

Manuskript zur Theoretischen Physik IIIa

Priv. Doz. Dr. Andreas Wacker
Institut für Theoretische Physik
Technische Universität Berlin

Sommersemester 2002



Literaturverzeichnis

- F. Schwabl, *Quantenmechanik I* (Springer, Berlin, 1998).
- A. Messiah, *Quantenmechanik I+II* (de Gruyter, Berlin, 1991).
- U. Scherz, *Quantenmechanik* (Teubner, Stuttgart, 1999).
- W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik, Band 5, Quantenmechanik Teil 1+2* (Springer, Berlin, 2001a).
- O. Hittmair, *Lehrbuch der Quantentheorie* (Verlag Karl Thieme, München, 1972).
- L. Schiff, *Quantum Mechanics* (Mc Graw-Hill, 1968).
- E. Fick, *Einführung in die Grundlagen der Quantentheorie* (Akademische Verlagsgesellschaft, Mannheim, 1972).
- F. Reif, *Statistische Physik und Theorie der Wärme* (de Gruyter, Berlin, 1987).
- C. Kittel and H. Krömer, *Physik der Wärme* (Oldenbourg, 1993).
- R. Becker, *Theorie der Wärme* (Springer, Berlin, 1985).
- W. Brenig, *Statistische Theorie der Wärme* (Springer, Berlin, 1992).
- W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik, Band 6 Statistische Physik* (Springer, Berlin, 2001b).
- G. Adam and O. Hittmair, *Wärmethorie* (Vieweg, Braunschweig, 1985).
- I. N. Bronstein and K. A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik* (Verlag Harry Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, 1981), 20th ed.
- M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* (National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1966).

Teil I

Fortsetzung der Quantenmechanik

Kapitel 1

Drehimpulse in der Quantenmechanik

1.1 Bahndrehimpuls und Drehung im Ortsraum

Betrachte das Verhalten einer beliebigen Funktion $f(\mathbf{r})$ in Ortsraum (z.B. Potential, Wellenfunktion, etc.) bei einer Drehung D .

Drehung der Funktion $f(\mathbf{r}) \rightarrow \tilde{f}(\mathbf{r})$

Drehung des Ortsraumes $\mathcal{D}(\mathbf{r}) = \tilde{\mathbf{r}}$

Nun gilt: $\tilde{f}(\tilde{\mathbf{r}}) = f(\mathbf{r}) \Rightarrow \tilde{f}(\mathbf{r}) = f(\mathcal{D}^{-1}(\mathbf{r}))$

Speziell bei *Drehung um infinitesimalen Winkel* $\delta\boldsymbol{\phi}$ || Drehachse: $\mathcal{D}(\mathbf{r}) = \mathbf{r} + \delta\boldsymbol{\phi} \times \mathbf{r}$ gilt:

$$\begin{aligned}\tilde{\Psi}(\mathbf{r}) &= \Psi(\mathbf{r} - \delta\boldsymbol{\phi} \times \mathbf{r}) \approx \Psi(\mathbf{r}) - (\delta\boldsymbol{\phi} \times \mathbf{r}) \cdot \nabla \Psi(\mathbf{r}) \\ &= \Psi(\mathbf{r}) - \frac{i}{\hbar} \delta\boldsymbol{\phi} \cdot \left(\mathbf{r} \times \frac{\hbar}{i} \nabla \right) \Psi(\mathbf{r}) = \left(1 - \frac{i}{\hbar} \delta\boldsymbol{\phi} \cdot \hat{\mathbf{L}} \right) \Psi(\mathbf{r})\end{aligned}$$

mit dem *Operator des Bahndrehimpuls* $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$

Der Operator des Bahndrehimpuls erzeugt infinitesimale Rotationen im Ortsraum.

Es gelten die Kommutator-Relationen mit $\hat{\mathbf{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$:

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_j] = 0 \quad \text{und} \quad [\hat{L}_j, \hat{L}_k] = i\hbar \sum_l \epsilon_{jkl} \hat{L}_l$$

Interpretation der Kommutator-Relation: Betrachte hintereinander ausgeführte infinitesimale Drehungen um die x und y Achse:

$$\begin{aligned}\mathcal{D}_x \mathcal{D}_y &= \left(1 - \frac{i}{\hbar} \delta\phi_x \hat{L}_x \right) \left(1 - \frac{i}{\hbar} \delta\phi_y \hat{L}_y \right) \\ &= 1 - \frac{i}{\hbar} \delta\phi_x \hat{L}_x - \frac{i}{\hbar} \delta\phi_y \hat{L}_y - \frac{1}{\hbar^2} \delta\phi_x \delta\phi_y \hat{L}_x \hat{L}_y \\ &= \mathcal{D}_y \mathcal{D}_x - \frac{1}{\hbar^2} \delta\phi_x \delta\phi_y \left(\hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x \right) = \mathcal{D}_y \mathcal{D}_x - \frac{i}{\hbar} \delta\phi_x \delta\phi_y \hat{L}_z \\ &\approx \mathcal{D}_y \mathcal{D}_x \left(1 - \frac{i}{\hbar} \delta\phi_x \delta\phi_y \hat{L}_z \right)\end{aligned}$$

Der nichtverschwindende Kommutator zwischen \hat{L}_x und \hat{L}_y entspricht der Tatsache, dass die Drehungen um die x und y Achse nicht vertauschbar sind.

1.2 Verallgemeinerte Drehimpulse

Definiere allgemeine selbstadjungierte Drehoperatoren $\hat{J}_x, \hat{J}_y, \hat{J}_z$ über die Eigenschaft:

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_j] = 0 \quad \text{und} \quad [\hat{J}_j, \hat{J}_k] = i\hbar \sum_l \epsilon_{jkl} \hat{J}_l \quad (1.1)$$

Dann gibt es eine Basis des zugehörigen Hilbertraumes aus gemeinsamen Eigenzuständen von $\hat{\mathbf{J}}^2$ und \hat{J}_z . Sei $|\Psi\rangle$ ein solcher normierter Zustand. Im Folgenden sollen spezielle Eigenschaften der Eigenwerte bestimmt werden.

1. Die Eigenwerte von $\hat{\mathbf{J}}^2$ sind größer gleich 0.

Beweis: Sei $\hat{\mathbf{J}}^2|\Psi\rangle = \alpha|\Psi\rangle$. Dann gilt

$$\alpha = \langle\Psi|\hat{\mathbf{J}}^2|\Psi\rangle = \langle\Psi_x|\Psi_x\rangle + \langle\Psi_y|\Psi_y\rangle + \langle\Psi_z|\Psi_z\rangle \geq 0$$

wobei $|\Psi_i\rangle := \hat{J}_i|\Psi\rangle$ und somit $\langle\Psi_i| = \langle\Psi|\hat{J}_i$, da \hat{J}_i selbstadjungiert ist. \square

Deswegen setzen wir im Folgenden o.B.d.A.

$$\hat{\mathbf{J}}^2|\Psi\rangle = j(j+1)\hbar^2|\Psi\rangle \quad \text{und} \quad \hat{J}_z|\Psi\rangle = m\hbar|\Psi\rangle$$

wobei zunächst $j \in \mathbb{R}^+$ und $m \in \mathbb{R}$ zugelassen wird. Wir definieren die *Schiebeoperatoren* $\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$. Dabei gilt $(\hat{J}_\pm)^\dagger = \hat{J}_\mp$

2. Betrachte $|\Psi_+\rangle = \hat{J}_+|\Psi\rangle$. Es gilt

$$\begin{aligned} \langle\Psi_+|\Psi_+\rangle &= \langle\Psi|\hat{J}_-\hat{J}_+|\Psi\rangle = \langle\Psi|\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + i[\hat{J}_x, \hat{J}_y]|\Psi\rangle = \langle\Psi|\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z|\Psi\rangle \\ &= [j(j+1) - m^2 - m]\hbar^2 \end{aligned}$$

Daraus folgt

- (a) $|\Psi_+\rangle = 0 \Leftrightarrow m = j$ oder $m = -j - 1$
 (b) Für $m > j$ oder $m < -j - 1$ wäre $\langle\Psi_+|\Psi_+\rangle < 0$. Deshalb muss $-j - 1 \leq m \leq j$ gelten.
 (c) $|\Psi_+\rangle$ ist ebenfalls ein Eigenzustand von $\hat{\mathbf{J}}^2$ und \hat{J}_z mit den Eigenwerten $j(j+1)\hbar^2$ und $(m+1)\hbar$.

Beweis:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{J}}^2|\Psi_+\rangle &= \hat{\mathbf{J}}^2\hat{J}_+|\Psi\rangle = \hat{J}_+\hat{\mathbf{J}}^2|\Psi\rangle = \hat{J}_+j(j+1)\hbar^2|\Psi\rangle = j(j+1)\hbar^2|\Psi_+\rangle \\ \hat{J}_z|\Psi_+\rangle &= \hat{J}_z(\hat{J}_x + i\hat{J}_y)|\Psi\rangle = (\hat{J}_x + i\hat{J}_y)\hat{J}_z|\Psi\rangle + \left([\hat{J}_z, \hat{J}_x] + i[\hat{J}_z, \hat{J}_y]\right)|\Psi\rangle \\ &= (\hat{J}_x + i\hat{J}_y)m\hbar|\Psi\rangle + \hbar(i\hat{J}_y + \hat{J}_x)|\Psi\rangle = (m+1)\hbar|\Psi_+\rangle \quad \square \end{aligned}$$

Wir schreiben nun $|\Psi\rangle = |a, j, m\rangle$, wobei a für weitere Quantenzahlen steht, da es mehrere Zustände mit gleichem j, m geben kann. Dann setzen wir wegen (a) und (c) für $m \neq j$

$$|a, j, m+1\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{j(j+1) - m(m+1)}} \hat{J}_+ |a, j, m\rangle \quad (1.2)$$

Durch wiederholtes Anwenden von \hat{J}_+ erhält man so eine Folge von Zuständen $|a, j, m\rangle, |a, j, m+1\rangle, |a, j, m+2\rangle, \dots$. Die Folge bricht ab, wenn $m+i_+ = j$ gilt, da dann $\hat{J}_+ |a, j, m+i_+\rangle = 0$. Andernfalls steht $|a, j, m+i\rangle$ für $i > j - m$ im Widerspruch zu (b).

Damit folgt, dass $m = j - i_+$ mit $i_+ \in \mathbb{N}_0$ gilt.

3. Betrachte $|\Psi_-\rangle = \hat{J}_- |\Psi\rangle$. Es gilt entsprechend

$$\langle \Psi_- | \Psi_- \rangle = \hbar^2 [j(j+1) - m^2 + m]$$

Daraus folgt

- (a) $|\Psi_-\rangle = 0 \Leftrightarrow m = -j$ oder $m = j+1$
- (b) Für $m < -j$ oder $m > j+1$ wäre $\langle \Psi_- | \Psi_- \rangle < 0$. Deshalb muss $-j \leq m \leq j+1$ gelten
- (c) $|\Psi_-\rangle$ ist ebenfalls ein Eigenzustand von $\hat{\mathbf{J}}^2$ und \hat{J}_z mit den Eigenwerten $j(j+1)\hbar^2$ und $(m-1)\hbar$.

Wir setzen für $m \neq -j$

$$|a, j, m-1\rangle = \frac{1}{\hbar\sqrt{j(j+1) - m(m-1)}} \hat{J}_- |a, j, m\rangle \quad (1.3)$$

Durch wiederholtes Anwenden von \hat{J}_- erhält man so eine Folge von Zuständen $|a, j, m\rangle, |a, j, m-1\rangle, |a, j, m-2\rangle, \dots$. Die Folge bricht ab, wenn $m-i_- = -j$ gilt, da dann $\hat{J}_- |a, j, m-i_-\rangle = 0$. Andernfalls steht $|a, j, m-i\rangle$ für $i > -j+m$ im Widerspruch zu (b).

Damit folgt, dass $m = -j + i_-$ mit $i_- \in \mathbb{N}_0$ gilt.

Zusammenfassung aus 2 und 3:

Für jedem gemeinsamen Eigenzustand $|\Psi\rangle$ von $\hat{\mathbf{J}}^2$ und \hat{J}_z mit Eigenwerten $j(j+1)\hbar^2$ und $m\hbar$ gilt:

- Es gibt $i_+, i_- \in \mathbb{N}_0$ mit $m + i_+ = j$ und $m - i_- = -j$. $\Rightarrow 2j = i_+ + i_- \in \mathbb{N}_0$
- Durch wiederholtes Anwenden von \hat{J}_+ und \hat{J}_- kann man eine Serie von Zuständen $|a, j, m'\rangle$ mit $m' = -j, -j+1, \dots, j$ erhalten, die alle Eigenzustände von $\hat{\mathbf{J}}^2$ und \hat{J}_z sind.

Die Eigenzustände von $\hat{\mathbf{J}}^2$ können nur die Eigenwerte $j(j+1)\hbar^2$ mit $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \dots$ haben. Diese bilden *Multipletts aus $2j+1$ Zuständen* $|a, j, m\rangle$ mit $m = -j, -j+1, \dots, j$, die Eigenzustände von \hat{J}_z mit dem Eigenwert $m\hbar$ sind. Dabei gilt:

$$\hat{\mathbf{J}}^2 |a, j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |a, j, m\rangle \quad \text{und} \quad \hat{J}_z |a, j, m\rangle = m\hbar |a, j, m\rangle \quad (1.4)$$

1.3 Rotationssymmetrische Systeme

Der Hamilton-Operator \hat{H} ist rotationssymmetrisch, wenn er durch jede verallgemeinerte Rotation des allgemeinen Hilbertraumes (also insbesondere die infinitesimalen, die von \hat{J}_i erzeugt werden) in sich selbst überführt wird. Dann gilt $[\hat{H}, \hat{J}_i] = 0$ für alle $i = x, y, z$ und somit auch $[\hat{H}, \hat{\mathbf{J}}^2] = 0$. Dann folgt, dass \hat{H} , $\hat{\mathbf{J}}^2$ und \hat{J}_z ein System gemeinsamer Eigenzustände $|\Psi\rangle$ mit Eigenwerten E , $j(j+1)\hbar^2$ und $m\hbar$ hat.

Dabei gilt $\hat{H}|\Psi_{\pm}\rangle = \hat{H}\hat{J}_{\pm}|\Psi\rangle = \hat{J}_{\pm}\hat{H}|\Psi\rangle = \hat{J}_{\pm}E|\Psi\rangle = E|\Psi_{\pm}\rangle$. Durch wiederholte Ausführung folgt somit:

In rotationssymmetrischen Systemen haben alle Zustände eines Multipletts $|a, j, m\rangle$ mit $m = -j, -j+1, \dots, j$ dieselbe Energie. Daraus folgt eine $(2j+1)$ -fache Entartung.

1.4 Drehimpuls im Ortsraum

1.4.1 Der Bahndrehimpuls

Im Hilbertraum der komplexen Funktionen im \mathbb{R}^3 lautet der *Operator des Bahndrehimpulses* $\hat{L}_z = (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}})_z$ in Kugelkoordinaten r, θ, φ :

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Eigenwertgleichung

$$\hat{L}_z \Psi(r, \theta, \varphi) = m\hbar \Psi(r, \theta, \varphi) \quad \Rightarrow \quad \Psi(r, \theta, \varphi) \propto e^{im\varphi}$$

Da $\Psi(r, \theta, \varphi + 2\pi) = \Psi(r, \theta, \varphi)$ gelten muss, erhält man folglich nur $m \in \mathbb{Z}$. Demnach kommen als Eigenwerte von $\hat{\mathbf{L}}^2$ nur $l(l+1)\hbar^2$ mit $l \in \mathbb{N}_0$ in Frage, wobei man bei dem Bahndrehimpuls gewöhnlich j durch l ersetzt.

Die gemeinsamen Eigenfunktionen von $\hat{\mathbf{L}}^2$ und \hat{L}_z sind die *Kugelflächenfunktionen* $Y_l^m(\theta, \varphi)$ mit den Eigenschaften:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) &= l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \varphi) & \text{für } l = 0, 1, 2, \dots \\ \hat{L}_z Y_l^m(\theta, \varphi) &= m\hbar Y_l^m(\theta, \varphi) & \text{für } m = -l, -l+1, \dots, l \end{aligned}$$

Zum Nachschlagen:

Das Quadrat des Bahndrehimpuls-Operators lautet in Kugelkoordinaten

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

Die Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\theta, \varphi)$ erfüllen die Orthonormierung

$$\int_{-1}^1 d \cos \theta \int_0^{2\pi} d\varphi \left[Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) \right]^* Y_l^m(\theta, \varphi) = \delta_{l',l} \delta_{m',m}$$

und lauten:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

wobei $P_l^m(x)$ die Legendreschen Polynome sind, die über

$$P_l^0(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad \text{für } l = 0, 1, 2, \dots$$

$$P_l^m(x) = (1 - x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l^0(x) \quad \text{für } m = 0, 1, 2, \dots, l$$

definiert sind.¹ Insbesondere gilt:

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

$$Y_1^1(\theta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi} \quad Y_1^{-1}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}$$

Ferner ist $Y_l^m(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_l^m(\theta, \varphi)$, d.h. bei einer Spiegelung am Ursprung $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ bleiben die Kugelfunktionen bis auf den Faktor $(-1)^l$ erhalten.

1.4.2 Das Wasserstoffatom (Wiederholung Einführung II)

Der Hamiltonoperator des H-Atoms lautet

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\hat{\mathbf{r}}|} \stackrel{\text{in Orstdarstellung}}{=} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.5)$$

\hat{H} kommutiert mit allen Komponenten von $\hat{\mathbf{L}}$. Deswegen gibt es eine Basis aus Eigenfunktionen von \hat{H} , die gleichzeitig Eigenfunktionen von $\hat{\mathbf{L}}^2$ und \hat{L}_z sind. Diese lassen sich schreiben als:

$$\Psi_{n,l,m} = \frac{1}{r} u_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad \text{für } n = 1, 2, \dots \quad \text{und } l = 0, 1, \dots, n-1$$

Die Energie-Eigenwerte lauten

$$E_{n,l} = -\frac{\hbar^2}{2m_e a_B^2} \frac{1}{n^2} \approx -13.6 eV \frac{1}{n^2} \quad (1.6)$$

Hierbei ist $a_B = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / (m_e e^2) \approx 0.529 \text{ \AA}$ der *Bohrsche Radius*, der der Ausdehnung der Grundzustandswellenfunktion $\Psi_{1,0,0} = e^{-r/a_B} / \sqrt{\pi a_B^3}$ entspricht.

Die Energie-Eigenwerte hängen für den speziellen Fall des $1/r$ Potentials nicht von l ab. Dadurch ergibt sich eine $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ -fache Entartung der Zustände. (Der Spin liefert einen zusätzlichen Faktor 2.) Dagegen zeigen allgemeine zentralsymmetrische Potentiale eine l -Abhängigkeit der Energie.

¹Wie Bronstein, beachte Vorzeichen $(-1)^m$ gegenüber Abramowitz

Zum Nachschlagen:

Die Radialfunktionen erfüllen die Orthonormierung:

$$\int_0^\infty dr u_{n'l}(r) u_{n'l}(r) = \delta_{n'n}$$

und lauten

$$u_{nl}(r) = \sqrt{\frac{2}{na_B}} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \left(\frac{2r}{na_B}\right)^{l+1} L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_B}\right) \exp\left(-\frac{r}{na_B}\right)$$

mit den Laguerre-Polynomen:

$$L_k^0(x) = e^x \frac{d^k}{dx^k} (x^k e^{-x}) \quad \text{und} \quad L_k^\mu(x) = (-1)^\mu \frac{d^\mu}{dx^\mu} L_k^0(x)$$

Insbesondere gilt:

$$\begin{aligned} u_{10} &= \frac{2r}{\sqrt{a_B^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right) \\ u_{20} &= \frac{r}{\sqrt{2a_B^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_B}\right) \\ u_{21} &= \frac{r}{\sqrt{6a_B^3}} \frac{r}{2a_B} \exp\left(-\frac{r}{2a_B}\right) \end{aligned}$$

1.4.3 Zeemann-Effekt

Betrachte ein Teilchen der Ladung q und Masse m im elektromagnetischen Feld mit den Potentialen $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ und $\phi(\mathbf{r}, t)$. Ersetzt man in der klassischen Hamiltonfunktion die Orte und kanonischen Impulse durch die entsprechenden Operatoren, so erhält man den

Hamiltonoperator eines Teilchen im elektromagnetischen Feld	$\hat{H} = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A}(\hat{\mathbf{r}}, t))^2}{2m} + q\phi(\hat{\mathbf{r}}, t)$
--	---

Betrachte ein zeitlich konstantes und homogenes Magnetfeld in Coulomb-Eichung, d.h. $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$ zusammen mit zeitlich konstantem elektrischen Potential $\phi(\hat{\mathbf{r}})$

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}}^2 - \underbrace{q(\mathbf{B} \times \hat{\mathbf{r}}) \cdot \hat{\mathbf{p}}}_{q\mathbf{B} \cdot (\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}) \text{ (Eigenschaft des Spatproduktes)}} + \frac{q^2}{4} (\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 \right) + q\phi(\hat{\mathbf{r}}) \\ &= \underbrace{\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + q\phi(\hat{\mathbf{r}})}_{\hat{H}_0 \text{ ohne B-Feld}} - \underbrace{\frac{q}{2m} \hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B}}_{\equiv \text{Dipol-Wechselwirkung}} + \underbrace{\frac{q^2}{8m} (\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2}_{\text{Vernachlässigbar für kleine B}} \end{aligned}$$

Im schwachen Magnetfeld verhält sich folglich das Teilchen wie ein Dipol mit magnetischem Moment $\frac{q}{2m} \hat{\mathbf{L}}$.

Betrachte nun Elektronen mit $q = -e$ und Masse m_e . Sei nun \hat{H}_0 rotationssymmetrisch (z.B. H-Atom) und o.B.d.A. $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$. Satz von Eigenzuständen $\hat{H}_0|n, l, m\rangle = E_{nl}|n, l, m\rangle$. Dann ist die Energie im Magnetfeld für kleine B :

$$\hat{H}|n, l, m\rangle = E_{nl} + \mu_B B m |n, l, m\rangle \text{ mit dem Bohrschen Magneton } \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 5.8 \times 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{T}}$$

Die Multipletts des Drehimpulses l spalten also in $2l + 1$ Niveaus auf, Dies nennt man den *normalen Zeemann Effekt* (Beobachtung von P. Zeemann (1896): Spektrallinien spalten im Magnetfeld auf).

1.5 Der Spin des Elektrons

Experimentell beobachtet man auch geradzahlige Aufspaltungen der Energieniveaus im Magnetfeld (z.B. anomaler Zeemann Effekt, Stern-Gerlach Effekt). Dies deutet auf Multipletts mit halbzahligem j hin, die ja für allgemeine Drehimpulse möglich sind (1.4). Wie wir im vorherigen Abschnitt gesehen haben, ist dies bei dem Bahndrehimpuls im Hilbertraum der komplexen Funktionen im Ortsraum nicht möglich. Um halbzahlige Drehimpulse zu ermöglichen, muss also der Hilbertraum erweitert werden.

