuständen des Hamilton-Operators  $\hat{H}$  mit Eigenwerten zwischen  $E$  und  $E + \Delta E$ , wobei alle diese Zustände gleich wahrscheinlich sind. Nach den Ergebnissen des vorangehenden Abschnitts gilt also

$$\sigma_{\mu\text{kan}} = \ln \sum_{H \in \Sigma(\hat{H}); E \leq H \leq E + \Delta E} g(H), \quad (10.58)$$

wobei  $g(H)$  die Entartung des entsprechenden Eigenwerts ist.

Als Beispiel betrachten wir  $N$  nicht wechselwirkende Spins  $\frac{1}{2}$  in einem homogenen Magnetfeld  $\vec{B} = B\vec{e}_z$ . Der Hamilton-Operator ist dann

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^N \mu B \sigma_3^n, \quad (10.59)$$

wobei  $\mu$  das magnetische Moment und  $\sigma_3^n$  der Spin-Operator für den  $n$ ten Spin ist, siehe (6.57). Der Spin Operator  $\sigma_3$  hat die beiden Eigenwerte  $\pm 1$ . Die Eigenzustände von  $\hat{H}$  können also geschrieben werden als  $\phi_{s_1, \dots, s_N}$  mit  $s_i = \pm 1$  und

$$\hat{H} \phi_{s_1, \dots, s_N} = \mu B \left( \sum_{n=1}^N s_n \right) \phi_{s_1, \dots, s_N}. \quad (10.60)$$

Wir können jetzt das Intervall  $\Delta E = 2\mu B$  wählen, so dass immer genau ein Eigenwert im Intervall  $[E, E + \Delta E)$  liegt. Sei  $\nu = \frac{n_+ - n_-}{2}$ , wobei  $n_{\pm}$  die Anzahl der Spins mit Spin  $\pm 1$  sind. Für die Energie gilt dann

$$E = 2\mu B \nu \quad (10.61)$$

und die Entartung ist

$$g(\nu) = \frac{N!}{n_+! n_-!} = \frac{N!}{(\frac{N}{2} + \nu)! (\frac{N}{2} - \nu)!}. \quad (10.62)$$

Somit gilt

$$\sigma(E) = \ln \frac{N!}{(\frac{N}{2} + \frac{E}{2\mu B})! (\frac{N}{2} - \frac{E}{2\mu B})!}. \quad (10.63)$$

Wenn wir wie im vorigen Abschnitt die Stirling-Formel benutzen und um  $E = 0$  Taylorentwickeln, so erhalten wir, analog zur Rechnung in (10.15),

$$\begin{aligned} \sigma(E) &\simeq N \ln N - \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{2\mu B}\right) \ln \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{2\mu B}\right) - \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{2\mu B}\right) \ln \left(N + \frac{E}{2\mu B}\right) \\ &\simeq -\frac{E^2}{(2\mu B)^2 N} \end{aligned} \quad (10.64)$$

Für die Temperatur gilt also

$$\frac{1}{T} = -\frac{kE}{(\mu B)^2 N} = -\frac{k}{\mu B} \frac{2\nu}{N}. \quad (10.65)$$

Hierbei ist zu beachten, dass die Entwicklung um  $E = 0$  für tiefe Temperaturen  $kT \ll \mu B$  nicht sinnvoll ist, da dann fast alle Spins im Grundzustand  $s = -1$  sind, so dass die Energie näherungsweise durch  $E \simeq -\mu B N$  gegeben ist. Erhöhen wir die Energie aus diesem Grundzustand bis  $E = 0$ , d.h. in den Zustand mit  $n_+ = n_-$ , so steigt die Temperatur auf  $T = \infty$ . Wir sehen, dass Erhöhung der Temperatur einer Abnahme der Ordnung entspricht. Erhöhen wir die Energie weiter, so wird die Temperatur negativ. Man spricht von einer *Besetzungsinversion*, da mehr Spin im angeregten als im Grundzustand sind. Solche Zustände sind keine Gleichgewichtszustände, spielen aber z.B. beim Laser eine wichtige Rolle. Schließlich wollen wir noch eine Folgerung aus (10.65) erwähnen: Die Magnetisierung des Materials ist proportional zu  $\nu$ . Somit finden wir, dass die Magnetisierung proportional zu  $B$  und antiproportional zu  $T$  ist. Dies ist das *Curie-Gesetz* für den Paramagnetismus.