Goudsmith und Uhlenbeck (1925) postulierten, dass das Elektron einen intrinsischen Drehimpuls (Spin) mit $j = 1/2$ hat. (Damit lassen sich die experimentellen Spektren beschreiben.) Dies entspricht einem Multiplett zweier Zustände mit $m_j = \pm 1/2$, die wir $|+\rangle$ und $|-\rangle$ nennen. Nun definieren wir den *Spinraum* eines Elektrons als einen abstrakten Vektorraum über \mathbb{C} der als Basis die Zustände $|+\rangle$ und $|-\rangle$ hat. In dieser Basis lässt sich ein allgemeiner Zustand als zweikomponentige Spalte (*Spinor*) schreiben:

$$|a\rangle = a_+|+\rangle + a_-|-\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} a_+ \\ a_- \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

Seien $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ die Drehimpulsoperatoren im Spinraum. Dann folgt aus den Eigenschaften allgemeiner Drehimpulsoperatoren (1.2,1.3,1.4)

$$\begin{aligned} \hat{S}_z|+\rangle &= \frac{1}{2}\hbar|+\rangle & \hat{S}_z|-\rangle &= -\frac{1}{2}\hbar|-\rangle \\ \hat{S}_+|+\rangle &= 0 & \hat{S}_+|-\rangle &= \hbar|+\rangle \\ \hat{S}_-|+\rangle &= \hbar|-\rangle & \hat{S}_-|-\rangle &= 0 \end{aligned}$$

Damit werden den Operatoren in der Basis $|+\rangle$ und $|-\rangle$ folgende Matrizen zugeordnet:

$$\hat{S}_z \rightarrow \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_+ \rightarrow \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_- \rightarrow \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Da nun $\hat{S}_x = (\hat{S}_+ + \hat{S}_-)/2$ und $\hat{S}_y = (\hat{S}_+ - \hat{S}_-)/2i$ erhält man die Darstellung

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{S}_x \mathbf{e}_x + \hat{S}_y \mathbf{e}_y + \hat{S}_z \mathbf{e}_z \rightarrow \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \quad \text{mit den Paulimatrizen} \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Hierbei sind $\hat{\mathbf{S}}$ und $\boldsymbol{\sigma}$ Vektoren im dreidimensionalen reellen Ortsraum (Dreierspalten bezüglich der Basis $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$), deren Ausrichtung die Drehachse ist. Die Spalten aus Gl. (1.7) und die Paulimatrizen sind dagegen Elemente des zweidimensionalen komplexen Spinraumes.

Die Gesamtwellenfunktion des Elektrons setzt sich aus der komplexen Wellenfunktion und dem Spinor zusammen. Mathematisch ist dies ein Element des *Produktraumes*

Hilbertraum der komplexen Funktionen im $\mathbb{R}^3 \otimes$ Spinraum

Mathematischer Exkurs: Gegeben sind zwei Vektorräume \mathcal{U} und \mathcal{V} der Dimensionen d_U und d_V über demselben Körper mit den Basen $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \dots, \vec{a}_{d_U}$ und $\vec{A}_1, \vec{A}_2, \dots, \vec{A}_{d_V}$. Der Produktraum $\mathcal{W} = \mathcal{U} \otimes \mathcal{V}$ ist ein neuer Vektorraum (wieder über demselben Körper) der Dimension $d_W = d_U \cdot d_V$, der von den Basiselementen $\vec{a}_i \otimes \vec{A}_j$ aufgespannt wird. Damit lässt sich ein beliebiges Element \vec{f} von \mathcal{W} schreiben als

$$\vec{f} = \sum_{i=1}^{d_U} \sum_{j=1}^{d_V} f_{ij} \vec{a}_i \otimes \vec{A}_j = \sum_{j=1}^{d_V} \underbrace{\left(\sum_{i=1}^{d_U} f_{ij} \vec{a}_i \right)}_{=\vec{f}_j} \otimes \vec{A}_j = \sum_{j=1}^{d_V} \vec{f}_j \otimes \vec{A}_j$$

Beachte: Die meisten Zustände des Produktraumes lassen sich *nicht* in der Form $\vec{f} = \vec{b} \otimes \vec{C}$ mit $\vec{b} \in \mathcal{U}$ und $\vec{C} \in \mathcal{V}$ schreiben.

Damit lässt sich die Gesamtwellenfunktion des Elektrons schreiben als (lasse das \otimes Zeichen weg):

$$|\Psi\rangle = \Psi_+(\mathbf{r}, t)|+\rangle + \Psi_-(\mathbf{r}, t)|-\rangle \rightarrow \begin{pmatrix} \Psi_+(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_-(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}$$

Entsprechend werden im Produktraum den Operatoren nun 2×2 Matrizen zugeordnet, die gleichzeitig Operatoren im Raum der Wellenfunktionen beinhalten. So ist der Operator des Gesamtdrehimpulses $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$

$$\hat{J}_x \rightarrow \hat{L}_x \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und entsprechend für } \hat{J}_y, \hat{J}_z$$

Mit dem Spin ist ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}$ des Elektrons verbunden. Der entsprechende Operator ist $\hat{\boldsymbol{\mu}} = g_e \frac{-e}{2m_e} \hat{\mathbf{S}}$. Dabei findet man experimentell den *gyromagnetischen Faktor* des freien Elektrons $g_e = 2.0023193 \dots$. Theoretisch erhält man

- Klassischer rotierender Körper mit Massendichte \propto Ladungsdichte: $g_e = 1$
- Relativistische Quantenmechanik (Dirac-Gleichung): $g_e = 2$
- Quantenelektrodynamik (Quantisierung des elektromagnetische Feldes): $g_e = 2 + \frac{\alpha}{\pi} + \dots$ mit der *Sommerfeldschen Feinstruktur-Konstanten* $\alpha = e^2/(4\pi\epsilon_0\hbar c) \approx 1/137$

Damit lautet der Hamiltonoperator für ein Elektron (Ladung $-e$) im elektromagnetischen Feld

$$\hat{H} = \left[\frac{(\hat{\mathbf{p}} + eA(\mathbf{r}, t))^2}{2m_e} - e\varphi(\mathbf{r}, t) \right] \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + g_e \frac{e}{2m_e} \sum_{i=1}^3 \frac{\hbar}{2} \sigma_i B_i(\mathbf{r}, t). \quad (1.8)$$

Die Zeitentwicklung ist dann durch die *Pauligleichung* gegeben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Psi_+(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_-(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} = \hat{H} \begin{pmatrix} \Psi_+(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_-(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}$$

Bemerkung: Da $g_e \approx 2$ lautet der letzte Term in Gl. (1.8) $\approx \mu_B \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\sigma}$. Dies ergibt als Messwerte ein magnetisches Moment $\pm \mu_B$ des Elektrons aufgrund des Spins, da die Eigenwerte der Paulimatrizen ± 1 sind.

1.6 Spin-Bahn-Kopplung

1.6.1 System 1

Da Spin- und Bahndrehimpuls in unterschiedlichen Räumen wirken, gilt $[\hat{L}_i, \hat{S}_j] = 0$ für alle $i, j = x, y, z$. Deswegen vertauschen die Operatoren $\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{\mathbf{S}}^2$ und S_z paarweise miteinander und man kann eine Basis finden, die Eigenzustände von allen vier Operatoren sind. Anhand ihrer jeweiligen Eigenwerte werden diese Basiselemente mit $|a, l, m_l, s, m_s\rangle_1$ bezeichnet, wobei a für weitere Entartungen steht.

System 1: $|a, l, m_l, s, m_s\rangle_1$ Eigenzustände von $\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{\mathbf{S}}^2, S_z$
mit Eigenwerten $l(l+1)\hbar^2, m_l\hbar, s(s+1)\hbar^2, m_s\hbar$

Dabei ist $m_l \in \{-l, -l+1, \dots, l\}$ und $m_s \in \{-s, -s+1, \dots, s\}$. Betrachtet man ein einzelnes Elektron, so ist stets $s = 1/2$ und die Darstellung eines solchen Zustands als Spinor lautet z.B.:

$$|a, l = 2, m_l = 1, s = 1/2, m_s = 1/2\rangle_1 \sim \begin{pmatrix} Y_2^1(\theta, \varphi) \\ 0 \end{pmatrix}$$

1.6.2 System 2

Der *Gesamtdrehimpuls* ist die Summe von Spin- und Bahnanteil $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ und erfüllt natürlich wieder die üblichen Drehimpuls-Vertauschungsrelationen. Insbesondere kann man eine Basis aus Eigenzuständen von $\hat{\mathbf{J}}^2$ und \hat{J}_z konstruieren. Für das Quadrat des Gesamtdrehimpulses gilt:

$$\hat{\mathbf{J}}^2 = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{S}}^2 + 2\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

Damit ergibt sich:

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{L}_z] = 2 \sum_n [\hat{L}_n, \hat{L}_z] \hat{S}_n = 2i\hbar(-\hat{L}_y \hat{S}_x + \hat{L}_x \hat{S}_y) \quad (1.9)$$

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{S}_z] = 2 \sum_n \hat{L}_n \cdot [\hat{S}_n, \hat{S}_z] = 2i\hbar(\hat{L}_y \hat{S}_x - \hat{L}_x \hat{S}_y) \quad (1.10)$$

Demnach gibt es kein gemeinsames System aus Eigenzuständen von $\hat{\mathbf{J}}^2$ und \hat{L}_z oder von $\hat{\mathbf{J}}^2$ und \hat{S}_z , d.h. die Zustände des Systems 1 können nicht so gewählt werden, dass sie auch Eigenzustände von $\hat{\mathbf{J}}^2$ sind. Dagegen gilt:

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{L}}^2] = 2 \sum_n [\hat{L}_n, \hat{\mathbf{L}}^2] \hat{S}_n = 0 \quad [\hat{J}_z, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0 \quad (1.11)$$

$$[\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2] = 2 \sum_n \hat{L}_n [\hat{S}_n, \hat{\mathbf{S}}^2] = 0 \quad [\hat{J}_z, \hat{\mathbf{S}}^2] = 0 \quad (1.12)$$

Zusammen mit $[\hat{J}_z, \hat{\mathbf{J}}^2] = 0$ folgt, dass es ein gemeinsames System von Eigenzuständen von $\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z, \hat{\mathbf{L}}^2$ und $\hat{\mathbf{S}}^2$ gibt.

System 2: $|a, j, m_j, l, s\rangle_2$ Eigenzustände von $\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2$
mit Eigenwerten $j(j+1)\hbar^2, m_j\hbar, l(l+1)\hbar^2, s(s+1)\hbar^2$

System 1 und System 2 spannen denselben Hilbertraum auf. Deswegen kann man die einen Zustände durch die anderen ausdrücken. Der Basiswechsel zwischen beiden Basen

$$|j, m_j, l, s\rangle_2 = \sum_{m_l=-l}^l \sum_{m_s=-s}^s a(j, m_j, m_l, m_s, l, s) |l, m_l, s, m_s\rangle_1$$

wird durch die *Clebsch-Gordan Koeffizienten* $a(j, m_j, m_l, m_s, l, s)$ vermittelt. Insbesondere ist $a(j, m_j, m_l, m_s, l, s) = 0$ wenn $m_j \neq m_l + m_s$ da $\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$. Zum Beispiel ist

$$\begin{aligned} \left| j = \frac{1}{2}, m_j = \frac{1}{2}, l = 1, s = \frac{1}{2} \right\rangle_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left| l = 1, m_l = 0, s = \frac{1}{2}, m_s = \frac{1}{2} \right\rangle_1 \\ &+ \sqrt{\frac{2}{3}} \left| l = 1, m_l = 1, s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2} \right\rangle_1 \\ &\sim \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} Y_1^0(\theta, \varphi) \\ 0 \end{pmatrix} + \sqrt{\frac{2}{3}} \begin{pmatrix} 0 \\ Y_1^1(\theta, \varphi) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Für das Wasserstoff-Atom ohne Magnetfeld ist $\phi(\mathbf{r})$ in Gl. (1.8) gerade das Coulomb-Potential des Kernes und die Spin-Abhängigkeit fällt weg. Der Hamilton-Operator ist dann diagonal im Spinraum und der Ortsanteil ist durch Gl. (1.5) gegeben. Die Energieeigenwerte (1.6) hängen somit nur von n ab und man kann gleichermaßen System 1 und System 2 zur Klassifizierung der Zustände verwenden.

1.6.3 Feinstruktur des Wasserstoffatoms

Sowohl der Spin als auch der Bahndrehimpuls sind mit einem magnetischen Moment verbunden. Die Wechselwirkungen beider Momente miteinander liefert die *Spin-Bahn-Wechselwirkung* einen zusätzlichen Term im Hamiltonoperator (1.8).

$$\hat{H}_{\text{SB}} = \Gamma(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} \Gamma(\mathbf{r}) \left(\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2 \right) \quad (1.13)$$

Eine relativistische Betrachtung (siehe z.B. Hittmair, Kap VI,5) liefert für ein Zentralpotential:

$$\Gamma(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r}$$

Nun gilt mit den Gln. (1.9,1.10)

$$[\hat{H}_{\text{SB}}, \hat{L}_z] = i\Gamma(\mathbf{r})\hbar(-\hat{L}_y\hat{S}_x + \hat{L}_x\hat{S}_y) \quad \text{und} \quad [\hat{H}_{\text{SB}}, \hat{S}_z] = i\Gamma(\mathbf{r})\hbar(\hat{L}_y\hat{S}_x - \hat{L}_x\hat{S}_y)$$

Demnach gibt es keinen gemeinsamen Satz aus Eigenzuständen von \hat{H}_{SB} und \hat{L}_z oder \hat{S}_z . Somit sind m_l und m_s keine guten Quantenzahlen zur Beschreibung der Energieniveaus des Wasserstoff-Atoms unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung und System 1 ist kein geeignetes Basissystem. Dagegen gilt mit den Gln. (1.11,1.12):

$$[\hat{H}_{\text{SB}}, \hat{\mathbf{J}}^2] = 0, [\hat{H}_{\text{SB}}, \hat{J}_z] = 0, [\hat{H}_{\text{SB}}, \hat{\mathbf{L}}^2] = 0, [\hat{H}_{\text{SB}}, \hat{\mathbf{S}}^2] = 0$$

Demnach gibt es ein gemeinsames System aus Eigenzuständen von \hat{H}_{SB} , $\hat{\mathbf{J}}^2$, \hat{J}_z , $\hat{\mathbf{L}}^2$ und $\hat{\mathbf{S}}^2$. Somit ist System 2 mit den Quantenzahlen j , m_j , l und s zur Beschreibung der Energieniveaus des Wasserstoff-Atoms unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung geeignet.

Wie verändern sich nun die einzelnen Energieniveaus durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung?

- Grundzustand $n = 1$; $l = 0$; $s = 1/2$: Dies erlaubt nur $j = 1/2$. Deswegen verschwindet der Spin-Bahn-Term wegen $j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) = 0$ in Gl. (1.13) \rightarrow Keine Änderung.
- Angeregter Zustand $n = 2$; $l = 0, 1$; $s = 1/2$. Mögliche Zustände in System 2:
 - $|j = \frac{1}{2}, m_j = \pm\frac{1}{2}, l = 0, s = \frac{1}{2}\rangle_2$: Dann ist $j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) = 0$
 \rightarrow Keine Energie-Änderung
 - $|j = \frac{1}{2}, m_j = \pm\frac{1}{2}, l = 1, s = \frac{1}{2}\rangle_2$: Dann ist $j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) = -2$
 \rightarrow Absenkung der Energie
 - $|j = \frac{3}{2}, m_j = \pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, l = 1, s = \frac{1}{2}\rangle_2$: Dann ist $j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) = 1$
 \rightarrow Erhöhung der Energie

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung hebt die Entartung teilweise auf.

Zusätzlich müssen weitere relativistische Terme berücksichtigt werden. Ergebnis (siehe z.B. Messiah, Kap. 20.4):

$$E_{nj} = E_n \left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right]$$

Damit hängen die Energie-Niveaus nur von j , nicht aber von l ab. (Aufhebung der Entartung des $j = 1/2$ Zustandes bzgl. $l = 0, 1$ durch Strahlungskorrekturen, Lamb-Shift.) Beachte, dass die Aufspaltung um einen Faktor α^2 (d.h. 4 Größenordnungen) kleiner ist als die Abstände der Niveaus aus Gl. (1.6) \rightarrow *Feinstruktur*.

Kapitel 2

Störungstheorie

Bisher wurden vorwiegend exakt lösbare Systeme untersucht wie der harmonische Oszillator oder das Wasserstoff-Atom ohne Spin-Bahn Effekte. Dagegen sind fast alle realen Probleme nicht exakt lösbar

Häufig ist es dann sinnvoll den Hamiltonoperator in einen exakt lösbaren (in der Regel zeitunabhängigen) Teil \hat{H}_0 und eine (möglichst kleine) Störung $\hat{V}(t)$, die auch zeitabhängig sein kann, aufzuteilen:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}(t) \quad (2.1)$$

Dabei ist λ ein reeller Parameter der es erlaubt, die Störung langsam einzuschalten. Im Endergebnis muss man dann $\lambda = 1$ setzen. Die Eigenzustände $|a^0\rangle$ von \hat{H}_0 erfüllen

$$\hat{H}_0 |a^0\rangle = E_a^0 |a^0\rangle \quad (2.2)$$

und bilden ein vollständiges Orthonormalsystem des Hilbertraumes.

2.1 Stationäre Störungstheorie

Sei nun \hat{V} zeitunabhängig. Gesucht sind die exakten Eigenzustände $|a\rangle$ und Energieeigenwerte E_a von H . Man entwickelt hierzu diese nach Potenzen in λ

$$E_a = E_a^0 + \lambda E_a^1 + \lambda^2 E_a^2 + \dots \quad |a\rangle = |a^0\rangle + \lambda |a^1\rangle + \lambda^2 |a^2\rangle + \dots$$

was man als *Rayleigh-Schrödinger Störungsreihe* bezeichnet. (Bemerkung: Häufig konvergiert die Reihe nicht¹, dennoch liefern die niedrigen Ordnungen in λ oft gute Näherungen) Es soll gelten: $(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V})|a\rangle = E_a |a\rangle$, also

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \right) (|a^0\rangle + \lambda |a^1\rangle + \lambda^2 |a^2\rangle + \dots) = (E_a^0 + \lambda E_a^1 + \lambda^2 E_a^2 + \dots) (|a^0\rangle + \lambda |a^1\rangle + \lambda^2 |a^2\rangle + \dots)$$

Sortiert man nach den Ordnungen in λ^i , so erhält man in

$$\begin{aligned} \mathcal{O}(\lambda^0) \quad & \hat{H}_0 |a^0\rangle = E_a^0 |a^0\rangle \\ \mathcal{O}(\lambda) \quad & \hat{H}_0 |a^1\rangle + \hat{V} |a^0\rangle = E_a^0 |a^1\rangle + E_a^1 |a^0\rangle \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$\mathcal{O}(\lambda^2) \quad \hat{H}_0 |a^2\rangle + \hat{V} |a^1\rangle = E_a^0 |a^2\rangle + E_a^1 |a^1\rangle + E_a^2 |a^0\rangle \quad (2.4)$$

¹z.B. für den eindimensionalen harmonischen Oszillator \hat{H}_0 und $\hat{V}(x) = \alpha x^4$ mit $\alpha > 0$

Multipliziert man Gl. (2.3) mit $\langle b^0|$ so erhält man:

$$\langle b^0|\hat{V}|a^0\rangle = (E_a^0 - E_b^0)\langle b^0|a^1\rangle + E_a^1\delta_{a,b} \quad (2.5)$$

2.1.1 Nichtentarteter Fall

Ist E_a^0 ein nichtentartetes Energieniveau, dann ist $E_a^0 \neq E_b^0$ für $a \neq b$. Damit folgt aus Gl. (2.5) für $b = a$: $E_a^1 = \langle a^0|\hat{V}|a^0\rangle$ und für $b \neq a$: $\langle b^0|\hat{V}|a^0\rangle = (E_a^0 - E_b^0)\langle b^0|a^1\rangle$. Da die ungestörten Zustände $|b^0\rangle$ ein vollständiges System bilden, folgt:

$$|a^1\rangle = \sum_{b \text{ mit } b \neq a} \frac{\langle b^0|\hat{V}|a^0\rangle}{(E_a^0 - E_b^0)}|b^0\rangle \quad (2.6)$$

(Es ergibt sich $\langle a^0|a^1\rangle = 0$ wenn man i) die Normierung $\langle a|a\rangle = 1$ fordert und (ii) die Phase von $|a\rangle$ so wählt, dass $\langle a^0|a\rangle \in \mathbb{R}$ gilt.) Damit erhält man

In der ersten Ordnung der Störungstheorie gilt für einen nichtentarteten Zustand $|a^0\rangle$

- Das Energieniveau verschiebt sich um dem Erwartungswert $\langle a^0|\hat{V}|a^0\rangle$ des ungestörten Zustands mit dem Störpotential.
- Der Zustand erhält Beimischungen anderer ungestörter Zustände $|b^0\rangle$, wobei die Beimischung stärker ist, wenn $E_a^0 \approx E_b^0$.

Multipliziere nun Gl. (2.4) mit $\langle a^0|$ so erhält man:

$$\underbrace{\langle a^0|\hat{H}_0|a^2\rangle}_{=E_a^0\langle a^0|a^2\rangle} + \langle a^0|\hat{V}|a^1\rangle = E_a^0\langle a^0|a^2\rangle + E_a^1 \underbrace{\langle a^0|a^1\rangle}_{=0 \text{ wegen Gl. (2.6)}} + E_a^2$$

und somit wird mit Gl. (2.6):

$$E_a^2 = \sum_{b \neq a} \frac{|\langle a^0|\hat{V}|b^0\rangle|^2}{E_a^0 - E_b^0}$$

Daraus folgt:

- Der Grundzustand schiebt nach unten
- Stark koppelnde ($\langle a^0|\hat{V}|b^0\rangle$ groß) und dicht nebeneinander liegende ($|E_b^0 - E_a^0|$ klein) Zustände stoßen sich gegenseitig ab.

2.1.2 Entarteter Fall

Die Zustände $|i, a^0\rangle$ mit $i = 1, 2, \dots, N$ haben dieselbe Energie E_a^0 im ungestörten System. Ersetzt man in Gl. (2.3) $|a^0\rangle$ durch $|i, a^0\rangle$ und multipliziert mit $\langle j, a^0|$ so erhält man:

$$V_{ji} \equiv \langle j, a^0|\hat{V}|i, a^0\rangle = E_{i,a}^1\delta_{j,i} \quad (2.7)$$

Dies führt direkt zum Widerspruch falls V_{ji} nicht diagonal ist. Da V_{ji} hermitesch ist, gibt es einen Satz von N orthonormierten Eigenspalten $c_i^{(n)}$ mit $n = 1, 2, \dots, N$, die $\sum_i V_{ji} c_i^{(n)} = E^{(n)} c_j^{(n)}$ erfüllen. Wähle nun die neuen Eigenzustände

$$|\tilde{n}, a^0\rangle = \sum_i c_i^{(n)} |i, a^0\rangle$$

von \hat{H}_0 , die den gleichen Unterraum wie die Zustände $|i, a^0\rangle$ aufspannen. In dieser Basis ist nun

$$\langle \tilde{m}, a^0 | \hat{V} | \tilde{n}, a^0 \rangle = \sum_{i,j} c_j^{(m)*} V_{ji} c_i^{(n)} = \sum_j c_j^{(m)*} E^{(n)} c_j^{(n)} = E^{(n)} \delta_{m,n}$$

und Gl. (2.7) ist erfüllbar, wobei die Energieänderungen in erster Ordnung der Störungstheorie gerade die Eigenwerte der Störmatrix V_{ji} sind.