Dieselbe Rechnung lässt sich auch verwenden zur Diskussion der *Gummielastizität*. Dabei geht es um Materialien, die aus Makromolekülen aufgebaut sind, die aus einer Kette gleicher Bausteine bestehen. Diese Bausteine können in verschiedenen Winkeln zueinander stellen. In einem einfachen Modell lässt man nur zwei Ausrichtungen zu, parallel und anti-parallel. Wenn wir  $N$  Kettenglieder haben, so können wir unterscheiden zwischen  $n_+$  Kettenglieder, die in positiver  $x$ -Richtung zeigen, und  $n_-$  Kettenglieder, die in negativer  $x$ -Richtung zeigen. Die Gesamtlänge ist dann

$$L = \ell(n_+ - n_-) = 2\ell\nu \quad (10.66)$$

wobei  $\ell$  die Länge eines einzelnen Kettengliedes ist. Zur Vereinfachung wollen wir annehmen, dass keine der beiden Ausrichtungen energetisch bevorzugt ist. Somit ist die Entropie nur eine Funktion von  $L$  (anstatt  $V$ ), und Vergleich mit (10.61) und (10.63) liefert

$$\sigma(L) \simeq -\frac{L^2}{(2\ell)^2 N}. \quad (10.67)$$

Analog zu (9.76) gilt für die Kraft  $F$  am Ende des Gummibandes

$$\frac{-F}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial L} \right|_E. \quad (10.68)$$

Einsetzen ergibt

$$F \simeq \frac{kTL}{2\ell^2 N}. \quad (10.69)$$

Wir finden also eine Kraft proportional zu Auslenkung  $L$ , d.h. eine Federkraft. Man spricht von einer *entropischen Kraft*. Interessanterweise nimmt die Kraft mit steigender Temperatur zu. Somit ziehen sich mit einer konstanten Kraft gespannte Gummibänder bei Erhöhung der Temperatur zusammen.

### 10.3. Das kanonische Ensemble

Im mikrokanonischen Ensemble haben wir ein isoliertes System betrachtet. Im kanonischen Ensemble betrachten wir ein System 1 in thermischem Gleichgewicht mit einem

Wärmebad, d.h. einem sehr großen System 2, bei Temperatur  $T$ . Die Gesamtenergie ist also gegeben durch

$$H(Q_1, P_1, Q_2, P_2) = H_1(Q_1, P_1) + H_2(Q_2, P_2) + H_{\text{WW}}(Q_1, P_1, Q_2, P_2), \quad (10.70)$$

wobei  $Q_i$  und  $P_i$  die Menge der kanonischen Variablen für das System  $i$  sind, und  $H_{\text{WW}}$  die Wechselwirkung der beiden Systeme beschreibt. Wir nehmen an, dass wir die Kopplung der Systeme so schwach machen können, dass  $H_{\text{WW}}$  gegenüber den beiden anderen Beiträgen vernachlässigbar ist (aber trotzdem groß genug, damit Energieaustausch zum thermischen Gleichgewicht führt). Das Gesamtsystem soll sich im mikrokanonischen Ensemble mit Energie  $E$  befinden. Die Wahrscheinlichkeitsdichte für das erste System erhalten wir durch Integration über das zweite:

$$\begin{aligned} \rho_1(Q_1, P_1) &= \int \rho_{E, \Delta E}(Q_1, P_1, Q_2, P_2) dQ_2 dP_2 \\ &= \frac{1}{|\Omega_{E, \Delta E}|} \int_{E - H_1(Q_1, P_1) \leq H_2(Q_2, P_2) \leq E - H_1(Q_1, P_1) + \Delta E} dQ_2 dP_2 \\ &= \frac{|\Omega_{E - H_1(Q_1, P_1), \Delta E}^2|}{|\Omega_{E, \Delta E}|} \\ &= \frac{1}{|\Omega_{E, \Delta E}|} e^{\frac{1}{k} S_2(E - H_1(Q_1, P_1))}. \end{aligned} \quad (10.71)$$

Da das erste System viel kleiner als das zweite ist, ist  $H_1(Q_1, P_1) \ll E$ , so dass wir durch Taylor-Entwicklung

$$\rho_1(Q_1, P_1) \simeq \frac{1}{|\Omega_{E, \Delta E}|} e^{\frac{1}{k} (S_2(E) - H_1(Q_1, P_1) S_2'(E))} \quad (10.72)$$

erhalten. Da die Gesamtenergie  $E$  im wesentlichen mit der Energie des zweiten Systems übereinstimmt, ist  $S_2'(E) = \frac{1}{T}$ , mit  $T$  der Temperatur des Wärmebads. Somit gilt

$$\rho_1(Q_1, P_1) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H_1(Q_1, P_1)} \quad (10.73)$$

mit

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (10.74)$$

und der *Zustandssumme*

$$Z = \int e^{-\beta H_1(Q_1, P_1)} dQ_1 dP_1. \quad (10.75)$$

Diese Wahrscheinlichkeitsdichte nennt man das *kanonische Ensemble*. Man beachte, dass das zweite System hier nur noch durch  $\beta$  auftaucht, d.h. die mikroskopische Beschreibung des Wärmebades ist nicht nötig, um das kanonische Ensemble zu definieren.

Bevor wir zu Anwendungen des kanonischen Ensembles kommen, wollen wir den Anschluss an die Thermodynamik besprechen. Da wir hier mit den Kontrollgrößen  $T$  und  $V$  gearbeitet haben, liegt es Nahe, diesen über die freie Energie herzustellen, da dieses

thermodynamische Potenzial gerade diese beiden Größen als natürliche Variablen hat. Die korrekte Identifikation ist durch

$$F = -\beta^{-1} \ln Z \quad (10.76)$$

gegeben. Dies wollen wir begründen. Nach (9.68) sollte die Ableitung nach  $T$  das negative der Entropie liefern. Zunächst berechnen wir

$$-\partial_\beta \ln Z = -\frac{1}{Z} \partial_\beta Z = \frac{1}{Z} \int H(Q, P) e^{-\beta H(Q, P)} dQ dP = \langle E \rangle. \quad (10.77)$$

Somit gilt

$$\begin{aligned} -\partial_T F &= \frac{\beta}{T} \partial_\beta F \\ &= \frac{1}{\beta T} \ln Z - \frac{1}{T} \partial_\beta \ln Z \\ &= -\frac{1}{T} (F - \langle E \rangle). \end{aligned} \quad (10.78)$$

Vergleich mit (9.66) zeigt, dass diese Definition sinnvoll ist.

Im Gegensatz zum mikrokanonischen Ensemble kann man das kanonische Ensemble auch zur Beschreibung mikroskopischer Systeme verwenden (die allerdings an ein makroskopisches Wärmebad gekoppelt sind). Zum Beispiel könnten wir uns interessieren für die Wahrscheinlichkeitsdichte des Impulses eines einzelnen Moleküls eines Gases. Das Gas spielt dabei die Rolle des Wärmebades und wir erhalten

$$\rho(\vec{p}) = \left( \frac{\beta}{2\pi m} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\beta}{2m} |\vec{p}|^2}. \quad (10.79)$$

Für die Wahrscheinlichkeitsdichte des Betrages  $v$  der Geschwindigkeit erhalten wir dann

$$\begin{aligned} \rho(v) dv &= \left( \frac{\beta}{2\pi m} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{mv \leq |\vec{p}| \leq m(v+dv)} e^{-\frac{\beta}{2m} |\vec{p}|^2} d^3 \vec{p} \\ &= \left( \frac{\beta}{2\pi m} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi (mv)^2 e^{-\frac{\beta mv}{2}} m dv \\ &= \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 e^{-\frac{\beta mv}{2}} dv \end{aligned} \quad (10.80)$$

Dies ist gerade die *Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung*.