2.1.3 Beispiel: Der Starkeffekt

Betrachte ein Wasserstoff-Atom im elektrischen Feld $\mathcal{E} = \mathcal{E} \mathbf{e}_z$. Aus dem elektrischen Potential $\phi(\mathbf{r}) = -\mathcal{E}z$ folgt der Störoperator $\hat{V} = e\mathcal{E}z$, da das Elektron die Ladung $-e$ hat. Die ungestörten Zustände sind die Zustände $|n, l, m\rangle$ aus Abschnitt 1.4.2.

Grundzustand

Der Grundzustand $n = 1$ ist nicht entartet (Spin nicht berücksichtigt, da keine Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld). Die erste Ordnung der Störungstheorie ergibt

$$E_{n=1}^1 = \langle 1, 0, 0 | \hat{V} | 1, 0, 0 \rangle = \int d^3r \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right) e\mathcal{E}z \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right) = 0,$$

da für $\pm z$ gerade das Vorzeichen wechselt. Die zweite Ordnung ergibt eine Absenkung der Energie des Grundzustandes.

Angeregter Zustand

Der angeregte Zustand $n = 2$ ist vierfach entartet. Die entsprechenden Zustände sind $|1\rangle = |2, 0, 0\rangle$, $|2\rangle = |2, 1, 0\rangle$, $|3\rangle = |2, 1, -1\rangle$ und $|4\rangle = |2, 1, 1\rangle$. Nun wird die Matrix $\langle i | \hat{V} | j \rangle$ bestimmt. Aufgrund von Symmetrien verschwinden dabei die meisten Matrixelemente.

- $\langle n', l', m' | z | n, l, m \rangle = 0$ für $m \neq m'$

Beweis: Es gilt $[\hat{L}_z, z] = [(x\hat{p}_y - y\hat{p}_x), z] = 0$. Deswegen folgt:

$$0 = \langle n', l', m' | [\hat{L}_z, z] | n, l, m \rangle = \hbar(m' - m) \langle n', l', m' | z | n, l, m \rangle$$

Für $m \neq m'$ kann man durch $\hbar(m' - m)$ dividieren und erhält die Behauptung. \square

- $\langle n', l, m | z | n, l, m \rangle = 0$

Beweis:

$$\langle n', l, m | z | n, l, m \rangle = \int d^3r \frac{1}{r} u_{n'l}(r) z \frac{1}{r} u_{nl}(r) |Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$$

Bei Spiegelung am Ursprung $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ ist r unverändert $z \rightarrow -z$ und die Kugelflächenfunktionen erhalten den Faktor $(-1)^l$. Also ändert sich das Vorzeichen des Integranden und das Integral verschwindet. \square

- Es gilt:

$$\begin{aligned} \langle 2, 0, 0 | z | 2, 1, 0 \rangle &= \int dr d\varphi d\cos\theta r^2 \frac{1}{r} u_{20}(r) [Y_0^0(\theta, \varphi)]^* r \cos\theta \frac{1}{r} u_{21}(r) Y_1^0(\theta, \varphi) \\ &= \int dr d\varphi d\cos\theta \frac{\sqrt{3}}{4\pi} (\cos\theta)^2 \frac{r^4}{4\sqrt{3}a_B^4} \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right) = -3a_B \end{aligned}$$

Damit erhält man die Matrix

$$V_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & -3e\mathcal{E}a_B & 0 & 0 \\ -3e\mathcal{E}a_B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Die Eigenwerte erhält man aus der *Säkulargleichung*: $0 = \det(V_{ij} - E\delta_{i,j}) = E^2[E^2 - 9(e\mathcal{E}a_B)^2]$ und man erhält die Eigenwerte $E^{(n)}$ und zugehörigen Zustände:

$$\begin{aligned} E_1 &= -3e\mathcal{E}a_B & \rightarrow |\tilde{1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle + |2\rangle) \\ E_2 &= +3e\mathcal{E}a_B & \rightarrow |\tilde{1}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle - |2\rangle) \\ E_{3/4} &= 0 & \rightarrow |\tilde{3}\rangle &= |3\rangle, \quad |\tilde{4}\rangle = |4\rangle \end{aligned}$$

Interpretation: $u_{21}Y_1^0$ ist für $z > 0$ positiv und für $z < 0$ negativ. $u_{20}Y_0^0$ ist für $r > 2a_B$ negativ. Deswegen ist die negative Ladung des Elektrons im Zustand $|\tilde{1}\rangle$ durch konstruktive Überlagerung der Wellenfunktionen zu negativen z hin verschoben. Dies erniedrigt die Energie für positives \mathcal{E} .

2.2 Zeitabhängige Störungstheorie

Betrachte nun ein System, das durch Gl. (2.1) beschrieben wird. Nun untersuchen wir das Verhalten eines Zustandes, der zum Zeitpunkt $t = 0$ im Zustand $|a^0\rangle$ präpariert ist. Aufgrund der Störung $\hat{V}(t)$ ist $|a^0\rangle$ kein Eigenzustand von \hat{H} , sondern zeigt für $t > 0$ eine komplizierte Zeitabhängigkeit $|\Psi_a(t)\rangle$ die durch

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_a(t)\rangle = \left(\hat{H}_0 + \hat{V}(t) \right) |\Psi_a(t)\rangle \quad \text{mit} \quad |\Psi_a(t=0)\rangle = |a^0\rangle \quad (2.8)$$

gegeben wird. Da die $|b^0\rangle$ ein vollständiges System bilden, kann man schreiben:

$$|\Psi_a(t)\rangle = \sum_b \Psi_{ab}(t) |b^0\rangle \quad (2.9)$$

Dabei gibt $|\Psi_{ab}(t)|^2$ die Wahrscheinlichkeit an, das System zum Zeitpunkt t im Zustand $|b^0\rangle$ zu finden. Ziel ist im Folgenden die Bestimmung dieser Übergangs-Wahrscheinlichkeiten.

2.2.1 Wechselwirkungsbild

Definition: Für einen zeitunabhängigen hermiteschen Operator \hat{O} mit den Eigenzuständen $|n\rangle$ und Eigenwerten o_n und eine analytische Funktion $F(z)$ definieren wir die *Funktion des Operators* $F(\hat{O})$ als:

$$F(\hat{O}) = \sum_n |n\rangle F(o_n) \langle n|$$

[Eine weitgehend äquivalente Definition ist $F(\hat{O}) = \sum_m \frac{1}{m!} \hat{O}^m d^m F(z) / dz^m$.] Offensichtlich gilt $[\hat{O}, F(\hat{O})] = 0$.

Für $\hat{H} = \hat{H}_0$ ist die Zeitabhängigkeit eines beliebigen Zustandes $|\Psi_0(t)\rangle$ gegeben durch:

$$\begin{aligned} |\Psi_0(t)\rangle &= \sum_b \Psi_b(0) \exp\left(-i \frac{E_b^0 t}{\hbar}\right) |b^0\rangle = \sum_c |c^0\rangle \exp\left(-i \frac{E_c^0 t}{\hbar}\right) \langle c^0 | \sum_b \Psi_b(0) |b^0\rangle \\ &= \exp\left(-i \frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) |\Psi_0(t=0)\rangle \end{aligned}$$

Zur Behandlung der Störung $\hat{V}(t)$ wollen wir die Dynamik mit \hat{H}_0 exakt behandeln. Deswegen machen wir den Ansatz:

$$|\Psi(t)\rangle = \exp\left(-i \frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) |\Psi^W(t)\rangle$$

Dann folgt aus Gl. (2.8):

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi^W(t)\rangle &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \exp\left(i \frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) |\Psi(t)\rangle = \exp\left(i \frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \left[-\hat{H}_0 |\Psi(t)\rangle + (\hat{H}_0 + \hat{V}(t)) |\Psi(t)\rangle \right] \\ &= \hat{V}^W(t) |\Psi^W(t)\rangle \end{aligned} \quad (2.10)$$

mit dem Operator im Wechselwirkungsbild $\hat{V}^W(t) = \exp\left(i \frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) \hat{V}(t) \exp\left(-i \frac{\hat{H}_0 t}{\hbar}\right)$ (2.11)

Im *Wechselwirkungsbild*² (Index W) haben die Zustände und Operatoren eine modifizierte Zeitabhängigkeit. Dafür taucht \hat{H}_0 nicht mehr in der Bewegungsgleichung der Zustände auf.

²auch als Dirac-Bild bezeichnet

2.2.2 Fermi's goldene Regel

Im Wechselwirkungsbild kann man Gl. (2.8) formal durch

$$|\Psi_a^W(t)\rangle = |\Psi_a^W(0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}^W(t') |\Psi_a^W(t')\rangle$$

lösen. Nun entwickeln wir in $\mathcal{O}(\hat{V})$ und erhalten:

$$|\Psi_a^W(t)\rangle = |\Psi_a^W(0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}^W(t') |\Psi_a^W(0)\rangle + \mathcal{O}(\hat{V}^2)$$

Nun ist $|\Psi_a^W(0)\rangle = |a^0\rangle$ aufgrund der gegebenen Anfangsbedingung. Damit wird bei Vernachlässigung von $\mathcal{O}(\hat{V}^2)$:

$$\langle b^0 | \Psi_a^W(t) \rangle = \delta_{a,b} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle b^0 | \hat{V}^W(t') | a^0 \rangle = \delta_{a,b} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \exp\left(i \frac{E_b^0 - E_a^0}{\hbar} t'\right) \langle b^0 | \hat{V}(t') | a^0 \rangle$$

Die *Übergangs-Wahrscheinlichkeit* ist durch

$$P_{a \rightarrow b}(t) = |\langle b^0 | \Psi_a(t) \rangle|^2 = \left| \langle b^0 | e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} |\Psi_a^W(t)\rangle \right|^2 = \left| e^{-i\hat{E}_b^0 t/\hbar} \langle b^0 | \Psi_a^W(t) \rangle \right|^2 = |\langle b^0 | \Psi_a^W(t) \rangle|^2$$

gegeben. Betrachte nun ein Störung der Form

$$\hat{V}(t) = \hat{F} e^{-i\omega t}$$

Dann gilt für $a \neq b$:

$$P_{a \rightarrow b}(t) = \frac{1}{\hbar^2} |\langle b^0 | \hat{F} | a^0 \rangle|^2 D_t \left(\frac{E_b^0 - E_a^0}{\hbar} - \omega \right)$$

mit

$$D_t(\Delta\omega) = \left| \int_0^t dt' e^{i\Delta\omega t'} \right|^2 = \left| \frac{e^{i\Delta\omega t} - 1}{i\Delta\omega} \right|^2 = \left| e^{i\frac{\Delta\omega}{2}t} \frac{e^{i\frac{\Delta\omega}{2}t} - e^{-i\frac{\Delta\omega}{2}t}}{i\Delta\omega} \right|^2 = \frac{4 \sin^2\left(\frac{\Delta\omega}{2}t\right)}{\Delta\omega^2}$$

Nun nimmt $D_t(t)$ nur im Intervall $-2\pi/t < \Delta\omega < 2\pi/t$ große Werte an, wobei das Maximum $D_t(0) = t^2$ stark anwächst. Ferner gilt $\int dx D_t(x) = 2\pi t$. Deswegen definieren wir die Funktion

$$\delta_t(\Delta E) = \frac{1}{2\pi\hbar t} D_t \left(\frac{\Delta E}{\hbar} \right)$$

die für $t \rightarrow \infty$ in die δ -Funktion übergeht.

Wir betrachten nun zwei relevante Fälle:

Ein zeitlich konstantes Störpotential \hat{V} :

Indem wir $\omega = 0$ setzen erhalten wir die

Mittlere *Übergangsrate* von Zustand a nach Zustand b bei einem zeitlich konstanten Störpotential

$$\Gamma_{a \rightarrow b}(t) = \frac{P_{a \rightarrow b}(t)}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b^0 | \hat{V} | a^0 \rangle|^2 \delta_t(E_b^0 - E_a^0) \quad \text{Fermi's goldene Regel} \quad (2.12)$$

Ein periodisches Störpotential \hat{V} mit Frequenz ω :

Da $\hat{V}(t)$ hermitesch sein muss, setzen wir

$$\hat{V}(t) = \hat{F}e^{-i\omega t} + \hat{F}^\dagger e^{i\omega t}$$

Indem wir beide Terme separat betrachten, erhalten wir die

Mittlere Übergangsrate von Zustand a nach Zustand b bei einem periodischen Störpotential mit Frequenz ω :

$$\Gamma_{a \rightarrow b}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b^0 | \hat{F} | a^0 \rangle|^2 \delta_t(E_b^0 - E_a^0 - \hbar\omega) + \frac{2\pi}{\hbar} |\langle b^0 | \hat{F}^\dagger | a^0 \rangle|^2 \delta_t(E_b^0 - E_a^0 + \hbar\omega). \quad (2.13)$$

Die beiden Terme beschreiben die *Absorption* und die *Emission* eines *Quantes der Energie $\hbar\omega$* aus dem Wechselfeld.

In beiden Fällen kann man $\delta_t(E_b^0 - E_a^0 - \hbar\omega)$ durch die δ -Funktion ersetzen, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

- Es wird über ein Kontinuum von Endzuständen $|b^0\rangle$ oder Frequenzen ω integriert.
- Die Beobachtungszeit t ist so lange, dass das Matrixelement $|\langle b^0 | \hat{V} | a^0 \rangle|$ bzw. $|\langle b^0 | \hat{F}_\omega | a^0 \rangle|$ im Bereich der zulässigen Endzustände b (oder Frequenzen ω) $|E_b^0 - E_a^0 \pm \hbar\omega| \lesssim 2\pi\hbar/t$ näherungsweise konstant ist.

2.2.3 β -Zerfall des Neutrons

Die Elementarteilchen sind keine Eigenzustände der schwachen Wechselwirkung, die Übergänge zwischen verschiedenen Kombinationen der Teilchen bewirkt. Für den β -Zerfall des Neutrons spielen folgende (Viel-)Teilchen-Zustände eine Rolle:

- Ein Neutron (in Ruhe):
Zustand $|a^0\rangle$ mit Energie $E_a^0 = m_n c^2$
- Ein Proton (fast in Ruhe) + freies Elektron mit Wellenvektor \mathbf{k}_e + freies Antineutrino mit Wellenvektor \mathbf{k}_ν :
Zustand $|b^0\rangle = |\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_\nu\rangle$ mit Energie $E_b^0 = m_p c^2 + \sqrt{m_e^2 c^4 + \mathbf{p}_e^2 c^2} + \hbar c |\mathbf{k}_\nu|$ (Annahme: Masse des Neutrinos ist Null oder vernachlässigbar)

Ferner nehmen wir an, dass das Matrixelement $|\langle \mathbf{k}_e, \mathbf{k}_\nu | \hat{V}_{\text{schwach. WW}} | a^0 \rangle|^2 = g^2$ konstant ist. (Dies entspricht einer punktförmigen Wechselwirkung, wie sie von Enrico Fermi 1934 angenommen wurde). Betrachte nun die Übergangsrate in ein Intervall $d^3 k_e$ um den Impuls $\mathbf{p}_e = \hbar \mathbf{k}_e$ des Elektrons:

$$\begin{aligned} \Gamma_{a \rightarrow \mathbf{k}_e} &= \int \underbrace{d^3 k_\nu}_{4\pi k_\nu^2 dk_\nu} \frac{2\pi}{\hbar} g^2 \underbrace{\delta(m_p c^2 + \sqrt{m_e^2 c^4 + \mathbf{p}_e^2 c^2} + \hbar c |\mathbf{k}_\nu| - m_n c^2)}_{=\delta(k_\nu - [(m_n - m_p)c^2 - \sqrt{m_e^2 c^4 + \mathbf{p}_e^2 c^2}]/\hbar c)} d^3 k_e \\ &= \frac{8\pi^2 g^2}{\hbar^4 c^3} \left[(m_n - m_p)c^2 - \sqrt{m_e^2 c^4 + \mathbf{p}_e^2 c^2} \right]^2 d^3 k_e \end{aligned}$$

Dies ergibt eine charakteristische Impulsabhängigkeit.

2.2.4 Strahlungsübergänge

Betrachte ein Wasserstoff-Atom mit dem Hamilton-Operator \hat{H}_0 (1.5) und den Eigenzuständen $|a^0\rangle = |n, l, m\rangle$. Eine elektromagnetische Welle fester Frequenz ω lässt sich in Coulomb-Eichung durch die elektromagnetischen Potentiale

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\omega} \mathbf{E}_0(\omega) \cos(\mathbf{k}(\omega) \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad \text{und} \quad \varphi(\mathbf{r}, t) = 0$$

beschreiben. Mit Gl. (1.8) erhalten wir den Hamilton-Operator

$$\begin{aligned} \hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e}{m_e \omega} \mathbf{E}_0(\omega) \cdot \hat{\mathbf{p}} \frac{1}{2} (e^{i(\mathbf{k}(\omega) \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + e^{-i(\mathbf{k}(\omega) \cdot \mathbf{r} - \omega t)}) \\ + g_e \frac{e}{2m_e} \hat{\mathbf{S}} \cdot \left[\mathbf{k}(\omega) \times \mathbf{E}_0(\omega) \frac{i}{2\omega} (e^{i(\mathbf{k}(\omega) \cdot \mathbf{r} - \omega t)} - e^{-i(\mathbf{k}(\omega) \cdot \mathbf{r} - \omega t)}) \right] + \mathcal{O}(E_0^2) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Für Licht ist $k = 2\pi/\lambda \sim 2\pi/600\text{nm}$. Dagegen ist die atomare Ausdehnung $\sim a_B = 0.0529\text{ nm}$, und atomare Impulse sind von der Größenordnung \hbar/a_B . Deswegen sind Terme mit kr (in den Exponentialfunktionen) sowie der Spin-Term ($Sk \sim \hbar 2\pi/600\text{nm} \ll p$) in einer ersten Näherung vernachlässigbar.

Für den Übergang zwischen zwei atomaren Niveaus a und b erhalten wir aus Gl. (2.13) die Übergangsrate

$$\Gamma_{a \rightarrow b}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{e}{2m_e \omega} \langle b^0 | \mathbf{E}_0(\omega) \cdot \hat{\mathbf{p}} | a^0 \rangle \right|^2 [\delta_t(E_b^0 - E_a^0 - \hbar\omega) + \delta_t(E_b^0 - E_a^0 + \hbar\omega)]$$

Dies zeigt, dass das Strahlungsfeld Energie in Paketen der Größe $\hbar\omega$ (*Photonen*) mit dem Atom austauscht. Entsprechend nennt man die Prozesse die Absorption eines Photons bzw. die Emission eines Photons durch das Atoms.

Maßgeblich für die Übergangsrate ist das Matrixelement, das für $|a^0\rangle = |n, l, m, s\rangle$ und $|b^0\rangle = |n', l', m', s'\rangle$ lautet

$$\langle b^0 | \hat{\mathbf{p}} | a^0 \rangle = \langle n', l', m', m'_s | m_e \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0, \hat{\mathbf{r}}] | n, l, m, m_s \rangle = m_e \frac{i}{\hbar} (E_{n'l'}^0 - E_{nl}^0) \underbrace{\langle n', l', m', m'_s | \hat{\mathbf{r}} | n, l, m, m_s \rangle}_{= -\frac{i}{e} \mathbf{d}_{ba}}$$

Mit Hilfe der Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen kann man zeigen, dass das *Dipolmatrixelement* $\mathbf{d}_{ba} = 0$ außer für $l' = l \pm 1$, $m'_s = m_s$ und $m' \in \{m - 1, m, m + 1\}$ verschwindet.

Bei der Wechselwirkung eines Atoms mit elektromagnetischer Strahlung der Frequenz ω erhält man in der Dipolnäherung ($e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx 1$ und $\hbar k \ll p$) die Übergangsrate

$$\Gamma_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \frac{\mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{d}_{ba}}{2} \right|^2 [\delta(E_b^0 - E_a^0 - \hbar\omega) + \delta(E_b^0 - E_a^0 + \hbar\omega)] .$$

zwischen zwei atomaren Niveaus a, b . Die möglichen Prozesse sind die **induzierte Absorption** und die **induzierte Emission** eines Photons mit derselben Rate. Dabei lauten die **Auswahlregeln** $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$ und $\Delta m_s = 0$.

Berücksichtigt man die **Quantisierung** des elektromagnetischen Feldes, so ist $F^\dagger \neq F$ und die Übergangsraten unterscheiden sich für Emission und Absorption. Ist das Feld nicht im Grundzustand, so treten wie oben die **induzierte Emission** und **induzierte Absorption** mit derselben Rate auf. Dazu kommt aber noch die **spontane Emission**, die auch im Grundzustand des Feldes möglich ist (Störung durch Vakuumfluktuationen des Feldes).

Berücksichtigt man die höheren Terme $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1 + i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$, so erhält man die elektrischen Quadrupolübergänge und die magnetischen Dipolübergänge, zu denen auch der Spin-Term in Gl. (2.14) beiträgt zur. In beiden Fällen erhält man andere Auswahlregeln.

Kapitel 3

Mehrteilchen-Quantenmechanik

3.1 Unterscheidbare Teilchen

3.1.1 Zwei Teilchen unter Vernachlässigung des Spins

Betrachte ein Elektron (e) und ein Proton (p). Zweiteilchen-Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p, t)$ mit der Interpretation:

$|\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p, t)|^2 \Delta^3 r_e \Delta^3 r_p =$ Wahrscheinlichkeit ein Elektron im Volumen $\Delta^3 r_e$ um \mathbf{r}_e und ein Proton im Volumen $\Delta^3 r_p$ um \mathbf{r}_p zu finden.

Dabei gilt natürlich die Normierung

$$\int d^3 r_e d^3 r_p |\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p, t)|^2 = 1$$

Die Operatoren können dann auf beide Teilchen wirken, z.B. lautet der Operator des Gesamtimpulses in Ortsdarstellung: $\hat{\mathbf{P}}_{\text{ges}} = \hbar/i(\nabla_{r_e} + \nabla_{r_p})$, und sein Erwartungswert:

$$\langle \hat{\mathbf{P}}_{\text{ges}} \rangle = \int d^3 r_e d^3 r_p \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p, t)^* \frac{\hbar}{i} (\nabla_{r_e} + \nabla_{r_p}) \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p, t)$$

Der Hamilton-Operator des Systems aus Elektron und Proton lautet:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_e} \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_p} \right)^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p|} \quad (3.1)$$

Gesucht sind die Lösungen der stationären Schrödingergleichung

$$\hat{H}_0 \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p) = E \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p)$$

Führe hierzu die *Schwerpunkt-* und *Relativkoordinaten* $\mathbf{R} = (m_e \mathbf{r}_e + m_p \mathbf{r}_p)/M$ und $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p$

mit $M = m_e + m_p$ ein. Dann gilt:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_e} \tilde{\Psi}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \tilde{\Psi}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \frac{m_e}{M} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \tilde{\Psi}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \\ \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_e} \right)^2 \tilde{\Psi}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right)^2 \tilde{\Psi}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left(\frac{m_e}{M} \right)^2 + 2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \tilde{\Psi}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \frac{m_e}{M} + \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right)^2 \tilde{\Psi}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \\ \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_p} \right)^2 \tilde{\Psi}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right)^2 \tilde{\Psi}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \left(\frac{m_p}{M} \right)^2 - 2 \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \tilde{\Psi}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \frac{m_p}{M} + \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right)^2 \tilde{\Psi}(\mathbf{R}, \mathbf{r})\end{aligned}$$

Damit folgt:

$$\hat{H}_0 \tilde{\Psi}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right)^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}|} \right) \tilde{\Psi}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

mit der *reduzierten Masse* $\mu = (1/m_e + 1/m_p)^{-1}$. \hat{H}_0 separiert also in den Variablen \mathbf{R}, \mathbf{r} und man kann einen Produktansatz in der Form:

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} \phi_{nlm}(\mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad \hat{H}_0 \tilde{\Psi}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \left(\frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M} + E_n \right) \tilde{\Psi}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

machen, wobei E_n und $\phi_{nlm}(\mathbf{r})$ die Energie-Eigenwerte und Eigenfunktionen aus Gl. (1.6) sind, wobei m_e durch μ ersetzt wird. Der gebundene Zustand verhält sich wie ein freies Teilchen mit der Gesamtmasse M .

3.1.2 Allgemeine Definition

Seien nun im vorhergehenden Beispiel $\varphi_m(\mathbf{r}_e)$ und $\phi_n(\mathbf{r}_p)$ Basen der jeweiligen Einteilchen-Hilberträume \mathcal{H}_e und \mathcal{H}_p . Dann erhält man:

$$\begin{aligned}\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p, t) &= \sum_n c_n(\mathbf{r}_e, t) \phi_n(\mathbf{r}_p) \quad \text{mit} \quad c_n(\mathbf{r}_e, t) = \int d^3 r_p \phi_n^*(\mathbf{r}_p) \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p, t) \\ &= \sum_{m,n} c_{m,n}(t) \varphi_m(\mathbf{r}_e) \phi_n(\mathbf{r}_p) \quad \text{mit} \quad c_{m,n}(t) = \int d^3 r_e \varphi_m^*(\mathbf{r}_e) c_n(\mathbf{r}_e, t)\end{aligned}$$

Damit ist $\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_p, t)$ ein Element des Produktraumes $\mathcal{H}_e \otimes \mathcal{H}_p$ der beiden Einteilchen-Hilberträume. Dies motiviert die folgende Definition:

Die quantenmechanischen Zustände eines Systems von N unterscheidbaren Teilchen (mit den Nummern $1, 2, \dots, N$) sind Elemente des Produktraumes $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N$ der entsprechenden Einteilchen-Hilberträume.

Seien $|\varphi_n^{(i)}\rangle$ Basen der jeweiligen Einteilchen-Hilberträume, dann lässt sich ein allgemeiner N -Teilchen Zustand in der Form

$$|\Psi\rangle = \sum_{n_1, \dots, n_N} c_{n_1, n_2, \dots, n_N} |\varphi_{n_1}^{(1)}\rangle \otimes |\varphi_{n_2}^{(2)}\rangle \otimes \dots \otimes |\varphi_{n_N}^{(N)}\rangle$$

mit beliebigen komplexen Koeffizienten c_{n_1, \dots, n_N} darstellen. Die Stelle im Produkt entspricht dabei einer Nummer des Teilchens. Das Skalarprodukt ist für die Produktzustände $|\Psi\rangle = |\varphi\rangle \otimes |\phi\rangle$ und $|\tilde{\Psi}\rangle = |\tilde{\varphi}\rangle \otimes |\tilde{\phi}\rangle$ durch $\langle \tilde{\Psi} | \Psi \rangle = \langle \tilde{\varphi} | \varphi \rangle \langle \tilde{\phi} | \phi \rangle$ und für beliebige Zustände über das Distributivgesetz definiert. Man beachte, dass sich nur wenige Elemente des Produktraumes als direktes Produkt $|\varphi\rangle \otimes |\phi\rangle$ darstellen lassen.

3.1.3 Beispiel: Hyperfeinstruktur des H-Atoms

Elektron und Proton sind Spin-1/2 Teilchen. Deswegen setzt sich eine Basis der jeweiligen Einteilchen-Hilberträume in der Form $|\Psi_{e/p}\rangle = \varphi(\mathbf{r}_{e/p})\chi^s(e/p)$ zusammen, wobei $\chi^{1/2} = |+\rangle$ und $\chi^{-1/2} = |-\rangle$ die Spinfunktion ist. Der Hamilton-Operator \hat{H}_0 aus Gl. (3.1) ist dann mit den Zuständen

$$\begin{aligned} |\Phi_1\rangle &= \phi_{100}(\mathbf{r})\chi^{1/2}(e) \otimes \chi^{1/2}(p) & |\Phi_2\rangle &= \phi_{100}(\mathbf{r})\chi^{-1/2}(e) \otimes \chi^{1/2}(p) \\ |\Phi_3\rangle &= \phi_{100}(\mathbf{r})\chi^{1/2}(e) \otimes \chi^{-1/2}(p) & |\Phi_4\rangle &= \phi_{100}(\mathbf{r})\chi^{-1/2}(e) \otimes \chi^{-1/2}(p) \end{aligned}$$

vierfach entartet. Mit dem Spin des Elektrons und des Protons ($g_p = 5.6$) sind jeweils magnetische Momente verbunden, die miteinander wechselwirken. Dies ergibt einen zusätzlichen Term $\hat{V} = f(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p)\hat{\mathbf{S}}_e \cdot \hat{\mathbf{S}}_p$ im Hamiltonoperator. Die Störmatrix ergibt sich aus den Matrixelementen

$$\langle i|\hat{V}|j\rangle = \underbrace{\int d^3r_e \int d^3r_p \phi_{100}^*(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) \phi_{100}(\mathbf{r})}_{=f_0} [\chi^{s_e^i}(e) \otimes \chi^{s_p^i}(p)]^\dagger (\hat{S}_x^e \hat{S}_x^p + \hat{S}_y^e \hat{S}_y^p + \hat{S}_z^e \hat{S}_z^p) \chi^{s_e^j}(e) \otimes \chi^{s_p^j}(p)$$

Nun folgt aus der Darstellung des Spins mit den Paulimatrizen

$$\begin{aligned} &(\hat{S}_x^e \hat{S}_x^p + \hat{S}_y^e \hat{S}_y^p + \hat{S}_z^e \hat{S}_z^p) \chi^{1/2}(e) \otimes \chi^{1/2}(p) \\ &= \hat{S}_x^e \chi^{1/2}(e) \otimes \frac{\hbar}{2} \chi^{-1/2}(p) + \hat{S}_y^e \chi^{1/2}(e) \otimes \frac{i\hbar}{2} \chi^{-1/2}(p) + \hat{S}_z^e \chi^{1/2}(e) \otimes \frac{\hbar}{2} \chi^{1/2}(p) \\ &= \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 (\chi^{-1/2}(e) \otimes \chi^{-1/2}(p) - \chi^{-1/2}(e) \otimes \chi^{-1/2}(p) + \chi^{1/2}(e) \otimes \chi^{1/2}(p)) = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 |\Psi_1\rangle \end{aligned}$$

usw. damit erhält man die Matrix:

$$\langle i|\hat{V}|j\rangle = f_0 \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

mit den Eigenwerten $E_1 = -3f_0\hbar^2/4$ und $E_{2,3,4} = f_0\hbar^2/4$. Man hat also eine Aufspaltung des Grundzustandes um $4f_0\hbar^2/4 = 6\mu\text{eV}$, die man als *Hyperfeinstruktur* bezeichnet. Der zugehörige Eigenzustand mit der Grundzustandsenergie E_1 ist

$$|\Psi_g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\Phi_2\rangle - |\Phi_3\rangle) = \phi_{100}(\mathbf{r}) (\chi^{1/2}(e) \otimes \chi^{-1/2}(p) - \chi^{-1/2}(e) \otimes \chi^{1/2}(p))$$

welcher den Gesamtspin $S = 0$ hat.

3.2 Identische Teilchen

Betrachte einen Einteilchen-Hilbertraum \mathcal{H} mit Basis $|a\rangle$. Der N -Teilchen Produktraum, der sich aus identischen Teilchen zusammensetzt, ist dann durch $\mathcal{H} \otimes \mathcal{H} \otimes \dots \mathcal{H}$ (N -mal) mit den Basiszuständen

$$|a_1\rangle \otimes \underbrace{|a_2\rangle}_{\text{Zustand von Teilchen 2}} \otimes \dots \otimes |a_N\rangle = |a_1, a_2, \dots, a_N\rangle \quad (3.2)$$

gegeben.

Definition: Für eine gegebene Permutation $\xi = (n_1, n_2, \dots, n_N)$ der Zahlen $(1, 2, \dots, N)$ vertauscht der *Permutationsoperator* \hat{P}_ξ in dem N -Teilchenzustand die entsprechenden Teilchen-Zustände, d.h. $\hat{P}_\xi |a_1, a_2, \dots, a_N\rangle = |a_{n_1}, a_{n_2}, \dots, a_{n_N}\rangle$.¹ Eine *Transposition* \hat{T}_{ij} ist eine spezielle Permutation, die lediglich die Zustände i und j miteinander vertauscht. Es gilt: Jede beliebige Permutation lässt sich entweder als Produkt von einer geraden oder ungeraden Anzahl von Transpositionen darstellen – Man spricht von geraden oder ungeraden Permutationen mit $\sigma_\xi = \pm 1$.

Physikalisch relevante Operatoren hängen von allen Teilchen-Koordinaten in gleicher Weise ab, da man sonst die Teilchen unterscheiden könnte. Deswegen gilt:

$$\hat{P}_\xi \hat{A}(1, 2, \dots, N) |a_1, a_2, \dots, a_N\rangle = \hat{A}(1, 2, \dots, N) \hat{P}_\xi |a_1, a_2, \dots, a_N\rangle$$

Da insbesondere $[\hat{H}, \hat{T}_{ij}]$ gilt, folgt: Ist zu einem Zeitpunkt $|\Psi\rangle$ ein Eigenzustand von \hat{T}_{ij} , so gilt das für alle Zeiten. Da $\hat{T}_{ij}^2 = 1$ sind die möglichen Eigenwerte von \hat{T}_{ij} gerade 1 und -1 .

Symmetrisierungs-Postulat:

- Systeme von Teilchen mit ganzzahligem Spin (*Bosonen*) sind Eigenzustände aller Transpositionen mit Eigenwert 1 (also auch aller Permutationen).
- Systeme von Teilchen mit halbzahligem Spin (*Fermionen*) sind Eigenzustände aller Transpositionen mit Eigenwert -1 (d.h. Eigenwert ± 1 für gerade/ungerade Permutationen).

Die Basiszustände (3.2) erfüllen das Symmetrisierungs-Postulat nicht, wenn nicht alle Zustände a_i identisch sind. Aus ihnen lassen sich aber symmetrisierte und antisymmetrisierte Zustände wie folgt konstruieren:

- Symmetrisierte Basis-Zustände für Bosonen:

$$|a_1, a_2, \dots, a_N\rangle_S = \frac{1}{\sqrt{N! \prod_a n_a!}} \sum_{\xi} \hat{P}_\xi |a_1, a_2, \dots, a_N\rangle$$

wobei n_a angibt, wie oft der Zustand a im Vielteilchenzustand enthalten ist.

- Antisymmetrisierte Basis-Zustände für Fermionen:

$$|a_1, a_2, \dots, a_N\rangle_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\xi} \sigma_{\xi} \hat{P}_{\xi} |a_1, a_2, \dots, a_N\rangle$$

was man auch als *Slater-Determinante*

$$|a_1, a_2, \dots, a_N\rangle_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |a_1\rangle_1 & |a_2\rangle_1 & \dots & |a_N\rangle_1 \\ |a_1\rangle_2 & |a_2\rangle_2 & \dots & |a_N\rangle_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ |a_1\rangle_N & |a_2\rangle_N & \dots & |a_N\rangle_N \end{vmatrix}$$

schreiben kann, wobei der zusätzliche Index die Stelle im Tensorprodukt darstellt.

¹Hier werden die Zustände der Teilchen vertauscht. Dies entspricht einer Vertauschung der Teilchen mit der inversen Permutation ξ^{-1}

Nach Konstruktion ist $|a_1, a_2, \dots, a_N\rangle_A = 0$, wenn $a_i = a_j$ für $i \neq j$ gilt. Daraus folgt das *Pauli-Prinzip*, das besagt, dass zwei Fermionen nicht in demselben Zustand sein dürfen.

3.3 Auswirkung der Antisymmetrisierung

Im Folgenden werden nur zwei Teilchen betrachtet. Das Ergebnis ist aber allgemein.

3.3.1 Einteilchen-Operator

Betrachte den Einteilchen-Operator: $\hat{O}(1, 2, \dots, N) = \sum_{i=1}^N \hat{O}(i)$, der in gleicher Weise auf alle Teilchen einzeln wirkt.

Für den Erwartungswert eines antisymmetrisierten Zustandes gilt:

$$\begin{aligned} {}_A\langle a, b | \hat{O}(1, 2) | a, b \rangle_A &= \frac{1}{2} (\langle a, b | - \langle b, a |) \hat{O}(1) + \hat{O}(2) (|a, b\rangle - |b, a\rangle) \\ &= \frac{1}{2} \left(\underbrace{\langle a, b | \hat{O}(1) | a, b \rangle}_{=\langle a | \hat{O} | a \rangle \langle b | b \rangle = \langle a | \hat{O} | a \rangle} - \underbrace{\langle a, b | \hat{O}(1) | b, a \rangle}_{=\langle a | \hat{O} | b \rangle \langle b | a \rangle = 0} \right. \\ &\quad \left. - \langle b, a | \hat{O}(1) | a, b \rangle + \langle b, a | \hat{O}(1) | b, a \rangle + \text{gleiche Terme mit } \hat{O}_2 \right) \\ &= \langle a | \hat{O} | a \rangle + \langle b | \hat{O} | b \rangle = \langle a, b | \hat{O}(1, 2) | a, b \rangle \end{aligned}$$

Die Erwartungswerte von Einteilchenoperatoren ändern sich durch die Antisymmetrisierung also nicht.

3.3.2 Zweiteilchen-Operator

Betrachte den Zweiteilchen-Operator: $\hat{O}(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \hat{O}(i, j)$, der in gleicher Weise auf alle Paare (i, j) von Teilchen wirkt.

$$\begin{aligned} {}_A\langle a, b | \hat{O}(1, 2) | a, b \rangle_A &= \frac{1}{2} (\langle a, b | - \langle b, a |) \hat{O}(1, 2) (|a, b\rangle - |b, a\rangle) \\ &= \frac{1}{2} \left(\langle a, b | \hat{O}(1, 2) | a, b \rangle - \langle a, b | \hat{O}(1, 2) | b, a \rangle - \underbrace{\langle b, a | \hat{O}(1, 2) | a, b \rangle}_{=\langle a, b | \hat{O}(1, 2) | b, a \rangle} + \underbrace{\langle b, a | \hat{O}(1, 2) | b, a \rangle}_{=\langle a, b | \hat{O}(1, 2) | a, b \rangle} \right) \\ &= \underbrace{\langle a, b | \hat{O}(1, 2) | a, b \rangle}_{\text{Direkter Term}} - \underbrace{\langle a, b | \hat{O}(1, 2) | b, a \rangle}_{\text{Austausch-Term}} \end{aligned}$$

Hier erhält man durch die Antisymmetrisierung einen weiteren Term, den *Austausch-Term*, bei dem der Zustand mit dem vertauschten Zustand wechselwirkt.

Betrachte nun die Elektron-Elektron-Wechselwirkung

$$\hat{O}(i, j) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

und die Einteilchen-Zustände $|a\rangle = \varphi_a(\mathbf{r})\chi^{s_a}$ und $|b\rangle = \varphi_b(\mathbf{r})\chi^{s_b}$. Dann erhalten wir:

$$\begin{aligned} {}_A\langle a, b | \hat{O}(1, 2) | a, b \rangle_A &= \int d^3r_1 \int d^3r_2 |\varphi_a(\mathbf{r}_1)|^2 \underbrace{|\chi^{s_a}(1)|^2}_{=1} |\varphi_b(\mathbf{r}_2)|^2 \underbrace{|\chi^{s_b}(2)|^2}_{=1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &- \int d^3r_1 \int d^3r_2 \varphi_a^*(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_1) \left([\chi^{s_a}(1)]^\dagger \chi^{s_b}(1) \right) \varphi_b^*(\mathbf{r}_2)\varphi_a(\mathbf{r}_2) \left([\chi^{s_b}(2)]^\dagger \chi^{s_a}(2) \right) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Der erste Term beschreibt die klassische Wechselwirkung zweier Ladungsverteilungen mit den Dichten $|\varphi_a(\mathbf{r}_1)|^2$ und $|\varphi_b(\mathbf{r}_2)|^2$. Falls $s_a = s_b$ haben die Spins die gleiche Ausrichtung und man erhält einen zweiten Term (die *Austausch-Wechselwirkung*) der die Energie absenkt.

Kapitel 4

Atomphysik

4.1 Zentralfeldmodell und Periodensystem

Das Atom ist ein Vielteilchenproblem bestehend aus dem Kern mit Ordnungszahl Z und N Elektronen ($N = Z$ beim neutralen Atom).

Vernachlässige die Bewegung des Atomkernes. Dann lautet der Hamiltonoperator:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \underbrace{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i|} \right)}_{\text{Einteilchen-Hamilton-Operator}} + \underbrace{\sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\text{ee-Wechselwirkung}} + \hat{H}_{\text{Spin-Bahn}} + \hat{H}_{\text{relativistisch}} \quad (4.1)$$

Wir nähern nun das Kernpotential und die Wechselwirkung mit den anderen $N - 1$ Elektronen durch ein effektives kugelsymmetrisches Einteilchen-Potential $\phi(|\mathbf{r}|, N, Z)$, das *Zentralfeld*, und setzen:

$$\hat{H}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \hat{H}_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \hat{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \hat{H}_{\text{Spin-Bahn}} + \hat{H}_{\text{relativistisch}} \quad (4.2)$$

mit dem Einteilchen-Operator

$$\hat{H}_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} + \phi(|\mathbf{r}_i|, N, Z) \right)$$

und der Störung

$$\hat{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i<j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i|} + \phi(|\mathbf{r}_i|, N, Z) \right),$$

die durch eine geeignete Wahl von $\phi(|\mathbf{r}_i|, N, Z)$ möglichst klein sein soll.

Da \hat{H}_0 in den Koordinaten separiert, und nicht vom Spin abhängt, kann man die Gesamtwellenfunktion als Produkt von Einteilchen-Zuständen (mit Index $i = 1, \dots, N$) der Form $R_{nl}(r_i)Y_l^m(\theta_i, \varphi_i)\chi^{m_s}(i)$ schreiben. Da die Elektronen identische Teilchen sind, muss die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisiert werden. Dabei ist die Gesamtenergie die Summe der Einteilchen-Energien E_{nl} , vergl. Abschnitt 3.3.1. Die Quantenzahlen n und l werden analog

zum Wasserstoff-Atom sortiert ($n = l + 1 + \text{Anzahl der Knoten}$, so dass $l \in \{0, 1, \dots, n-1\}$). Für die Drehimpulse $l = 0, 1, 2, 3$ verwendet man die Kleinbuchstaben s, p, d, f . Allerdings nimmt nun die Energie bei festem n mit l zu. Dies kann man so verstehen, dass die Radialfunktionen R_{nl} mit steigendem l in der Nähe des Kerns eine geringere Aufenthalts-Wahrscheinlichkeit haben, und somit nur ein durch die anderen Elektronen abgeschirmtes Kernpotential spüren. Im Grundzustand werden nun die Niveaus mit den niedrigsten Energien besetzt. Damit erhält man folgende Reihenfolge der Energieniveaus:

$$\begin{array}{cccccccccccc} 1s, & 2s, & 2p, & 3s, & 3p, & [4s, 3d], & 4p, & [5s, 4d], & 5p, & [6s, 4f, 5d] & 6p \\ 2 & 2 & 6 & 2 & 6 & 2 + 10 & 6 & 2 + 10 & 6 & 2 + 14 + 10 & 6 \end{array}$$

Dabei unterscheiden sich die Energien der eingeklammerten Multipletts nur schwach, was insbesondere zu Unterschieden zwischen Atomen und Ionen gleicher Elektronenzahl führt. Z.B. hat Mangan (Mn, $Z=25$) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^5$, Eisen (Fe, $Z=26$) $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^6$ aber das Eisenion Fe^+ $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1, 3d^6$.

Abgeschlossene Schalen zeigen eine radialsymmetrische Ladungsverteilung, was aus den Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen folgt.

4.2 Grobstruktur

Betrachtet man die Vielteilchen-Wechselwirkung \hat{V} aus Gl. (4.2) als Störung, so ergibt sich eine Verschiebung der Gesamtenergien und eine Aufhebung von Entartungen. Dabei zeigt ein Atom mit abgeschlossenen Schalen wegen des Pauli-Prinzips keine Entartung. Im Folgenden konzentrieren wir uns auf teilweise gefüllte Schalen.

Beispiel: Kohlenstoff hat keine Entartungen in den gefüllten Schalen $1s^2, 2s^2$. Dagegen hat man in der $2p$ Schale zwei Elektronen in $2(2l + 1) = 6$ verfügbaren Zuständen. Diese können durch $\binom{6}{2} = 15$ mögliche Kombinationen besetzt werden. Jede dieser Kombinationen entspricht einem antisymmetrisierten Produktzustand der Einteilchen-Wellenfunktionen.

Die Störung durch die Vielteilchen-Wechselwirkung hebt die Entartung auf. Die neuen Eigenzustände sind Linearkombinationen der einzelnen Slater-Determinanten aus Produktzuständen.

4.2.1 Klassifikation der Vielteilchen-Zustände

Es gilt $[\hat{H}_0, \hat{\mathbf{L}}_i] = 0$, da \hat{H}_0 sich aus der Summe zentralsymmetrischer Einteilchen-Hamilton-Operatoren zusammensetzt. Nun ist

$$\left[\hat{\mathbf{L}}_i, \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] = \mathbf{r}_i \times \left(-\frac{\hbar}{i} \right) \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^3} = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^3} \mathbf{r}_i \times \mathbf{r}_j \neq 0$$

Demnach kommutiert \hat{V} *nicht* mit den einzelnen Drehimpuls-Operatoren und es lässt sich keine gemeinsame Basis aus Eigenzuständen aller $\hat{\mathbf{L}}_i^2$ und $\hat{H}_0 + \hat{V}$ [aus Gl. (4.2)] konstruieren. Dagegen gilt mit dem *Gesamtdrehimpuls* $\hat{\mathbf{L}}_{\text{ges}} = \sum_i \hat{\mathbf{L}}_i$.

$$\left[\hat{\mathbf{L}}_{\text{ges}}, \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^3} (\mathbf{r}_i \times \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_j \times \mathbf{r}_i) = 0$$

Also folgt: $[\hat{\mathbf{L}}_{\text{ges}}, \hat{V}] = 0$ Ebenso kommutieren \hat{H}_0 und \hat{V} mit allen Komponenten des *Gesamtspins* $\hat{\mathbf{S}}_{\text{ges}} = \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i$.