Als eine weitere Anwendung des kanonischen Ensembles betrachten wir ein Gas mit einer großen vertikalen Ausdehnung, so dass die Gravitationskraft nicht vernachlässigt werden kann. Für die Hamilton-Funktion eines einzelnen Teilchens gilt

$$H(\vec{x}, \vec{p}) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^3 p_i^2 + mgz. \quad (10.81)$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $n(\vec{x})$  ergibt sich durch Integration über die Impulse:

$$n(\vec{x}) = \int \rho(\vec{x}, \vec{p}) d^3p = \frac{1}{Z} \int e^{-\frac{\beta}{2m} |\vec{p}|^2 - \beta mgz} d^3p = n_0 e^{-\beta mgz}. \quad (10.82)$$

Dies ist die *barometrische Höhenformel*.

Wir wollen zu weiteren Folgerungen aus dem kanonischen Ensemble gelangen. Orte  $Q$  und Impulse  $P$  fassen wir zur Variable  $u = (Q, P)$  zusammen. Wir nehmen an, dass  $\frac{\partial H}{\partial u_i} \neq 0$  und berechnen

$$\begin{aligned} \langle u_i \frac{\partial H}{\partial u_i} \rangle &= \frac{1}{Z} \int u_i \frac{\partial H}{\partial u_i} e^{-\beta H(u)} du \\ &= \frac{-1}{\beta Z} \int u_i \frac{\partial}{\partial u_i} e^{-\beta H(u)} du \\ &= \frac{-1}{\beta Z} \left( \int \left[ u_i e^{-\beta H(u)} \right]_{u_i^{\min}}^{u_i^{\max}} d\hat{u}_i - \int e^{-\beta H(u)} du \right) \\ &= \frac{1}{\beta}. \end{aligned} \quad (10.83)$$

Hierbei bezeichnet das Integral über  $d\hat{u}_i$  das Integral über alle  $u$ 's außer  $u_i$ . Im letzten Schritt haben wir angenommen, dass der Randterm verschwindet. Man denke an einen Impuls  $p$ , bei dem man von  $-\infty$  nach  $\infty$  integriert und  $H$  den Term  $p^2$  enthält.

Obige Aussage ist im wesentlichen der *Gleichverteilungssatz*. Betrachten wir einen Impuls  $p$ . Es gilt

$$p \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p^2}{m} = 2E_p, \quad (10.84)$$

wobei  $E_p = \frac{p^2}{2m}$  den Beitrag von  $p$  zur Gesamtenergie angibt. Somit gilt

$$\langle E_p \rangle = \frac{1}{2} kT. \quad (10.85)$$

Zu beachten ist, dass dies unabhängig von der Masse ist. Für ein einzelnes freies Partikelchen setzt sich die Gesamtenergie aus 3 Impulsen zusammen. Somit erhält man

$$\langle E_1 \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (10.86)$$

Für  $N$  freie Partikelchen erhält man also gerade die kalorische Zustandsgleichung (9.31) des idealen Gases.

Ganz allgemein gilt (10.85) für alle Freiheitsgrade, die quadratisch zur Energie beitragen. Dies betrifft z.B. Koordinaten  $q$ , wenn sie über ein Potenzial  $\frac{k}{2} q^2$ , d.h. einen harmonischen Oszillator, zur Energie beitragen. Betrachten wir zum Beispiel  $N$  Atome in einem Kristallgitter. Wir haben 3 Schwerpunkts- und  $3(N-1)$  Relativkoordinaten. Für letztere gilt näherungsweise ein harmonisches Oszillatorpotenzial. Somit erwartet man

$$E \simeq \langle H \rangle = \frac{3}{2} kNT + \frac{3}{2} k(N-1)T \simeq 3kNT. \quad (10.87)$$

Dies ist das *Dulong-Petit-Gesetz* für Festkörper. Wie wir sehen werden, gibt es durch Quanteneffekte Abweichungen bei kleinen Temperaturen.<sup>4</sup> Bei höheren Temperaturen machen die Anharmonizitäten im Potenzial bemerkbar.