Deswegen gibt es eine gemeinsame Basis der Operatoren $\hat{H}_0 + \hat{V}$, $\hat{\mathbf{L}}_{\text{ges}}^2$, $\hat{L}_{\text{ges } z}$, $\hat{\mathbf{S}}_{\text{ges}}^2$, und $\hat{S}_{\text{ges } z}$, die durch die Quantenzahlen L, M_L, S, M_S (Großbuchstaben für die jeweiligen Gesamtdrehimpulse) klassifiziert werden.

Folglich lassen sich die Eigenzustände der Störmatrix $\langle i | \hat{V} | j \rangle$ in Multipletts mit den Quantenzahlen L (dargestellt durch die Großbuchstaben $S, P, D, F, G, H \dots$ für $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \dots$) und S mit $(2L+1)(2S+1)$ -facher Entartung einordnen. Diese Zustände bezeichnet man in der Spektroskopie mit $^{(2S+1)}L$.

Dabei werden die möglichen Kombinationen durch die folgenden Forderungen eingeschränkt:

- Die Zustände müssen als Linearkombinationen der Produktzustände der äußeren Schale darstellbar sein. So kann z.B. L nicht größer sein als die maximale Summe $\sum_i m_i$ der z -Komponente der Einteilchen-Drehimpulse, da $M_L = L$ im Multiplett sein muss.
- Die Gesamtwellenfunktion muss total antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung der Teilchen sein. Demnach ist entweder der Spin-Anteil symmetrisch und der Bahnanteil antisymmetrisch oder umgekehrt.

Technisch führt man dies anhand des Young-Schemas durch (Landau-Lifschitz).

Beispiel: Kohlenstoff mit der Konfiguration $1s^2, 2s^2, 2p^2$.

Die zwei Valenzelektronen haben $m_i = -1, 0, 1$, damit ist $\sum_i m_i \leq 2$ und es sind nur $L = 0, 1, 2$ möglich. Ebenso ist im Spinraum $\sum_i m_s(i) \leq 1$ und es kommen nur die Gesamtspins $S = 0, 1$ in Frage.

Die Bahnfunktionen zum Gesamtdrehimpuls $L = 0, 2$ sowie die Spinfunktionen zum Gesamtspin $S = 1$ sind symmetrisch, ansonsten sind sie antisymmetrisch. Deswegen kommen nur die Zustände 1S (einfach entartet), 3P (neunfach entartet) und 1D (fünffach entartet) in Frage. Zusammen sind dies die 15 Eigenzustände der Störmatrix.

4.2.2 Hund'sche Regeln

Die Frage, welches der Multipletts die niedrigste Energie hat, beantworten die (empirischen) *Hund'schen Regeln*.

1. Je größer S , desto niedriger ist die Energie. (Für den Zustand mit $M_S = S$ bedeutet das, dass möglichst viele Spins der Einteilchenzustände $m_s = 1/2$ haben, also parallel stehen.) Dies lässt sich durch eine möglichst starke Austauschwechselwirkung motivieren.
2. Bei gleichem S liegt die Energie um so niedriger, je größer L ist.

Beispiel: Für das Kohlenstoffatom bedeutet das, dass das 3P Multiplett den Grundzustand, das 1D Multiplett den ersten angeregten Zustand und das 1S Multiplett den zweiten angeregten Zustand bildet.

4.3 Feinstruktur

Durch den Spin-Bahn-Term in Gl. (4.2) wird die Entartung der Multipletts weiter reduziert. Entsprechend dem Wasserstoffatom in Abschnitt 1.6.3 gilt nun für den Gesamtdrehimpuls

$$\hat{\mathbf{J}}_{\text{ges}} = \hat{\mathbf{L}}_{\text{ges}} + \hat{\mathbf{S}}_{\text{ges}} \quad [\hat{\mathbf{J}}_{\text{ges}}, \hat{H}] = 0, \quad [\hat{\mathbf{L}}_{\text{ges}}^2, \hat{H}] = 0, \quad [\hat{\mathbf{S}}_{\text{ges}}^2, \hat{H}] = 0,$$

und die Quantenzahlen J, M_J, L, S sind gute Quantenzahlen. Dabei kann J die Werte $|L - S| \leq J \leq L + S$ annehmen. Für feste L, S spalten die Energieniveaus bezüglich J auf. Die Zustände werden mit $^{(2S+1)}L_J$ bezeichnet.

Dabei gilt, dass im niedrigsten Multiplett für weniger als halb gefüllte Schalen, die Energie mit J wächst, ansonsten fällt sie (siehe Landau-Lifschitz).

Für das Kohlenstoffatom bedeutet das, dass das 3P Multiplett in 3 Zustände $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$ aufspaltet, die nach wachsender Energie geordnet sind.

Anmerkung:

Hierbei wurde vorausgesetzt, dass $\hat{H}_{\text{Spin-Bahn}}$ eine kleine Störung der Grobstruktur ist, d.h. $\hat{H}_{\text{Spin-Bahn}} \ll \hat{V}$. In diesem Sinne wurde angenommen, dass man sich auf den entarteten Unterraum mit festem S und L beschränkt. Dies bezeichnet man als LS -Kopplung (auch Russell-Saunders-Kopplung) und ist für leichte und mittelschwere Atome gerechtfertigt.

Umgekehrt gilt für sehr schwere Atome $\hat{H}_{\text{Spin-Bahn}} \gg \hat{V}$. Dann ist es sinnvoll, erst den Einteilchen-Hamilton-Operator $\hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{Spin-Bahn}}$ zu diagonalisieren. Dieser vertauscht mit den Einteilchen-Gesamtdrehimpuls-Operatoren $\hat{\mathbf{J}}_i = \hat{\mathbf{L}}_i + \hat{\mathbf{S}}_i$. Deswegen kann man die Zustände nach den Quantenzahlen j_i (Eigenwert $j(j+1)\hbar^2$ bzgl. $\hat{\mathbf{J}}_i^2$) klassifizieren. Störungstheorie bezüglich \hat{V} spaltet die $\prod_i (2j_i + 1)$ -fach entarteten Zustände auf, was man als jj -Kopplung bezeichnet.

4.4 Allgemeine Behandlung von Vielteilchen-Systemen

In vielen Systemen (Atome, Moleküle, Festkörper) dominiert die Elektron-Elektron Wechselwirkung das Verhalten. Solche Systeme sind nie exakt lösbar. Häufig verwendet man folgende Hierarchie um die Ursache verschiedener Effekte zu klassifizieren:

Hartree-Näherung: Betrachte Produktzustände aus geeigneten Einteilchen-Zuständen unter Beachtung des Pauli-Prinzips.

Hartree-Fock-Näherung: Betrachte antisymmetrisierte Produktzustände, die Korrektur in der Energie (vergleiche Abschnitt 3.3.2) bezeichnet man als *Austauschenergie* E_x .

Korrelationseffekte: Die „wahre“ Vielteilchen-Wellenfunktion ist eine Linearkombination von vielen antisymmetrisierten Produktzuständen. Dies führt zu weiteren Korrekturen in der Energie, die man als *Korrelationsenergie* E_c bezeichnet, und oft schwer abschätzbar ist.

Eine beliebte Näherung ist die *Dichtefunktionaltheorie* (siehe z.B. Scherz), in der man ein effektives Einteilchen-Potential konstruiert, das sowohl die Austausch als auch die Korrelationsenergie (zusammen E_{xc}) näherungsweise berücksichtigt.

Teil II

Thermodynamik und Statistische Physik

Kapitel 5

Prinzipien der Thermodynamik und Statistik

In der klassischen Mechanik wird ein System durch Angabe der Orts- und Impulskoordinaten beschrieben (z.B. Zustand des Sonnensystems = Positionen der Planeten). Entsprechend wird in der Quantenmechanik ein System durch die Angabe der Quantenzahlen (bzw. Linearkombinationen solcher Zustände) charakterisiert (z.B. Das Atom durch Gesamt-Drehimpuls, Gesamtpin, etc). Dies ist jeweils eine *vollständige Beschreibung* des Systems.

Bei *makroskopischen Systemen* ist eine solche vollständige Beschreibung weder möglich noch sinnvoll. Z.B. weiß man genau, was man bekommt, wenn man ein Glas Whisky in der Kneipe bestellt. Hier genügt die *Angabe weniger Informationen* (Volumen, Marke und Temperatur) um das Gewünschte sehr genau zu beschreiben.

Ziel der *Thermodynamik* ist es zu untersuchen, welche Angaben notwendig sind, um solche makroskopischen Systeme zu charakterisieren. Hierzu geht man wie folgt vor: Anstatt eines definierten Zustandes mit festen Koordinaten bzw. Quantenzahlen untersucht man ein *Ensemble von solchen Zuständen*, in dem man jedem Zustand eine bestimmte Wahrscheinlichkeit zuschreibt.

5.1 Einführendes Beispiel

Betrachte ein Wasserfass mit Volumen V und N gelösten Teilchen. Nun soll ein Teilvolumen $V_1 = V/M$ abgetrennt werden. Wie viele Teilchen sind darin?

Lösung:

1. Teile das Volumen in M gleiche Zellen auf. Jedes Teilchen kann in M Zellen sein $\rightarrow M^N$ mögliche Kombinationen (Zustände).
2. Bestimme die Anzahl $F(N_1)$ der möglichen Zustände mit N_1 Teilchen in V_1
 - Wähle N_1 Teilchen aus: $\binom{N}{N_1}$ Möglichkeiten mit dem *Binominalkoeffizient*

$$\binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

- $(N - N_1)$ Teilchen werden auf die anderen $(M - 1)$ Zellen verteilt: $(M - 1)^{(N - N_1)}$ Möglichkeiten

Als Ergebnis haben wir $F(N_1) = \binom{N}{N_1} (M - 1)^{(N - N_1)}$. Probe:

$$\sum_{N_1=0}^N F(N_1) = \sum_{N_1=0}^N \binom{N}{N_1} 1^{N_1} (M - 1)^{(N - N_1)} = (1 + M - 1)^N = M^N \square$$

da $(a + b)^N = \sum_{i=0}^N \binom{N}{i} a^i b^{N-i}$

3. Annahme: Jeder Zustand tritt mit der gleichen Wahrscheinlichkeit $1/M^N$ auf. Dies ist nicht erfüllt, wenn die Teilchen gerade an einer Stelle eingefügt wurden. Für normale Systeme tritt aber nach einiger Zeit eine Gleichverteilung durch Diffusionsprozesse auf.
4. Damit erhält man die *mittlere Teilchenzahl*:

$$\begin{aligned} \langle N_1 \rangle &= \frac{1}{M^N} \sum_{N_1=0}^M N_1 F(N_1) = \left(\frac{M-1}{M} \right)^N \left[\underbrace{\sum_{N_1=0}^M N_1 \binom{N}{N_1} \alpha^{-N_1}}_{=-\alpha \frac{d}{d\alpha} \sum_{N_1=0}^M \binom{N}{N_1} \alpha^{-N_1}} \right]_{|\alpha=(M-1)} \\ &= \left(\frac{M-1}{M} \right)^N \left[-\alpha \frac{d}{d\alpha} \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right)^N \right]_{|\alpha=(M-1)} = \left(\frac{M-1}{M} \right)^N \left[N \frac{1}{\alpha} \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right)^{N-1} \right]_{|\alpha=(M-1)} \\ &= \left(\frac{M-1}{M} \right)^N \frac{N}{M-1} \left(\frac{M}{M-1} \right)^{N-1} = \frac{N}{M} = Np \end{aligned} \quad (5.1)$$

mit der Wahrscheinlichkeit $p = 1/M$ für ein Teilchen im Volumen V_1 zu sein.

5. Ebenso erhalten wir:

$$\begin{aligned} \langle N_1^2 \rangle &= \frac{1}{M^N} \sum_{N_1=0}^M N_1^2 F(N_1) = \left(\frac{M-1}{M} \right)^N \left[(-\alpha) \frac{d}{d\alpha} \left\{ (-\alpha) \frac{d}{d\alpha} \sum_{N_1=0}^M \binom{N}{N_1} \alpha^{-N_1} \right\} \right]_{|\alpha=(M-1)} \\ &= \left(\frac{M-1}{M} \right)^N \left[(-\alpha) \frac{d}{d\alpha} \left\{ (-\alpha) \frac{d}{d\alpha} \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right)^N \right\} \right]_{|\alpha=(M-1)} = \frac{N}{M} + \frac{N(N-1)}{M^2} \end{aligned}$$

Daraus folgt die *Standardabweichung* σ mit:

$$\sigma^2 = \langle (N_1 - \langle N_1 \rangle)^2 \rangle = \frac{N}{M} + \frac{N(N-1)}{M^2} - \left(\frac{N}{M} \right)^2 = \frac{N}{M} \left(1 - \frac{1}{M} \right) = Np(1-p) \quad (5.2)$$

Zahlenbeispiel: Ein Glas Whisky enthält $V_1 = 20\text{cm}^3$ mit 43 Vol% (entspricht dem Mittelwert), also 8.6cm^3 Alkohol (C_2H_6O). Mit der Dichte $\rho_{\text{Alk}} = 0.789\text{g/cm}^3$, der Molmasse

$M_{\text{Alk}} = 46.07 \text{g/mol}$ und der Avogadro-Konstanten $N_A = 6.022 \times 10^{23} / \text{mol}$ folgt die mittlere Anzahl von Alkohol-Molekülen im Glas

$$\langle N_1 \rangle = 8.6 \text{cm}^3 \rho_{\text{Alk}} \frac{N_A}{M_{\text{Alk}}} = 8.87 \times 10^{22}$$

Die *relative Schwankung* ist dabei (mit $p \ll 1$ für großes Whiskyfass)

$$\frac{\sigma}{\langle N_1 \rangle} = \frac{\sqrt{1-p}}{\sqrt{\langle N_1 \rangle}} = 3.4 \times 10^{-12}$$

Damit stimmt die wirkliche Anzahl der Alkohol-Moleküle mit extrem guter Genauigkeit (auf 11 Stellen) mit dem Mittelwert überein.

5.2 Zur Wahrscheinlichkeits-Rechnung

Im Folgenden definieren wir die grundlegenden Bezeichnungen:

Zufallsvariablen sind Größen, deren Wert statistischen Schwankung unterliegen. Beispiele: (i) Die Oberseite eines Würfels kann die Zahlen $X = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ zeigen (diskrete Werte). (ii) Die Geschwindigkeit eines Gasmoleküls $X = \mathbf{v}$ ist eine kontinuierliche Zufallsvariable.

Wahrscheinlichkeit $P(X = a)$, dass X den diskreten Wert a annimmt; bzw. $P(X = a)da$, dass X im Intervall da um a liegt. Dabei gilt die Normierung $\sum_a P(X = a) = 1$, bzw. $\int da P(X = a) = 1$.

Erwartungswert einer Zufallsvariable X : $\langle X \rangle = \sum_a P(X = a)a$, bzw. $\langle X \rangle = \int da P(X = a)a$.

Standardabweichung der Zufallsvariablen X : $\sigma_X = \sqrt{\langle X^2 \rangle - (\langle X \rangle)^2}$.

Verbundwahrscheinlichkeit $P(X = a, Y = b)$, dass die Zufallsvariable X den Wert a und die Zufallsvariable Y den Wert b annimmt. Die Zufallsvariablen X und Y sind *unabhängig*, wenn $P(X = a, Y = b) = P(X = a)P(Y = b)$ gilt.

Funktionen von Zufallsvariablen $F(X, Y, \dots)$ sind neue Zufallsvariablen.

Binominalverteilung: Seien X_i für $i = 1, \dots, N$ unabhängige Zufallsvariable mit den Werten 0, 1 und $P(X_i = 1) = p$, $P(X_i = 0) = 1 - p$. Dann erfüllt die Summe der Zufallsvariablen $S = \sum_i X_i$ die Binominalverteilung

$$P(S = n) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n}$$

mit $\langle S \rangle = Np$ und $\sigma_S^2 = Np(1-p)$.

Summe identischer und unabhängiger Zufallsvariablen: Für die Summe $S = \sum_{i=1}^N X_i$ von identischen und unabhängigen Zufallsvariablen X_i (z.B. die Summe der Zahlen vieler

Würfel oder die Summe der kinetischen Energien vieler Gasmoleküle) mit Mittelwert $\langle X_i \rangle = \mu$ und Standardabweichung $\sigma_{X_i} = \sigma$ gilt

$$\langle S \rangle = \sum_i \langle X_i \rangle = N\mu \quad (5.3)$$

sowie

$$\langle S^2 \rangle = \sum_{i,j} \langle X_i X_j \rangle = N \langle X_i^2 \rangle + \underbrace{(N^2 - N)\mu^2}_{\text{Ergebnis für } i \neq j} = N(\sigma_{X_i}^2 + \mu^2) + (N^2 - N)\mu^2 = N\sigma^2 + \langle S \rangle^2$$

Damit gilt

$$\sigma_S = \sqrt{N}\sigma \quad (5.4)$$

Zentraler Grenzwertsatz: Für die Summe $S = \sum_{i=1}^N X_i$ von identischen und unabhängigen Zufallsvariablen X_i hat man im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ die universelle Wahrscheinlichkeitsverteilung (*Gauß-Verteilung*)

$$P(S = a)da = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_S} \exp\left[-\frac{(a - \langle S \rangle)^2}{2\sigma_S^2}\right] da$$

Für einen Beweis, siehe z.B. Reiff.

In der Praxis verwenden wir oft die vereinfachte Schreibweise $P(X)$, wobei zwischen der Zufallsvariablen und ihrem aktuellen Wert nicht unterschieden wird.

5.3 Das Spinsystem

Als Beispiel werden wir öfter ein System von N Spins mit den Einstellungen $s_i = \pm 1/2$ betrachten. Dies kann als ein Modellsystem für ein Gas magnetischer Moleküle betrachtet werden.

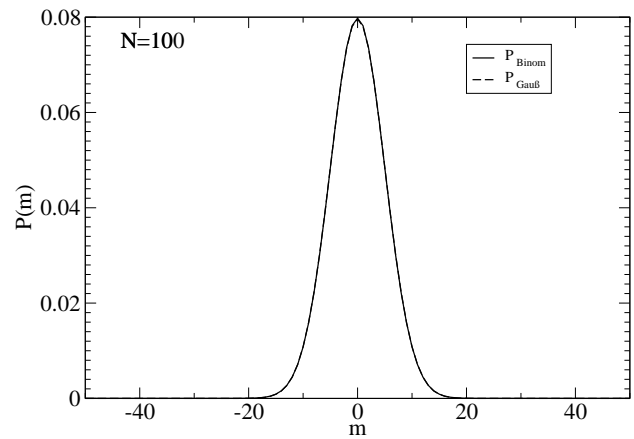
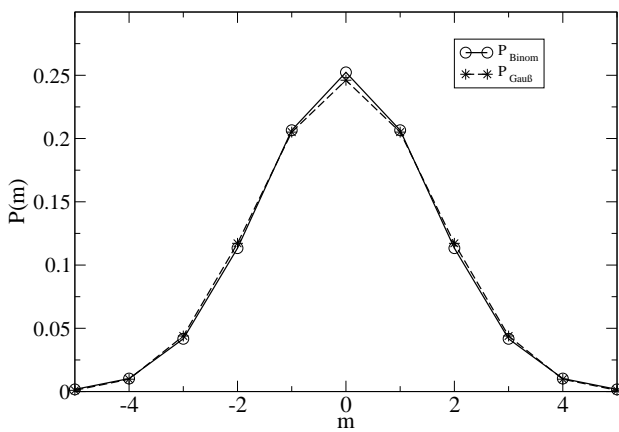
Sei N_{\pm} die Anzahl der Spins mit $s_i = \pm 1/2$ und $m = (N_+ - N_-)/2 = N_+ - N/2$. Dann erhalten wir die Magnetisierung (in z Richtung)

$$M = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N g\mu_B s_i = \left(\frac{N_+}{2} - \frac{N_-}{2}\right) \frac{g\mu_B}{V} = m \frac{g\mu_B}{V}$$

welche eine typische Zufallsvariable ist. Hierbei ist V das Volumen des Spinsystems ist, welches proportional zu N ist.

Wir nehmen an, dass $P(s_i = 1/2) = p$ für alle Spins gilt, die zunächst als unabhängige Zufallsvariablen betrachtet werden (Vernachlässigung der Spin-Spin Wechselwirkung im dünnen Gas). Dann folgt N_+ einer Binominalverteilung mit $P(N_+ = i) = P_{\text{Binom}}(N_+ = i) = p^i(1-p)^{N-i} \binom{N}{i}$. Aus dem zentralen Grenzwertsatz folgt für $N \rightarrow \infty$

$$P(N_+ = i) \sim P_{\text{Gauß}}(N_+ = i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N p(1-p)}} \exp\left(-\frac{(i - Np)^2}{2N p(1-p)}\right)$$



) des Spinsystems für $p = 0.5$.

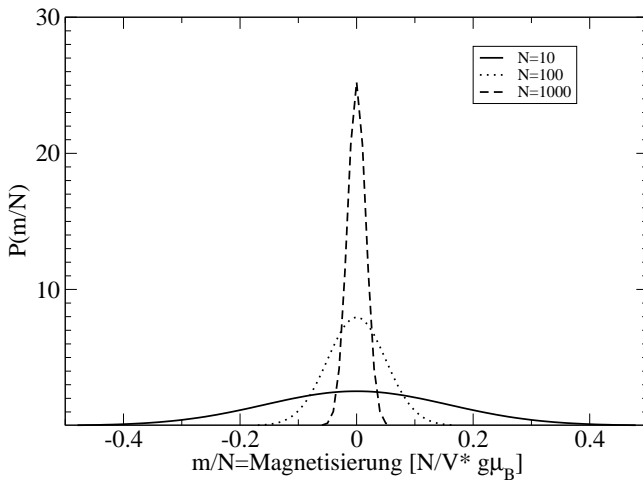


Abbildung 5.2: Wahrscheinlichkeitsverteilungen der mittleren Magnetisierung pro Spindichte für verschiedene Systemgrößen. ($p = 0.5$)

Speziell wird für $p = 1/2$ gerade $\langle m \rangle = 0$ und somit:

$$P_{\text{Binom}}(m = j) = P_{\text{Binom}}(N_+ = N/2 + j) = \frac{1}{2^N} \binom{N}{N/2 + j} \quad (5.5)$$

$$P_{\text{Gauß}}(m = j) = P_{\text{Gauß}}(N_+ = N/2 + j) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left(-\frac{2j^2}{N}\right) \quad (5.6)$$

Aus Abbildung 5.1 entnimmt man, dass beide Verteilungen schon bei recht kleinen N sehr gut übereinstimmen. Für $N = 100$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass $|m| > 26$ angenommen wird, kleiner als 7×10^{-8} (die Wahrscheinlichkeit, im Lotto sechs Richtige zu haben). Demnach ist es praktische ausgeschlossen, dass mehr als 75% aller Spins in eine Richtung zeigen. Abbildung 5.2 zeigt die Wahrscheinlichkeit eine bestimmte Magnetisierung (bei vorgegebener Spindichte N/V) zu beobachten. Hierbei wird angenommen, dass das Volumen proportional zur Anzahl der Spins ist. Man erkennt, dass mit wachsender Teilchenzahl die Magnetisierung $M = 0$ dominiert.

5.4 Darstellung der Wahrscheinlichkeits-Verteilung

Im Folgenden soll die probabilistische Beschreibung im Rahmen der Standard-Theorien der Theoretischen Physik formalisiert werden.

5.4.1 Klassischer Phasenraum

In der (Hamiltonschen) klassischen Mechanik wird jeder Zustand durch einen Punkt im $2f$ -dimensionalen Phasenraum der Koordinaten p_i, q_i definiert, dessen Dynamik durch die Hamiltonfunktion $H(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)$ bestimmt wird. Dann ist $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) d^f p d^f q$ die Wahrscheinlichkeit, den Zustand im Volumen $d^f p d^f q$ um \mathbf{p}, \mathbf{q} zu finden. Die Kontinuitätsgleichung im Phasenraum liefert:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) = - \sum_{i=1}^f \left[\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \underbrace{\dot{p}_i}_{=-\frac{\partial H}{\partial q_i}} + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \underbrace{\dot{q}_i}_{=\frac{\partial H}{\partial p_i}} \right] = \{\rho, H\}$$

mit der Poisson-Klammer $\{\rho, H\}$ (vergl. Theoretische Physik Ia).

Demnach sind Verteilungen $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = f(H(\mathbf{p}, \mathbf{q}))$, die eine Funktion der (zeitunabhängigen) Hamiltonfunktion sind, stationär.

5.4.2 Quantenmechanische Dichtematrix

Quantenmechanisch ist jeder Zustand eine Linearkombination $|\Psi\rangle = \sum_i a_i |\varphi_i\rangle$ von Basiszuständen $|\varphi_i\rangle$ des Vielteilchen-Hilbertraumes. Das Ensemble besteht aus verschiedenen normierten Zuständen $|\Psi\rangle$. Erwartungswerte einer Observablen \hat{A} lassen sich dann wie folgt umformen:

$$\langle \langle \hat{A} \rangle_{\text{Qm Erwartungswert}} \rangle_{\text{Ensemble}} = \left\langle \sum_{i,j} a_i^* \underbrace{\langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle}_{=A_{ij}} a_j \right\rangle_{\text{Ensemble}}$$

und man erhält

$$\langle \langle \hat{A} \rangle_{\text{Qm Erwartungswert}} \rangle_{\text{Ensemble}} = \sum_{i,j} A_{ij} \rho_{ji} \equiv \text{Spur}\{\hat{A} \hat{\rho}\}$$

mit der *Dichtematrix*

$$\rho_{ij} = \langle a_i a_j^* \rangle_{\text{Ensemble}}$$

und dem *Dichteoperator*

$$\hat{\rho} = \sum_{i,j} |\varphi_i\rangle \rho_{ij} \langle \varphi_j|$$

Aus der Normierung der einzelnen Zustände $\sum_i |a_i|^2 = 1$ folgt

$$\text{Spur}\{\hat{\rho}\} = \sum_i \langle |a_i|^2 \rangle_{\text{Ensemble}} = 1 \quad (5.7)$$

Da die Dichtematrix hermitesch ist, gibt es eine Basis $|\tilde{\varphi}_i\rangle$ des Hilbertraumes, in der sie diagonal, d.h.

$$\tilde{\rho}_{ij} = \langle \tilde{\varphi}_i | \hat{\rho} | \tilde{\varphi}_j \rangle = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \lambda_2 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \lambda_3 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \hat{\rho} = \sum_i |\tilde{\varphi}_i\rangle \lambda_i \langle \tilde{\varphi}_i|$$

Dabei gilt für die Eigenwerte λ_i :

1. $\lambda_i \in \mathbb{R}$, da Eigenwerte einer hermiteschen Matrix
2. $\lambda_i \geq 0$, da sie die Wahrscheinlichkeit angeben, dass das System den Zustand $|\tilde{\varphi}_i\rangle$ annimmt.
3. Es gilt $\sum_i \lambda_i = 1$ wegen Gl. (5.7).

Da

$$\hat{\rho}\hat{\rho} = \sum_i |\tilde{\varphi}_i\rangle \lambda_i^2 \langle \tilde{\varphi}_i|$$

folgt aus $\hat{\rho}\hat{\rho} = \hat{\rho}$ direkt, dass $\lambda_i \in \{0, 1\}$. Da $\sum_i \lambda_i = 1$, gibt es dann genau ein n mit $\lambda_n = 1$ und $\lambda_i = 0$ für $i \neq n$. In diesem Fall liegt ein *reiner Zustand* $|\tilde{\varphi}_n\rangle$ vor. In einem *Gemisch* ist mehr als ein $\lambda_i \neq 0$. Also folgt für diese i , dass $\lambda_i^2 < \lambda_i$ gilt. Deswegen ist dann $\text{Spur}\{\rho^2\} < 1$. Zusammengefasst haben wir:

$\text{Spur}\{\rho^2\} = 1 \iff$ Reiner Zustand mit Dichteoperator $\hat{\rho} = \tilde{\varphi}_n\rangle\langle\tilde{\varphi}_n $
$\text{Spur}\{\rho^2\} < 1 \iff$ Gemischter Zustand

Die Zeitentwicklung des Dichteoperators folgt der *von Neumann Gleichung*

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \langle |\Psi\rangle\langle\Psi| \rangle_{\text{Ensemble}} = \left\langle \left(\frac{1}{i\hbar} \hat{H} |\Psi\rangle \right) \langle\Psi| + |\Psi\rangle \left(\langle\Psi| \frac{i}{\hbar} \hat{H} \right) \right\rangle_{\text{Ensemble}} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{\rho}, \hat{H}] \rangle_{\text{Ensemble}} .$$

Man liest direkt ab:

Ist der Dichteoperator eine Funktion des Hamiltonoperators $\hat{\rho} = f(\hat{H})$, so ist er stationär.

5.5 Programm der Thermodynamik

Ziel der Thermodynamik ist es

- „Exakte“ Aussagen über makroskopische Systeme
- Statistische Aussagen über mikroskopische (atomare) Systeme

zu machen. Hierbei gibt man lediglich makroskopische Größen, wie Volumen, Gesamtenergie, Teilchenzahl, etc vor. Diese stellen Nebenbedingungen für die mikroskopischen Freiheitsgrade (klassischer Phasenraum oder quantenmechanische Zustände) dar. So sind z.B. für ein isoliertes System alle Erhaltungsgrößen (insbesondere die Gesamtenergie) und das Volumen konstant. Das System hat dann aber immer noch eine Vielzahl mikroskopischen Freiheitsgrade hat.

5.5.1 Das grundlegende Postulat

Im Programm der Thermodynamik untersuchen wir anstelle eines definierten Zustandes mit festen Koordinaten bzw. Quantenzahlen ein *Ensemble von solchen Zuständen*, in dem man jedem Zustand eine bestimmte Wahrscheinlichkeit zuschreibt.

Dabei machen wir folgendes *grundlegendes Postulat*:

Im *thermodynamischen Gleichgewicht* wird ein isoliertes System durch ein statistisches Ensemble charakterisiert, das alle mit den Nebenbedingungen verträglichen Zustände mit gleicher Wahrscheinlichkeit annimmt.

5.5.2 Weshalb macht das statische Ensemble Sinn?

In der Realität liegt ein System mit einem definierten Zustand vor. Wodurch ist die Beschreibung durch eine Ensemble gerechtfertigt? Hierzu gibt es zwei Ansätze:

1. In der zeitlichen Entwicklung kommt das System $\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t)$ jedem zugänglichen Punkt im Phasenraum beliebig nahe (Ergodenhypothese). Das Zeitmittel einer Phasenraumfunktion $A(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ entspricht dann dem Ensemblemittel, d.h.

$$\frac{1}{T} \int_0^T dt A(\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t)) = \int d^3q d^3p \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) A(\mathbf{p}, \mathbf{q})$$

Damit entspricht die Wahl des Ensembles einer Mittelung über die Zeit. Dabei ergibt sich das Problem, dass man die Zeit T in der Regel sehr groß wählen muss, um einen repräsentativen Teil des Phasenraumes zu durchlaufen. Ferner ist die Ergodenhypothese nur für spezielle Hamiltonfunktionen beweisbar.

2. Das Ensemble beschreibt die Unkenntnis des Betrachters. Gleiche Wahrscheinlichkeit aller Zustände bedeutet maximale Unkenntnis. (Informationstheoretischer Zugang, siehe z.B. Schlögl.) Zu diskutieren ist dabei die Frage, ob sich das System unterschiedlich verhält, je nachdem ob ein Beobachter mehr oder weniger Kenntnis von Details hat.

5.5.3 Welche Aussagen kann man aus dem Ensemble verschiedener Zustände ziehen?

Für große Systeme und makroskopische Observablen zeigt die Verteilungsfunktion des Wertes der Observablen häufig einen extrem scharfen Peak. Dann stimmt der statistische Mittelwert der Observablen (bzw. der Wert mit höchster Wahrscheinlichkeit) mit dem Messwert für den vorliegenden Zustand mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit sehr genau überein. Dies ist immer dann der Fall, wenn sich der Phasenraum in viele nahezu unabhängige und nahezu identische Teilräume zerlegen lässt, die gleichartig in die Observable eingehen. Andernfalls (z.B. auf der atomaren Skala) kann man nur *Wahrscheinlichkeitsaussagen* machen.

Kapitel 6

Gleichgewichts-Verteilungen

6.1 Mikrokanonische Verteilung und Entropie

Wir betrachten ein *abgeschlossenes System*, d.h. die Energie, die Teilchenzahl und das Volumen sind fest vorgegeben.

Das Gleichverteilungspostulat besagt, dass alle möglichen Zustände (*Mikrozustände*) gleich wahrscheinlich sind. Die entsprechende Wahrscheinlichkeits-Verteilung nennt man die *Mikrokanonische Verteilung*. Es gilt (klassisch)

$$\rho(p, q; E) = \begin{cases} \text{const} & \text{wenn } H(p, q) = E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Zur Vermeidung der Singularität wählt man in der Regel eine endliche Energiebreite $E - \Delta E < H < E$.

Beispiel 1: *Eindimensionaler harmonischer Oszillator* $H(p, q) = p^2/2m + m\omega^2/2$. Die Zustände $E - \Delta E < H < E$ bilden eine Scheibe der Fläche:

$$\Gamma = \int dq \int dp \Theta(E - H) \Theta(H - E + \Delta E)$$

Variablentransformation $x = q\sqrt{m\omega^2/2}$, $y = p/\sqrt{2m}$. Dann ist $H(x, y) = x^2 + y^2$ und

$$\Gamma = \frac{2}{\omega} \underbrace{\int dx \int dy}_{\int dr 2\pi r} \underbrace{\Theta(E - x^2 - y^2)}_{\Theta(E - r^2)} \underbrace{\Theta(x^2 + y^2 - E + \Delta E)}_{\Theta(r^2 - E + \Delta E)} = \frac{4\pi}{\omega} \int_{\sqrt{E - \Delta E}}^{\sqrt{E}} dr r = \frac{2\pi}{\omega} \Delta E$$

Damit erhalten wir:

$$\rho(p, q; E) = \begin{cases} 1/\Gamma & \text{wenn } E - \Delta E < H(p, q) < E \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Beispiel 2: *N Spins im Magnetfeld* $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$

$$H = -\boldsymbol{\mu}_{\text{ges}} \cdot \mathbf{B} = \sum_i -s_i g \mu_B B = -g \mu_B B m$$

In der mikrokanonische Verteilung (mit $\Delta E = |g\mu_B B|$) sind alle Zustände mit $E - \Delta E < -g\mu_B Bm < E$ gleich wahrscheinlich. Dies bedeutet $m = m_E = -[E/g\mu_B B]$.¹ Also gibt es $\Gamma(E) = \binom{N}{N/2+m_E}$ Möglichkeiten, die Spins so zu kombinieren, dass die Gesamtenergie E realisiert wird. Für 4 Spins und $E = -g\mu_B B/2$ ergibt sich $m_E = -[-1/2] = 1$ und $\Gamma(E) = 4$. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ist:

$$P(s_1, s_2, s_3, s_4) = \begin{cases} \frac{1}{4} & \text{für } \{++++\}, \{++--\}, \{+-++\}, \{-+++ \} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht werden isolierte Systeme bei festen extensiven Variablen E, V, N, \dots durch die *mikrokanonische Verteilung* beschrieben. Dabei ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\rho = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma} & \text{falls Zustand mit Vorgaben verträglich} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

und

$$\Gamma(E) = \frac{\text{Phasenraumvolumen}}{\text{Anzahl}} \text{ der zulässigen Zustände}$$

Betrachtet man zwei entkoppelte abgeschlossene Systeme nebeneinander, so ist das gesamte Phasenraumvolumen gerade das Produkt $\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)$ beider Teile. Damit ist das Phasenraumvolumen keine extensive Größe, die linear mit der Systemgröße wächst. Eine solche extensive Größe erhält man, wenn man den Logarithmus bildet. Deswegen definieren wir die

Entropie $S(E) = k_B \log(\Gamma(E))$ eines isolierten Systems mit der *Boltzmann-Konstanten* $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$.

Die Entropie beschreibt die Größe des zulässigen Phasenraumvolumens².

6.2 Energieaustausch zweier Systeme: Temperatur

Teile ein isoliertes System mit festem N, E, V in zwei Teilsysteme mit N_1, E_1, V_1 und N_2, E_2, V_2 auf. Die beiden Teilsysteme seien im *thermischen Kontakt*, d.h. Energieaustausch ist möglich, Dagegen seien die Teilvolumina und Teilchenzahlen fixiert (z.B. zwei Getränkeflaschen in einer Isolierbox). Was können wir dann über die Energien E_1 und E_2 aussagen?

Für eine bestimmte Aufteilung der Energien $E_1, E_2 = E - E_1$ hat man $\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E - E_1)$ verschiedene Realisierungen. Da man die Energie beliebig aufteilen kann hat man

$$\Gamma(E) = \sum_{E_1} \Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E - E_1) \quad (E_1 \text{ in Schritten } \Delta E)$$

Realisierungen des Gesamtsystems, die alle die gleiche Wahrscheinlichkeit haben, da das isolierte Gesamtsystem durch die mikrokanonische Verteilung beschrieben wird. Demnach ist die Wahrscheinlichkeit, die Energie E_1 im Teilsystem 1 zu finden gerade $P(E_1) = \Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E -$

¹Die Gaußklammer $[x]$ bezeichnet die größte ganze Zahl, die nicht größer als x ist.

²Im klassischen Phasenraum hat Γ die Dimension $(\text{Js})^f$. Hier setzt man $S = k_B \log(\Gamma(E)/h^f)$, wobei das Plancksche Wirkungsquantum die Zellgröße $d^3p d^3q$ renormiert.

$E_1)/\Gamma(E)$. Welche Aufteilung hat nun die größte Wahrscheinlichkeit? Dies ergibt sich aus der Bedingung:

$$\frac{d}{dE_1} [\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E - E_1)] = 0$$

Damit folgt mit $E_2 = E - E_1$

$$\Gamma_2(E_2) \frac{d}{dE_1} \Gamma_1(E_1) - \Gamma_1(E_1) \frac{d}{dE_2} \Gamma_2(E_2) = 0 \quad \Rightarrow \quad \underbrace{\frac{d}{dE_1} \log(\Gamma_1(E_1))}_{\stackrel{!}{=} \frac{1}{k_B} \frac{d}{dE} S_1(E_1)} = \underbrace{\frac{d}{dE_2} \log(\Gamma_2(E_2))}_{\stackrel{!}{=} \frac{1}{k_B} \frac{d}{dE} S_2(E_2)}$$

Die wahrscheinlichste Aufteilung der Energie ist also durch die Bedingung

$$T_1 = T_2$$

gegeben, wobei die *Temperatur* T durch

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial}{\partial E} S(E) \quad (6.1)$$

definiert ist.

Dies ist die *thermodynamische Definition der Temperatur*. Später werden wir zeigen, dass diese Definition mit der Temperatur aus der Gasgleichung übereinstimmt.

6.2.1 Beispiel: Zwei Spinsysteme im thermischen Kontakt

Betrachte zwei Spinsysteme im thermischen Kontakt. Dabei sei die Gesamtenergie $E = -m_E g \mu_B B$ mit $m_E > 0$ vorgegeben. Betrachte nun die Aufteilung der Energie $E = E_1 + E_2$ (bzw. $m_1 + m_2 = m_E$) auf die beiden Teilsysteme (mit N_1, N_2 Spins).

Wir haben nun für beide Teilsysteme das Phasenraumvolumen

$$\Gamma(N_i, m_i) = \binom{N_i}{\frac{N_i}{2} + m_i} \approx 2^{N_i} \sqrt{\frac{2}{\pi N_i}} \exp\left(-\frac{2m_i^2}{N_i}\right) \quad (6.2)$$

wobei wir die Identität der Gln. (5.5,5.6) für $N \rightarrow \infty$ ausgenutzt haben. Damit lautet die Temperatur

$$\frac{1}{T_i} = k_B \frac{d}{dE_i} \log(\Gamma(N_i, m_i)) \approx \frac{4k_B}{g\mu_B B} \frac{m_i}{N_i}$$

Die Gleichheit der Temperatur beider Teilsysteme liefert dann $m_1/N_1 = m_2/N_2$ und aus $m_E = m_1 + m_2$ sowie $N = N_1 + N_2$ folgt, dass in der Aufteilung mit der höchsten Wahrscheinlichkeit $m_i = \tilde{m}_i = m_E N_i/N$ gilt.

Nun wollen wir die Anzahl der möglichen Aufteilungen direkt berechnen: Die Anzahl möglicher der möglichen Kombinationen mit m_1 (d.h. gleichzeitig $m_2 = m_E - m_1$) beträgt

$$\begin{aligned} F(m_1) &= \binom{N_1}{\frac{N_1}{2} + m_1} \binom{N_2}{\frac{N_2}{2} + m_2} \stackrel{\text{Gl. (6.2)}}{\approx} 2^N \frac{2}{\pi \sqrt{N_1 N_2}} \exp\left(-\frac{2m_1^2}{N_1} - \frac{2m_2^2}{N_2}\right) \\ &= 2^N \frac{2}{\pi \sqrt{N_1 N_2}} \exp\left[-\frac{2m_E^2}{N} - \frac{2N}{N_1 N_2} \left(m_1 - m_E \frac{N_1}{N}\right)^2\right] \end{aligned}$$

Damit nimmt $F(m_1)$ sein Maximum bei $\tilde{m}_1 = m_E N_1 / N$ an, wie wir oben bereits gezeigt haben. Dann ist $\tilde{m}_2 = m_E N_2 / N$. Für das Gesamtsystem gibt es

$$\Gamma(N, m_E) \approx 2^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left(-\frac{2m_E^2}{N}\right)$$

mögliche Zustände. Damit ist die Wahrscheinlichkeit einer Aufteilung mit m_1 gerade

$$P(m_1) = \frac{F(m_1)}{\Gamma(N, m_E)} \approx \sqrt{\frac{2N}{\pi N_1 N_2}} \exp\left[-\frac{2N}{N_1 N_2} \left(m_1 - m_E \frac{N_1}{N}\right)^2\right]$$

Die Breite dieser Gaußverteilung ist $\sigma_{m_1} = \sqrt{N_1 N_2 / 4N} \ll N/2$ für große N . Deswegen ist dann $m_1 \approx \tilde{m}_1$ mit großer (relativer) Genauigkeit erfüllt.

Betrachte nun die Entropien: Die Entropie des Gesamtsystems ist

$$S(m_E) = k_B \log \Gamma(N, m_E) \approx k_B \left[N \log 2 - \frac{2m_E^2}{N} + \frac{1}{2} \log \left(\frac{2}{\pi N} \right) \right]$$

Die Entropien der Teilsysteme sind $S_i(E_i) = k_B \log \Gamma(N_i, m_i)$ und wir haben $S_1(E_1) + S_2(m_2) = k_B \log F(m_1)$. Damit gilt:

Für die wahrscheinlichste Konfiguration gilt:

$$S_1(\tilde{m}_1) + S_2(\tilde{m}_2) = k_B \log F(\tilde{m}_1) = k_B \left[N \log 2 - \frac{2m_E^2}{N} + \log \left(\frac{2}{\pi \sqrt{N_1 N_2}} \right) \right]$$

Damit ist für große N_1, N_2 gerade $S(m_E) \approx S_1(\tilde{m}_1) + S_2(\tilde{m}_2)$. Zahlenbeispiel für $N = 1000, N_1 = N_2 = 500, m_E = 200$:

$$S(m_E) = 609.47 k_B \text{ und } S_1(\tilde{m}_1) + S_2(\tilde{m}_2) = 606.48 k_B$$

Zusammengefasst gilt:

Für zusammengesetzte *makroskopische Systeme im thermischen Kontakt* gilt:

- Die Energie teilt sich so auf beide Teilsysteme auf, dass ihre Temperaturen gleich sind.
- Gleichzeitig wird die Summe der beiden Teilentropien maximal.
- Die Gesamtentropie ist additiv, d.h. $S(E) \approx S_1(\tilde{E}_1) + S_2(\tilde{E}_2)$, wenn man die Energien \tilde{E}_i im Gleichgewicht betrachtet.

Daraus folgt, dass die *Entropie wächst*, wenn das System aus einer Anfangssituation mit $E_1 \neq \tilde{E}_1$ in das Gleichgewicht relaxiert.

6.3 Kanonische Verteilung

Betrachte ein System mit fester Teilchenzahl und festem Volumen, das die Energiezustände $|i\rangle$ mit der Energie E_i annehmen kann. Dabei kann das System Energie mit einem großen System mit Phasenraumvolumen $\Gamma_R(E_R)$ austauschen (*Thermischer Kontakt mit dem*

Reservoir). Beide Systeme zusammen sollen ein isoliertes System bilden, dessen Gesamtenergie $E_G = E_i + E_R$ fest vorgegeben ist.

Mögliche Zustände:

Zustand des Systems	Energie des Reservoirs	Anzahl von Realisierungen
$ 1\rangle$	$E_G - E_1$	$\Gamma_R(E_G - E_1)$
$ 2\rangle$	$E_G - E_2$	$\Gamma_R(E_G - E_2)$
...
Gesamtzahl der Realisierungen		$\Gamma_G = \sum_i \Gamma_R(E_G - E_i)$

Nach dem grundlegenden Postulat sind für das isolierte Gesamtsystem alle Zustände gleich wahrscheinlich. Damit ist die Wahrscheinlichkeit, dass der Zustand $|i\rangle$ vorliegt gerade:

$$p(i) = \frac{\Gamma_R(E_G - E_i)}{\Gamma_G}$$

Nun ist die Energie des Systems E_i viel kleiner als die Energie der Gesamtsystems und wir wollen $\Gamma_R(E_G - E_i)$ entsprechend nähern. Wie im folgenden Beispiel 6.3.1 demonstriert wird, konvergiert die Tailorentwicklung von $\Gamma_R(E_G - E_i)$ um E_G schlecht, da $\Gamma_R(E)$ für große System exponentiell von der Energie abhängt. Dagegen konvergiert

$$\log \Gamma_R(E_G - E_i) \approx \log \Gamma_R(E_G) - E_i \frac{d}{dE} \log \Gamma_R(E)|_{E=E_G} + \dots$$

für große Teilchenzahlen gut. Nun entspricht

$$\beta = 1/(k_B T) = \frac{d}{dE} \log \Gamma_R(E)|_{E=E_G}$$

gerade der inversen Temperatur des Reservoirs, und wir erhalten $\Gamma_R(E_G - E_i) \approx \Gamma_R(E_G) e^{-\beta E_i}$ und $\Gamma_G = \Gamma_R(E_G) \sum_i e^{-\beta E_i}$. Daraus folgt

Für ein System mit den Zuständen $|i\rangle$ mit der Energie E_i , das im thermischen Kontakt mit einem Reservoir der Temperatur T ist, werden die einzelnen Zustände mit der Wahrscheinlichkeit

$$p(i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \quad \text{mit der Zustandssumme } Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (6.3)$$

angenommen. Dabei ist $\beta = 1/k_B T$. Dies ist die *kanonische Verteilung*.