**Aufgabe 10.4.** Sei  $V = \frac{k}{2}q^2 + \frac{\alpha}{4}q^4$  mit  $\alpha > 0$ . Zeige, dass

$$\langle V \rangle < \frac{1}{2}kT \quad (10.88)$$

*gilt.*

In einem zwei-atomigen Molekül haben gibt es 3 Schwerpunktsimpulse, die quadratisch zur Energie beitragen. Wenn man die Molekülschwingung als harmonisch annimmt, haben wir weitere zwei Freiheitsgrade (Relativ-impuls und -coordinate), die quadratisch zur Energie beitragen. Schließlich gibt es noch zwei Rotationsfreiheitsgrade, die ebenfalls quadratisch eingehen:  $H_{\text{rot}} = \frac{L^2}{2I}$ , mit dem Drehimpuls  $L$  und dem Trägheitsmoment  $I$ . Man erwartet also für eine ideales zweiatomiges Gas  $C_V = \frac{7}{2}kN$ , mit  $N$  der Anzahl der Moleküle. Wie wir sehen werden, gilt bei kleinen Temperaturen auf Grund von Quanteneffekten aber weiterhin  $C_V = \frac{3}{2}kN$ , da die Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade “eingefroren” sind.

Für quantenmechanische Systeme ersetzt man (10.75) durch die Summe über die Eigenzustände des Hamilton-Operators  $\hat{H}$ :

$$Z = \sum_{E \in \Sigma(\hat{H})} g(E) e^{-\beta E}. \quad (10.89)$$

Hierbei bezeichnet  $g(E)$  die Entartung des Energieniveaus  $E$ , d.h. die Dimension des Eigenraums zur Energie  $E$ . Als ein Beispiel betrachten wir den quantenmechanischen harmonischen Oszillator, d.h.  $E = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ ,  $g(E) = 1$ . Wir erhalten

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} - e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2 \sinh \frac{1}{2}\beta\hbar\omega}. \quad (10.90)$$

Mit (10.77) erhalten wir also

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{1}{Z} \partial_{\beta} Z \\ &= 2 \sinh \frac{1}{2}\beta\hbar\omega \frac{1}{2 \sinh^2 \frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \frac{1}{2}\hbar\omega \cosh \frac{1}{2}\beta\hbar\omega \\ &= \frac{1}{2}\hbar\omega \coth \frac{1}{2}\beta\hbar\omega. \end{aligned} \quad (10.91)$$

Die Funktion  $\coth \frac{1}{x}$  ist in Abbildung 10.1 gezeigt. Zum Vergleich ist auch  $x$  abgebildet. Es folgt, dass für  $kT \gg \hbar\omega$

$$\langle E \rangle \simeq kT \quad (10.92)$$

gilt, wie im klassischen Fall. Für  $kT \ll \hbar\omega$  wird die Energie allerdings konstant  $\frac{1}{2}\hbar\omega$ . Anschaulich heißt das, dass die Temperatur nicht ausreicht, um Zustände oberhalb des

<sup>4</sup>Mit kleiner Temperatur ist hier gemeint, dass  $kT \ll \hbar\omega$ , mit  $\omega$  der Schwingungsfrequenz.

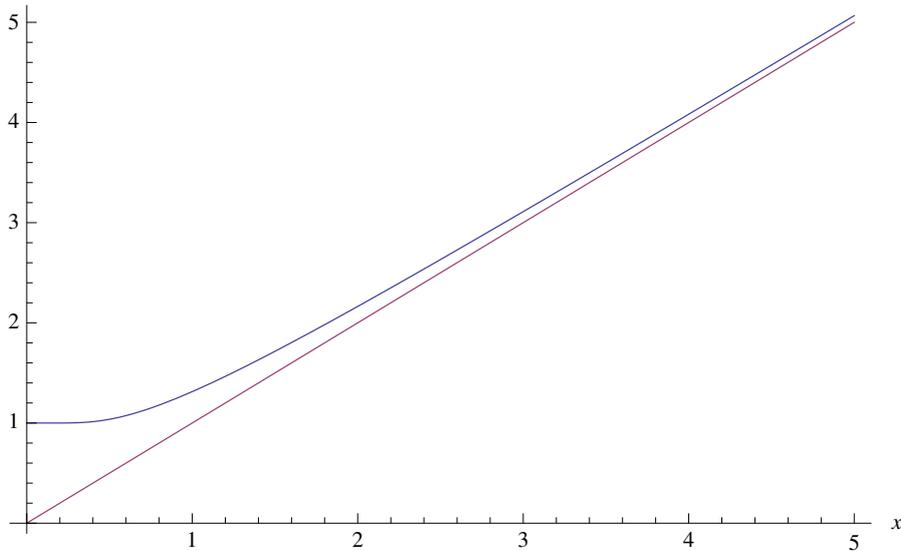


Abbildung 10.1.: Die Funktionen  $\coth \frac{1}{x}$  (blau) und  $x$  (violett).