6.3.1 Beispiel 1: Spinsystem als Reservoir

Für das Spinsystem haben wir nach Gl. (6.2)

$$\Gamma(N, E) = 2^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp\left(-\frac{2E^2}{\alpha^2 N}\right) \quad \text{mit } \alpha = g\mu_B B$$

Damit lautet die Taylorentwicklung

$$\Gamma(N, E_G - E_i) = \Gamma(N, E_G) + \Gamma(N, E_G) \frac{-4E_G}{\alpha^2 N} (-E_i) + \frac{1}{2} \Gamma(N, E_G) \left[\frac{-4}{\alpha^2 N} + \left(\frac{-4E_G}{\alpha^2 N} \right)^2 \right] (-E_i)^2 + \dots$$

Für eine endliche Magnetisierung (z.B. $m_E \sim N/4$) ist $E_G \sim -\alpha N/4$. Ferner ist E_i von der Größenordnung der Energie einzelner Spins, d.h. $E_i \sim \alpha$. Dann ist der Term der zweiten Ordnung halb so groß wie der Term der ersten Ordnung und die Reihe konvergiert schlecht.

Dagegen ist für

$$\begin{aligned} \log \Gamma(N, E_G - E_i) &= \log \left(2^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \right) \left(-\frac{2(E_G - E_i)^2}{\alpha^2 N} \right) \\ &= \log \left(2^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \right) \left(-\frac{2E_G^2}{\alpha^2 N} - \frac{4E_G}{\alpha^2 N}(-E_i) - \frac{1}{2} \frac{4}{\alpha^2 N}(-E_i)^2 \right) \end{aligned}$$

der Term der zweiten Ordnung um einen Faktor $2/N$ kleiner als der Term der ersten Ordnung und stellt somit eine gute Approximation dar.

6.3.2 Beispiel 2: Ein Spin im Kontakt mit einem Reservoir

Der Spin hat zwei mögliche Zustände $|s\rangle$ mit $s = \pm 1/2$ und $E_s = -g\mu_B B s = -\alpha s$. Daraus folgt:

$$\begin{aligned} Z &= e^{\beta\alpha/2} + e^{-\beta\alpha/2} = 2 \cosh(\beta\alpha/2) \\ p\left(\frac{1}{2}\right) &= \frac{e^{\beta\alpha/2}}{Z} \quad p\left(-\frac{1}{2}\right) = \frac{e^{-\beta\alpha/2}}{Z} \end{aligned}$$

und wir erhalten das mittlere magnetische Moment

$$\langle \mu \rangle = p\left(\frac{1}{2}\right) \frac{g\mu_B}{2} + p\left(-\frac{1}{2}\right) \frac{-g\mu_B}{2} = \frac{g\mu_B}{2} \frac{e^{\beta\alpha/2} - e^{-\beta\alpha/2}}{2 \cosh(\beta\alpha/2)} = \frac{g\mu_B}{2} \tanh(\beta\alpha/2)$$

6.3.3 Beispiel 3: N Spins im Kontakt mit einem Reservoir

Das gesamte magnetische Moment $\mu_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^N \mu_i$ ist eine neue Zufallsvariable.

Für die Verteilung der einzelnen magnetischen Momente gilt nach dem letzten Abschnitt:

$$\begin{aligned} \langle \mu_i \rangle &= \frac{g\mu_B}{2} \tanh(\beta\alpha/2) \\ \sigma_{\mu_i}^2 &= p\left(\frac{1}{2}\right) \left(\frac{g\mu_B}{2}\right)^2 + p\left(-\frac{1}{2}\right) \left(-\frac{g\mu_B}{2}\right)^2 - \langle \mu_i \rangle^2 = \left(\frac{g\mu_B}{2}\right)^2 [1 - \tanh^2(\beta\alpha/2)] \\ &= \left(\frac{g\mu_B}{2}\right)^2 \frac{1}{\cosh^2(\beta\alpha/2)} \end{aligned}$$

Unter der Annahme, dass die einzelnen μ_i unabhängige Zufallsvariable sind, erhalten wir aus (5.3,5.4) für das gesamte magnetische Moment des N -Teilchen-Systems.

$$\begin{aligned} \langle \mu_{\text{ges}} \rangle &= N \frac{g\mu_B}{2} \tanh(\beta\alpha/2) \\ \sigma_{\mu_{\text{ges}}}^2 &= N \left(\frac{g\mu_B}{2}\right)^2 \frac{1}{\cosh^2(\beta\alpha/2)} \end{aligned}$$

Da die Standardabweichung wesentlich langsamer als der Mittelwert wächst, wird die Verteilung von μ_{ges} im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ scharf und mit großer relativer Genauigkeit gilt $\mu_{\text{ges}} = \langle \mu_{\text{ges}} \rangle$. Dann ist auch die Gesamtenergie des Spinsystems $E = -\mu_{\text{ges}}B$ mit großer relativer Genauigkeit festgelegt und die Wahrscheinlichkeitsverteilung entspricht der mikrokanonischen Verteilung.

Für nicht allzu große Temperaturen mit $\beta\alpha/2 \ll 1$ gilt $\tanh(\beta\alpha/2) \approx \beta\alpha/2$ und es folgt das Curie'sche Gesetz (nach Pierre Curie)

$$\langle \mu_{\text{ges}} \rangle \approx N \left(\frac{g\mu_B}{2} \right)^2 \frac{B}{k_B T}$$

6.3.4 Beispiel 4: Maxwell-Verteilung

Betrachte ein einzelnes Gasmolekül der Masse m , das in einen Kasten mit dem Volumen V eingesperrt ist. Die Gravitation soll vernachlässigt werden. Wie lautet die Verteilung der Orte und Impulse (bzw. Geschwindigkeiten)?

Mit der Hamiltonfunktion $H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = p^2/2m$ eines freien Teilchens lautet die Zustandssumme

$$Z = \int d^3p \int_V d^3q \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) = V 4\pi \int dp p^2 \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) = V 4\pi \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{3/2}$$

Damit erhalten wir die Verteilung

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \frac{\exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right)}{V(2m\pi k_B T)^{3/2}}$$

die unabhängig von Ort \mathbf{q} ist. Die Wahrscheinlichkeit ein Molekül der Geschwindigkeit $|\mathbf{v}| = v$ zu finden, ist durch die *Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung*

$$P(v) = \underbrace{\int d^3p}_{=4\pi \int dp p^2} \int_V d^3q \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \underbrace{\delta(v - |\mathbf{p}|/m)}_{=m\delta(p-mv)} = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$$

gegeben.

6.3.5 Allgemeine Formulierung

Die kanonische Verteilung kann man in der Quantenstatistik wie folgt allgemein formulieren: Wähle eine Basis $|\varphi_i\rangle$ aus Eigenzuständen von \hat{H} . Nach Gl. (6.3) folgt dann $p(i) = e^{-\beta E_i}/Z$ mit $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$. Damit lautet der Dichteoperator

$$\hat{\rho} = \sum_i p(i) |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i| = \sum_i \frac{1}{Z} \underbrace{e^{-\beta E_i} |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|}_{=e^{-\beta \hat{H}} |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}} \underbrace{\sum_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|}_{=\hat{1}}$$

Entsprechend ist $Z = \text{Spur}\{e^{-\beta \hat{H}}\}$. Damit hat man eine basisunabhängige Darstellung von $\hat{\rho}$ gefunden. Zusammenfassend gilt

Für ein System, das im thermischen Kontakt mit einem Reservoir der Temperatur T ist, gilt die Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$\text{klassisch} \quad \rho(p, q) = \frac{e^{-\beta H(p, q)}}{Z} \quad \text{mit } Z = \int d^f p d^f q e^{-\beta H(p, q)} \quad (6.4)$$

$$\text{quantenmechanisch} \quad \hat{\rho} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} \quad \text{mit } Z = \text{Spur}\{e^{-\beta \hat{H}}\} \quad (6.5)$$

Bemerkung: In beiden Fällen ist ρ eine Funktion von H , also eine stationäre Gesamtheit.

6.4 Großkanonische Verteilung

Betrachte ein abgeschlossenes System mit Energie E , Volumen V und Teilchenzahl N , das in zwei Teilsysteme mit E_1, V_1, N_1 und E_2, V_2, N_2 aufgeteilt wird. Dabei soll Energie und Teilchenaustausch zwischen den Teilsystemen möglich sein, während die Teilvolumina fest sind. Dann lautet das Zustandsvolumen des Gesamtsystems:

$$\Gamma(N, E) = \sum_{E_1, N_1} \Gamma_1(N_1, E_1) \Gamma_2(N - N_1, E - E_1)$$

und die Wahrscheinlichkeit N_1 Teilchen mit der Gesamtenergie E_1 im Teil 1 zu finden ist:

$$P(N_1, E_1) = \frac{\Gamma_1(N_1, E_1) \Gamma_2(N - N_1, E - E_1)}{\Gamma(N, E)}$$

Bedingung für das Maximum von $P(N_1, E_1)$:

$$\frac{\partial P(N_1, E_1)}{\partial E_1} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial P(N_1, E_1)}{\partial N_1} = 0$$

Aus der linken Bedingung folgt $T_1 = T_2$ wie in Abschnitt 6.2. Entsprechend wird die zweite Bedingung umgeformt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N_1} [\Gamma_1(N_1, E_1) \Gamma_2(N - N_1, E - E_1)] &= \Gamma_2(N_2, E_2) \frac{\partial}{\partial N_1} \Gamma_1(N_1, E_1) - \Gamma_1(N_1, E_1) \frac{\partial}{\partial N_2} \Gamma_2(N_2, E_2) = 0 \\ \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial N_1} \log[\Gamma_1(N_1, E_1)] &= \frac{\partial}{\partial N_2} \log[\Gamma_2(N_2, E_2)] \end{aligned}$$

Da $S(N, E) = k_B \log[\Gamma(N, E)]$ folgt

Die wahrscheinlichste Aufteilung von Energie und Teilchenzahl ist durch die Bedingungen

$$T_1 = T_2 \quad \text{und} \quad \mu_1 = \mu_2$$

gegeben, wobei das *chemische Potential* μ durch

$$\mu = -T \frac{\partial}{\partial N} S(N, E) \quad (6.6)$$

definiert ist. Für makroskopische System nimmt N_1 (ebenso wie E_1) mit großer relativer Genauigkeit den wahrscheinlichsten Wert an.

Betrachte nun ein System mit Teilchenzahl N und Energiezuständen $E_i(N)$, das mit einem Reservoir Teilchen und Energie austauscht (z.B. eine offene Flasche in einem abgeschlossenen Raum). Das Gesamtsystem aus System und Reservoir sei isoliert, so dass die Teilchenzahl N_g und die Energie E_g fest vorgegeben sei. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, das System mit N Teilchen im Zustand $|i\rangle$ zu finden gerade

$$P(N, i) = \frac{\Gamma_R(N_g - N, E_g - E_i(N))}{\sum_{i,N} \Gamma_R(N_g - N, E_g - E_i(N))}$$

Wie in Abschnitt 6.3 entwickeln wir

$$\begin{aligned} \Gamma_R(N_g - N, E_g - E_i(N)) &= \exp \left[\frac{1}{k_B} S_R(N_g - N, E_g - E_i(N)) \right] \\ &\approx \exp \left\{ \frac{1}{k_B} \left[S_R(N_g, E_g) - N \underbrace{\frac{\partial}{\partial N} S_R(N_g, E_g)}_{=-\mu_R/T_R} - E_i(N) \underbrace{\frac{\partial}{\partial E} S_R(N_g, E_g)}_{=1/T_R} \right] \right\} \end{aligned}$$

und erhalten als Wahrscheinlichkeitsverteilung die

großkanonische Verteilung

$$p(N, i) = \frac{e^{\beta(\mu_R N - E_i(N))}}{Y} \quad \text{mit der großkanonischen Zustandssumme } Y = \sum_{N,i} e^{\beta(\mu_R N - E_i(N))} \quad (6.7)$$

Bemerkung: Für mehrere Teilchensorten a, b, c gilt entsprechend

$$p(N_a, N_b, N_c, i) = \frac{e^{\beta(\mu_a N_a + \mu_b N_b + \mu_c N_c - E_i(N_a, N_b, N_c))}}{Y}$$

wobei μ_a das chemische Potential der Spezies a im Reservoir ist.

6.5 Erwartungswerte

Wir definieren die

Innere Energie $U = \langle E \rangle$ als Erwartungswert der Energie der möglichen Zustände des Systems.

Bestimme nun die Erwartungswerte $U = \langle E \rangle$ sowie $\langle N \rangle$ in verschiedenen Systemen:

Isoliertes System: Hier sind E und N fest vorgegeben. D.h. $U = E$ und $\langle N \rangle = N$

System mit Energieaustausch: N ist fest vorgegeben. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für E wird über die kanonische Verteilung durch die Temperatur des Reservoirs bestimmt. Wir erhalten

$$U = \sum_i P(i) E_i = \frac{1}{Z} \sum_i \underbrace{E_i e^{-\beta E_i}}_{=-\frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_i}} = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log[Z(T, N, V)] \quad (6.8)$$

wobei $d/d\beta = -k_B T^2 d/dT$ verwendet wurde.

System mit Energie- und Teilchenaustausch: Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für E und N wird über die großkanonische Verteilung durch die Temperatur und das chemische Potential des Reservoirs bestimmt. Wir erhalten

$$\langle N \rangle = \sum_{N,i} P(N,i) N_i = \frac{1}{Y} \sum_{N,i} \underbrace{N_i e^{\beta(\mu N - E_i(N))}}_{= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} e^{\beta(\mu N - E_i(N))}} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \log[Y(T, \mu, V)] \quad (6.9)$$

sowie

$$U = \sum_{N,i} P(N,i) E_i(N) = \frac{1}{Y} \sum_{N,i} \underbrace{E_i(N) e^{\beta(\mu N - E_i(N))}}_{= (-\frac{\partial}{\partial \beta} + \mu N) e^{\beta(\mu N - E_i(N))}} = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log[Y(T, \mu, V)] + \mu \langle N \rangle \quad (6.10)$$

Die Zustandssummen enthalten also alle Informationen über die Mittelwerte der fluktuierenden Variablen des Systems. (Für makroskopische Systeme ist dieser Mittelwert mit großer relativer Genauigkeit der aktuelle Wert.) Hierzu muss man die Zustandssummen als Funktionen ihrer *natürlichen Variablen* (die im System vorgegebenen Größen sowie für fluktuierende Größen Temperatur bzw. chemisches Potential des Reservoirs) ausdrücken.

6.6 Der Druck

6.6.1 Definition des Druckes eines Systems

Unser System sei das Innere eines Standzylinders mit Fläche A , auf dessen beweglichem Kolben ein Gewicht der Masse m steht, das die Kraft $\mathbf{F} = -mg\mathbf{e}_z$ auf den Kolben ausübt. (Der Luftdruck wird hier nicht betrachtet; er kann als Teil des Gewichtes betrachtet werden.) Damit hat man einen *Druck* $P_{\text{ext}} = mg/A$ der von außen auf das System wirkt. Die Höhe des Kolbens sei z , so dass das Volumen Az beträgt.

Nun besagt das d'Alembertsche Prinzip, dass im *mechanischen Gleichgewicht* bei einer virtuellen Verrückung des Kolbens um δz sich die Gesamtenergie nicht ändert. Dies bedeutet

$$0 = \delta E_{\text{gesamt}} = \underbrace{mg\delta z}_{\text{Potentielle Energie des Gewichtes}} + \delta E_{\text{System}}^\ell = \left(P_{\text{ext}} + \frac{dE_{\text{System}}^\ell}{dV} \right) \delta V \quad (6.11)$$

Die Änderung der Energie des Systems erfolgt dabei durch die Änderung der Energie der aktuellen Realisierung ℓ (Mikrozustand) des Systems. Mittelt man über alle möglichen Mikrozustände, so definieren wir den

Druck des Systems

$$P = - \left\langle \frac{dE_{\text{System}}^\ell}{dV} \right\rangle \quad (6.12)$$

Das System ist dann im mechanischen Gleichgewicht mit der Umgebung, wenn $P = P_{\text{ext}}$ gilt.

6.6.2 Beispiel: Gas in einem Kasten

Wir betrachten ein Gas von N wechselwirkungsfreien Teilchen der Masse m , das in einem Würfel mit Kantenlänge L eingeschlossen ist. Die Quantenzustände eines Teilchens sind:

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right) \quad E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Ein Mikrozustand ℓ des Gases mit N Teilchen wird dann durch die Angabe von N Tupeln $(n_x^{(i)}, n_y^{(i)}, n_z^{(i)})$ charakterisiert. Dann gilt:

$$E_{\text{System}}^\ell = \sum_{i=1}^N E_{n_x^{(i)}, n_y^{(i)}, n_z^{(i)}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mV^{2/3}} \sum_{i=1}^N (\mathbf{n}^{(i)})^2$$

und somit folgt

$$\frac{dE_{\text{System}}^\ell}{dV} = -\frac{2}{3} \frac{1}{V^{5/2}} \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \sum_{i=1}^N (\mathbf{n}^{(i)})^2 = -\frac{2}{3V} E_{\text{System}}^\ell$$

und wir erhalten den Druck

$$P = \frac{2}{3V} \langle E_{\text{System}}^\ell \rangle = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$$

Für ein Gas der Temperatur T gilt die kanonische Verteilung mit der Zustandssumme (setze $a = \hbar^2 \pi^2 / (2mL^2)$)

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_{\ell} \exp\left(-\beta a (\mathbf{n}^{(i)})^2\right) = \left(\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta a n^2}\right)^{3N} \stackrel{\beta a \ll 1}{\approx} \left(\int_0^{\infty} dx e^{-\beta a x^2}\right)^{3N} = \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{a}}\right)^{3N}$$

mit $a = \hbar^2 \pi^2 / (2mL^2)$. Für ununterscheidbare Teilchen, darf man alle Permutationen der Teilchen nur einfach zählen und erhält

$$Z_{\text{ununterscheidbare Teilchen}} = \frac{1}{N!} \left(V \left(\frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{2\pi \hbar} \right)^3 \right)^N \quad (6.13)$$

Nach Gl. (6.8) folgt:

$$U = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log[Z(N, T, V)] = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{3N}{2} \log[T] = \frac{3N}{2} k_B T$$

Damit erhalten wir:

Die Zustandsgleichung des idealen Gases

$$PV = Nk_B T \quad (6.14)$$

gilt für wechselwirkungsfreie Moleküle im klassischen Grenzfall $N/V \ll (mk_B T)^{3/2} / \hbar^3$

Bemerkung: Die Bedingung $N/V \ll (mk_B T)^{3/2} / \hbar^3$ garantiert, dass die mittleren Besetzungen der einzelnen Niveaus klein gegen eins ist. In diesem Fall ist eine doppelte Besetzung eines Niveaus, die hier stillschweigend zugelassen wurde, unwahrscheinlich. Ansonsten ergeben sich Korrekturen, die davon abhängen, ob die Moleküle Fermionen oder Bosonen sind. Mit $N \geq 1$ folgt hieraus auch direkt $\alpha\beta \ll 1$, was oben benutzt wurde.

Kapitel 7

Thermodynamische Potentiale

7.1 Vollständige Differentiale der Entropie und Energie

Die Entropie eines isolierten Systems $S(E, N, V)$ hängt von der Energie, der Teilchenzahl und dem Volumen ab. Ändert man das Systemvolumen eines ansonsten abgeschlossenen Systems, so ändert sich die Energie des Systems entsprechend der Energieabhängigkeit der einzelnen Mikrozustände $E_{\text{System}}^\ell(V)$. Dabei ändert sich weder die Anzahl der Mikrozustände noch deren statistische Verteilung. Somit bleibt das Phasenraumvolumen und die Entropie bei diesem Prozess gleich¹. Daraus folgt für diesen Prozess

$$0 = dS = \left(\underbrace{\frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E}}_{=1/T \text{ (6.1)}} \underbrace{\left\langle \frac{dE^\ell}{V} \right\rangle}_{=-P \text{ (6.12)}} + \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial V} \right) dV \Leftrightarrow \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial V} = \frac{P}{T}$$

Mit Gl. (6.6) erhält man somit das vollständige Differential

$$dS = \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial E} dE + \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial N} dN + \frac{\partial S(E, N, V)}{\partial V} dV = \frac{1}{T} dE - \frac{\mu}{T} dN + \frac{P}{T} dV \quad (7.1)$$

Da $T > 0$ wächst die Entropie streng monoton mit der Energie. Deswegen kann man die Umkehrfunktion $E(S, N, V)$ bilden und erhält die Änderung der Energie

$$dE = \frac{\partial E(S, N, V)}{\partial S} dS + \frac{\partial E(S, N, V)}{\partial N} dN + \frac{\partial E(S, N, V)}{\partial V} dV = T dS + \mu dN - P dV \quad (7.2)$$

Bemerkung: Die Entropie bzw. die Energie kann noch von weiteren makroskopischen Parametern (z.B. die Scherung oder Magnetisierung eines Festkörpers) abhängen, die entsprechend behandelt werden können.

¹In der klassischen Mechanik kann man dies allgemein für adiabatische Prozesse (langsame Prozessführung) zeigen, siehe Landau Lifschitz I § 49.

7.2 Arbeit und Wärme

7.2.1 Definition

Betrachte Energieänderungen eines ansonsten isolierten Systems. Dazu kann man

- *mechanische Arbeit* δW an dem System leisten. Hierbei ändert man den makroskopischen Zustand des Systems. Wenn man das System komprimiert $dV < 0$, so fügt man die Arbeit $\delta W = -P_{ext}dV > 0$ zu. Hängt das System von weiteren Parametern (z.B. der Scherung) ab, so hat man weitere Möglichkeiten, Arbeit zuzuführen.
- Energie zuführen, ohne makroskopische Parameter des Systems zu ändern. Dies bedeutet, dass man den inneren Freiheitsgraden des Systems Energie zuführt, und man bezeichnet dies als Zufuhr von *Wärme* δQ .

Damit gilt für die Änderung der inneren Energie eines Systems:

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (7.3)$$

7.2.2 Beispiel

Betrachte ein Gas, das in einem Zylinder mit Kolben eingeschlossen ist. Die Wärmeleitfähigkeit des Zylinders sei schlecht, so dass ein Wärmeaustausch mit der Umgebung nur langsam geschieht. Am Anfang sei das Gas im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung, d.h. $T = T_{\text{Umgebung}}$ und habe das Volumen V_0 und die Energie U_0 .