Grundzustandes zu besetzen. Eine Konsequenz ist, dass die Wärmekapazität für kleine Temperaturen gegen null geht. Analoges gilt auf Grund der Drehimpulsquantisierung für die Rotationsfreiheitsgrade. Die Abhängigkeit der Wärmekapazität von der Temperatur macht sich bei realen Gasen bemerkbar. Bei niedrigen Dichten und Temperaturen verhalten sie sich im wesentlichen wie ein einatomiges ideales Gas mit  $C_V = \frac{3}{2}kN$ . Bei höheren Temperaturen machen sich Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade bemerkbar, so dass die Wärmekapazität ansteigt.

Abschließend wollen wir skizzieren, wie man die Planck'sche Formel (1.3) für die spektrale Energiedichte herleiten kann. Dazu betrachten wir zunächst den Erwartungswert von  $E$  im harmonischen Oszillator, wenn wir von  $\langle E \rangle$  die Nullpunktenergie abziehen:

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle - \frac{1}{2}\hbar\omega &= \frac{1}{2}\hbar\omega \left( \frac{e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} + e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} - e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}} - 1 \right) \\
 &= \frac{1}{2}\hbar\omega \frac{2e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} - e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}} \\
 &= \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}.
 \end{aligned} \tag{10.93}$$

Dies entspricht genau dem zweiten Faktor in (1.3). Dies ist kein Zufall, denn obige Rechnung ist ein wesentlicher Bestandteil der Herleitung von (1.3). Dabei betrachtet man die stehenden elektromagnetischen Wellen im Hohlraum eines Körpers und nimmt an, dass die Energie jeder Mode nur die Werte  $n\hbar\omega$  mit  $n \in \mathbb{N}_0$  annehmen kann, wobei  $\omega$  der Schwingungsfrequenz der Mode ist. Den erste Faktor in (1.3) erhält man, wenn wir die Anzahl der Moden zählen, die Frequenzen im Intervall  $[\nu, \nu + \Delta\nu]$  haben. Die Frequenz

einer Mode mit  $n_x, n_y, n_z$  Schwingungsknoten in  $x, y$  und  $z$ -Richtung durch

$$\nu = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \frac{c}{L} \quad (10.94)$$

gegeben ist.<sup>5</sup> Die Anzahl der Kombinationen  $(n_x, n_y, n_z)$ , so dass  $\nu \leq \nu(\vec{n}) \leq \nu + \Delta\nu$  ist näherungsweise durch

$$\frac{4\pi\nu^2 L^3}{c^3} \Delta\nu \quad (10.95)$$

gegeben (vergleiche auch mit der Rechnung zur Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung (10.80)). Der zusätzliche Faktor 2 in (1.3) kommt daher, dass es zwei linear unabhängige Polarisationsrichtungen der ebenen Wellen gibt.

---

<sup>5</sup>Wir nehmen an, dass der Hohlraum würfelförmig mit Kantenlänge  $L$  ist.

# Literaturverzeichnis

- [Gasiorowicz] S. Gasiorowicz, *Quantenphysik*, 9. Auflage, Oldenbourg 2005.
- [Leisi] H. J. Leisi, *Quantenphysik*, 2. Auflage, Springer Verlag 2006.
- [Nolting1] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 5/1. Quantenmechanik – Grundlagen*, 8. Auflage, Springer Verlag 2013.
- [Nolting2] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 5/2. Quantenmechanik – Methoden und Anwendungen*, 7. Auflage, Springer Verlag 2012.
- [Becker] R. Becker, *Theorie der Wärme*, 3. Auflage, Springer Verlag 1985.
- [Kittel & Krömer] Ch. Kittel & H. Krömer, *Physik der Wärme*, Oldenbourg 1993.