Nun führt man folgenden Prozess durch

1. Komprimiere den Kolben schnell mit hohem äußeren Druck $P_{\text{Komp}} \gg P_{\text{Umgebung}}$ auf das Volumen V_1 . In der kurzen Zeit findet fast kein Wärmeaustausch statt. Also ist $\delta W_1 = -P_{\text{Komp}}(V_1 - V_0)$ und $\delta Q_1 = 0$. Daraus folgt $U_1 = U_0 + P_{\text{Komp}}(V_0 - V_1)$.
2. Lasse den Kolben bei Umgebungsdruck P_{Umgebung} auf das ursprüngliche Volumen zurück-schnellen. Dabei ist $\delta W_2 = -P_{\text{Umgebung}}(V_0 - V_1)$ und $\delta Q_2 = 0$. Also ist $U_2 = U_1 - P_{\text{Umgebung}}(V_0 - V_1) = U_0 + (P_{\text{Komp}} - P_{\text{Umgebung}})(V_0 - V_1) > U_0$.
3. Das System gibt auf einer längeren Zeitskala die Überschussenergie $(P_{\text{Komp}} - P_{\text{Umgebung}})(V_0 - V_1)$ in Form von Wärme an die Umgebung ab, so dass das System wieder im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung ist. Damit wird der Ausgangszustand wieder erreicht. Also ist $\delta W_3 = 0$ und $\delta Q_3 = -(P_{\text{Komp}} - P_{\text{Umgebung}})(V_0 - V_1) < 0$.

Für den Gesamtprozess gilt: $dU = 0$ aber $\delta Q < 0$ und $\delta W > 0$. Man erkennt, dass δW und δQ von der Prozessführung abhängen. Dies deutet das Symbol δ für die Änderung von Wärme und Arbeit an. Das Symbol d ist dagegen für prozessunabhängige Änderungen (z.B. ist die Volumenänderung dV immer eindeutig durch die Volumina des Anfangs- und Endpunktes bestimmt) vorbehalten.

7.2.3 Spontane Prozesse

Betrachte zwei isolierte makroskopische Systeme mit E_1, N_1, V_1 und E_2, N_2, V_2 . Dann ist die gesamte Entropie gerade

$$S_{\text{gesamt}} = S_1(E_1, N_1, V_1) + S_2(E_2, N_2, V_2)$$

Nun findet ein Wärmeaustausch $\delta E_1 = -\delta E_2$ zwischen den Systemen statt. Dann folgt:

$$\delta S_{\text{gesamt}} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \delta E_1$$

Sei nun $T_1 < T_2$. Dann wächst δS_{gesamt} für positives δE_1 (d.h. Wärmeübergang von 2 nach 1). Da $\Gamma = \exp(S/k_B)$ die Anzahl der möglichen Mikrozustände ist, gibt es nach dem Wärmeübergang (erheblich) mehr Realisierungen des Systems als vorher und somit hat der Zustand nach dem Wärmeübergang eine höhere Wahrscheinlichkeit als der Zustand vorher.

Zahlenbeispiel: Geht eine Wärmemenge von 1 pJ von 300 K nach 299 K über, so ist $\delta S = 10^{-17}$ J/K und das Phasenraumvolumen vergrößert sich um den Faktor 10^{350843} . Zum Vergleich: Die Erde besteht seit 5 Milliarden Jahren $\approx 10^{17}$ s.

Deswegen findet dieser Übergang spontan statt, dagegen ist für makroskopische Systeme $\delta E_1 < 0$ praktisch nicht zu beobachten.

Entsprechend gilt bei Teilchenaustausch

$$\delta S_{\text{gesamt}} = - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) \delta N_1$$

und bei Volumenaustausch (Verschiebung der Trennwand)

$$\delta S_{\text{gesamt}} = \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) \delta V_1$$

Ein Prozess tritt spontan auf, wenn dabei die Entropie des Gesamtsystems wächst. Dies ist der Fall, wenn

- Wärme von einem System mit hoher Temperatur einem System niedriger Temperatur zugeführt wird.
- Teilchen von einem System mit hohem chemischen Potential in ein System mit niedrigem chemischen Potential übergehen (bei gleicher Temperatur).
- Ein System mit hohem Druck sich auf Kosten eines Systems mit niedrigem Druck ausdehnt (bei gleicher Temperatur).

7.2.4 Reversible Prozesse

Wir definieren einen *reversiblen Prozess* durch die Eigenschaft, dass er in beide Richtungen ablaufen kann. Dies kann nur dann der Fall sein, wenn (bei Wärmeaustausch) die Temperaturen

beider Systeme gleich sind, da sonst die Richtung des Prozesses vorgegeben ist. Dies bedeutet, dass die Systeme im (thermischen) Gleichgewicht sind und der Prozess nicht stattfindet. Deswegen hat man in der Praxis stets eine kleine Temperaturdifferenz, wodurch der Prozess langsam ist. Der reversible Prozess entspricht dann dem Grenzfall verschwindender Temperaturdifferenz aber auch unendlicher Prozessdauer.

Somit gilt für

reversible Prozesse eines Systems mit der Umgebung bei

Wärmeaustausch	$T = T_{\text{Umgebung}}$
Teilchenaustausch	$T = T_{\text{Umgebung}}$ und $\mu = \mu_{\text{Umgebung}}$
Volumenänderung	$T = T_{\text{Umgebung}}$ und $P = P_{\text{Umgebung}}$

Betrachte nun einen Prozess, bei dem ein System sein Volumen ändert und Wärme ausgetauscht wird. Dann gilt mit den Gln. (7.2,7.3)

$$\delta Q - P_{\text{Umgebung}}dV = dU = TdS - PdV$$

Damit erhalten wir mit $P = P_{\text{Umgebung}}$ für reversible Prozesse

In einem reversiblen Prozess ohne Teilchenaustausch ist die Änderung der Entropie des Systems die zugefügte Wärme dividiert durch die Temperatur

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{reversibel}}}{T} \quad (7.4)$$

Führt man den Prozess dagegen *irreversibel*, d.h. spontan (und somit $(P - P_{\text{Umgebung}})dV > 0$), so folgt:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{irreversibel}}}{T} + \frac{1}{T}(P - P_{\text{Umgebung}})dV > \frac{\delta Q_{\text{irreversibel}}}{T}$$

7.3 Hauptsätze der Thermodynamik

Die Thermodynamik makroskopischer Systeme kann man anstelle des statistischen Zuganges mit dem Gleichverteilungspostulat auch auf folgenden Postulaten aufbauen (siehe z.B. Reif):

- 0. Hauptsatz:** Sind zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten System, so müssen sie auch miteinander im thermischen Gleichgewicht stehen.
- 1. Hauptsatz:** Jedem Makrozustand eines Systems kann eindeutig eine innere Energie U zugeordnet werden. Dabei ist $dU = \delta Q + \delta W$ für beliebige Prozesse. (Mayer, Joule, Helmholtz: 1840–1850)
- 2. Hauptsatz:** Jedem Makrozustand eines Systems kann eindeutig eine Entropie S zugeordnet werden. Dabei ist $dS \geq \delta Q/T$, wobei das Gleichheitszeichen für reversible Prozesse zwischen Gleichgewichtszuständen gilt. (Clausius, Thomson (später Lord Kelvin): 1848–1865; Vorangehende Arbeiten von Carnot 1824)
- 3. Hauptsatz:** Für $T \rightarrow 0^+$ strebt die Entropie eines generischen Gleichgewichtssystems gegen Null. (Nernst 1906)

Der nullte Hauptsatz beschreibt die Existenz der Temperatur als globalen Parameter im thermodynamischen Gleichgewicht.

Der erste Hauptsatz drückt die Energieerhaltung aus, wenn man Wärme als eine Form der Energie betrachtet. Das bedeutet, dass es kein Perpetuum mobile 1. Art gibt.

Der zweite Hauptsatz besagt u.A., dass die Entropie in einem abgeschlossenen System $\delta Q = 0$ wächst. Er wurde ursprünglich über den Wirkungsgrad von thermodynamischen Maschinen formuliert. Er ist äquivalent zu der Aussage, dass es kein Perpetuum mobile 2. Art gibt, das Wärme in Arbeitsleistung umwandelt.

Der dritte Hauptsatz bestimmt die absolute Größe der Entropie, während der 2. Hauptsatz nur Änderungen bestimmt. Er folgt aus der Tatsache, dass für ein Quantensystem der Grundzustand in der Regel nicht entartet ist. (Für eine ausführliche Diskussion, siehe Adam-Hittmair.)

7.4 Definition der thermodynamische Potentiale

Betrachte den Wärmeaustausch eines Körpers bei Temperaturänderung (*Wärmekapazität*). Nun muss man dabei angeben, wie die Temperaturänderung vonstatten gehen soll.

1. Das Volumen des Körpers soll (sowie alle weiteren Arbeitsvariablen) konstant bleiben. Dann ist $\delta W = 0$ und somit:

$$C_v = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{dU}{dT} \right)_{N,V \text{ fest}} =$$

2. Der Körper kann sein Volumen ändern, wobei der Druck konstant bleiben soll (= Umgebungsdruck). Dann ist $\delta Q = dU - \delta W = dU + PdV$ und somit

$$C_p = \frac{\delta Q}{dT} = \left(\frac{dU}{dT} \right)_{N,P \text{ fest}} + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_{N,P \text{ fest}} = \left(\frac{dH}{dT} \right)_{N,P \text{ fest}}$$

wobei wir die *Enthalpie* $H = U + PV$ definiert haben.

Im thermodynamischen Gleichgewicht haben wir das vollständige Differential

$$dH = \underbrace{dU}_{=TdS+\mu dN-PdV} + PdV + VdP = TdS + \mu dN + VdP$$

Demnach sind (S, N, P) die natürlichen Variablen von H . Der Übergang von U zu H ist gerade eine Legendretransformation².

Betrachte nun die bei einem reversiblen Prozess an einem System bei konstanter Temperatur geleistete Arbeit

$$\delta W = dU - \delta Q_{\text{reversibel}} = dU - TdS = dF$$

mit der *freien Energie* $F = U - TS$, Diese hat das Differential

$$dF = \underbrace{dU}_{=TdS+\mu dN-PdV} - TdS - SdT = -SdT + \mu dN - PdV$$

Entsprechend können wir für weitere Legendretransformation bzgl. der Variablen V und N machen. Auf diese Weise erhalten wir für Systeme, die sich im internen thermodynamischen Gleichgewicht befinden die folgenden *thermodynamischen Potentiale*.

Entropie	$S(U, N, V)$	$dS = \frac{1}{T}(dU - \mu dN + PdV)$
innere Energie	$U(S, N, V)$	$dU = TdS + \mu dN - PdV$
Enthalpie	$H(S, N, P) = U + PV$	$dH = TdS + \mu dN + VdP$
freie Energie	$F(T, N, V) = U - TS$	$dF = -SdT + \mu dN - PdV$
freie Enthalpie	$G(T, N, P) = F + PV$	$dG = -SdT + \mu dN + VdP$
großkanonisches Potential	$J(T, \mu, V) = F - \mu N$	$dJ = -SdT - Nd\mu - PdV$

Die freie Energie wird auch als Helmholtz Potential und die freie Enthalpie als Gibbs'sches Potential bezeichnet.

Kennt man eines der thermodynamischen Potentiale als Funktion seiner natürlichen Variablen, so kann man alle anderen Potentiale konstruieren.

Als **Maxwell-Relationen** bezeichnet man die Beziehungen zwischen den zweiten Ableitungen der thermodynamische Potentiale, z.B.

$$\frac{\partial^2 F(T, N, V)}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F(T, N, V)}{\partial T \partial V} \Rightarrow \frac{\partial S(T, N, V)}{\partial V} = \frac{\partial P(T, N, V)}{\partial T}$$

Beispiel: Im idealen einatomigen Gas kennt man die beiden Zustandgleichungen, die z.B. auch experimentell bestimmbar sind

$$PV = Nk_B T \quad \text{thermische Zustandsgleichung}$$

$$C_v(T, N, V) = \frac{3}{2}Nk_B \quad \text{k calorische Zustandsgleichung}$$

Damit folgt:

$$\frac{\partial F(T, N, V)}{\partial V} = -P = -\frac{Nk_B T}{V} \Rightarrow F(T, N, V) = -Nk_B T \log(V) + f_1(T, N) \quad (7.5)$$

²Wie in der Mechanik der Übergang von $L(q, \dot{q})$ zu $H(p, q)$

und aus $C_v = \delta Q/dT = T\partial S(T, N, V)/\partial T$:

$$\frac{\partial S(T, N, V)}{\partial T} = \frac{3}{2}Nk_B \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad S(T, N, V) = \frac{3}{2}Nk_B \log(T) + s(V, N)$$

und weiter

$$\frac{\partial F(T, N, V)}{\partial T} = -S \quad \Rightarrow \quad F(T, N, V) = -\frac{3}{2}Nk_B(T \log(T) - T) - Ts(V, N) + f_2(V, N)$$

Zusammen mit Gl. (7.5) haben wir $s(V, N) = Nk_B \log(V) + s(N)$

$$F(T, N, V) = -\frac{3}{2}Nk_B(T \log(T) - T) - Nk_B T \log(V) - Ts(N) + f(N) \quad (7.6)$$

Beachte $S \rightarrow -\infty$ für $T \rightarrow 0$. Demnach zeigt der dritte Hauptsatz, dass die Ausdrücke bei tiefen Temperaturen falsch werden müssen.

7.5 Zusammenhang mit den Zustandssummen

Bilde $\tilde{F}(T, N, V) = -k_B T \log(Z)$. Dann gilt mit Gl. (6.8)

$$U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \tilde{F}(T, N, V) \right] = \tilde{F}(T, N, V) - T \frac{\partial}{\partial T} \tilde{F}(T, N, V)$$

Vergleiche

$$U = F + TS = F(T, N, V) - T \frac{\partial}{\partial T} F(T, N, V)$$

Daraus folgt: $F(T, N, V) = \tilde{F}(T, N, V) + \delta f(T, N, V)$ mit

$$0 = \delta f(T, N, V) - T \frac{\partial}{\partial T} \delta f(T, N, V) \quad \Rightarrow \quad \delta f(T, N, V) = Tc(N, V)$$

Ferner gilt:

$$\frac{\partial}{\partial V} \tilde{F}(T, N, V) = -k_B T \frac{1}{Z} \sum_{\ell} \frac{\partial}{\partial V} e^{-E_{\ell}(V)/k_B T} = \sum_{\ell} \frac{e^{-E_{\ell}(V)/k_B T}}{Z} \frac{\partial E_{\ell}(V)}{\partial V} = -P$$

Da $\partial F(T, N, V)/\partial V = -P$, folgt

$$\frac{\partial}{\partial V} \delta f(T, N, V) = 0 \quad \Rightarrow \quad \delta f(T, N, V) = Tc(N)$$

Als Ergebnis haben wir den Zusammenhang zwischen den Zustandssummen und den thermodynamischen Potentialen:

$$F(T, N, V) = -k_B T \log(Z(T, N, V)) + Tc(N) \quad (7.7)$$

$$J(T, \mu, V) = -k_B T \log(Y(T, \mu, V)) + Tc \quad (7.8)$$

Die zweite Relation lässt sich entsprechend beweisen. Die Summanden $Tc(N)$ bzw Tc werden in der Regel zu 0 gesetzt.

Beispiel: Nach Gl. (6.13) gilt für das einatomige ideale Gas

$$F \approx Nk_B T \log(N/e) - \frac{3}{2}Nk_B T \log(T) - Nk_B T \log(V) - \frac{3}{2}Nk_B T \log\left(\frac{mk_B}{2\pi\hbar^2}\right)$$

wobei der erste Teil der Stirling'schen Formel $N! \sim (N/e)^N \sqrt{2\pi N}$ verwendet wurde. Dies entspricht gerade Gl. (7.6).³

7.6 Statistische Definition der Entropie

Aus der Gleichung (7.7) folgt

$$S = -\frac{\partial F(T, N, V)}{\partial T} = k_B \left[\log(Z(T, N, V)) + \sum_{\ell} \underbrace{\frac{E_{\ell}}{k_B T}}_{=-\log(Zp_{\ell})=-\log Z - \log p_{\ell}} \underbrace{\frac{1}{Z} e^{-E_{\ell}(V)/k_B T}}_{=p_{\ell}} \right]$$

Daraus folgt

$$S = -k_B \sum_{\ell} p_{\ell} \log p_{\ell} \quad (7.9)$$

Diese Definition ist allgemein und gilt für alle Ensembles im Gleichgewicht. Im mikrokanonischen Ensemble ist z.B. $p_{\ell} = 1/\Gamma(E)$ und es folgt direkt $S = k_B \log[\Gamma(E)]$.

³Beachte, dass die N -Abhängigkeit aus dem $N!$ -Faktor ein makroskopischer Quanteneffekt ist, der z.B. bei der Mischungsentropie wichtig ist.

Kapitel 8

Anwendungen

8.1 Wärmekapazität

Die Wärmekapazität $c = \delta Q/dT$ bezeichnet die Wärmezufuhr bei der Erhöhung der Temperatur eines Systems. Dabei kann der Prozess unterschiedlich geführt werden:

8.1.1 Konstantes Volumen

Hierbei führt man die Temperaturerhöhung bei fester Teilchenzahl und festem Volumen durch. Im reversiblen Fall gilt dann:

$$c_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{V,N=\text{const}} = \left(\frac{TdS}{dT} \right)_{V,N=\text{const}} \equiv T \frac{\partial S(T, N, V)}{\partial T}$$

8.1.2 Konstanter Druck

Häufig hält man an Stelle des Volumens den Druck konstant. Gase dehnen sich bei Temperaturerhöhung typischerweise aus und leisten somit an der Umgebung Arbeit. Die hierfür nötige Energie muss zusätzlich dem System zugeführt werden. Es gilt im reversiblen Fall

$$\begin{aligned} c_P &= \left(\frac{TdS}{dT} \right)_{P,N=\text{const}} \equiv T \frac{\partial S(T, N, V)}{\partial T} + T \frac{\partial S(T, N, V)}{\partial V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_{P,N=\text{const}} \\ &= c_V + T \frac{\partial S(T, N, V)}{\partial V} \frac{\partial V(T, N, P)}{\partial T} \end{aligned}$$

Mit der Maxwell-Relation

$$\frac{\partial S(T, N, V)}{\partial V} = - \frac{\partial^2 F(T, N, V)}{\partial V \partial T} = \frac{\partial P(T, N, P)}{\partial T}$$

folgt:

$$c_P = c_V + T \frac{\partial P(T, N, P)}{\partial T} \frac{\partial V(T, N, P)}{\partial T} \quad (8.1)$$

8.1.3 Beispiel: Ideales Gas

Für das ideale Gas ist $PV = Nk_B T$. Damit folgt:

$$c_P = c_V + T \frac{\partial P(T, N, P)}{\partial T} \frac{\partial V(T, N, P)}{\partial T} = c_V + T \frac{Nk_B}{V} \frac{Nk_B}{P} = c_V + Nk_B$$

8.2 Adiabatische Expansion

Häufig (z.B. bei aufsteigenden Luftmassen in der Atmosphäre) verläuft eine Volumenänderung so, dass gleichzeitig (fast) kein Wärmeaustausch und kein Teilchenaustausch möglich ist. Bei einem solchen Prozess leistet das System (bei Ausdehnung) Arbeit. Ohne Wärmeaustausch verringert sich die innere Energie und das System kühlt ab. Wir betrachten wieder reversible Prozesse. Dann gilt:

$$0 = \frac{1}{T} \frac{\delta Q_{\text{adiabatisch}}}{dV} = \left(\frac{dS}{dV} \right)_{\text{adiabatisch}} = \underbrace{\frac{\partial S(T, N, V)}{\partial V}}_{= \frac{\partial P(T, N, V)}{\partial T}} + \underbrace{\frac{\partial S(T, N, V)}{\partial T}}_{= c_V/T} \left(\frac{dT}{dV} \right)_{\text{adiabatisch}}$$

Daraus folgt

$$\left(\frac{dT}{dV} \right)_{\text{adiabatisch}} = - \frac{T}{c_V} \frac{\partial P(T, N, V)}{\partial T} \stackrel{(8.1)}{=} - \underbrace{\frac{c_P - c_V}{c_V}}_{=\gamma-1} \left(\frac{dT}{dV} \right)_{N, P=\text{const}}$$

mit dem *Adiabatenkoeffizient* $\gamma = c_P/c_V > 1$.

Speziell für ideales Gas:

$$\left(\frac{dT}{dV} \right)_{N, P=\text{const}} = \frac{P}{Nk_B} = \frac{T}{V}$$

Also

$$\left(\frac{dT}{dV} \right)_{\text{adiabatisch}} = (1 - \gamma) \frac{T}{V} \rightarrow T = c_1 V^{1-\gamma} \quad (8.2)$$

und mit $PV = Nk_B T$ folgt

$$PV^\gamma = c_2 \quad \text{mit } \gamma = \frac{c_P}{c_V} \quad (8.3)$$

Da $\gamma > 1$ fällt P schneller mit V als im isothermen Fall.

8.3 Der Carnot-Prozess

Als eine Wärmekraftmaschine bezeichnet man eine Apparatur, die in einem *Kreisprozess* (d.h. Anfangs und Endzustand der Apparatur ist nach einem Zyklus gleich) Wärme aus einem warmen Reservoir in Arbeit umwandelt. Dabei wird die Arbeit $\Delta W = - \oint dV P_{\text{ext}}$ an das System geleistet, bzw. die Apparatur leistet die Arbeit $W_{\text{Umggeb}} = -\Delta W$ an die Umgebung. Im reversiblen Fall ist $P = P_{\text{ext}}$ und $W_{\text{Umggeb}} = \oint dV P$ entspricht der eingeschlossenen Fläche des $P - V$ Diagramms in Abb. 8.1(a). Für technische Anwendungen sind von Interesse:

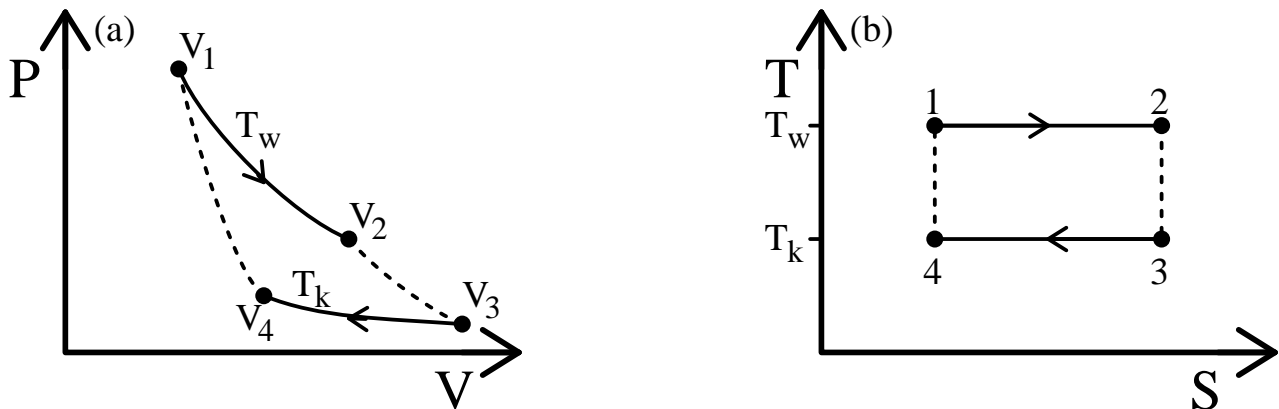


Abbildung 8.1: Der Carnot Prozess im $P - V$ Diagramm (a) und im $T - S$ Diagramm (b). Durchgezogene Linien sind Isothermen, gestrichelte Linien sind Adiabaten.

- An der Umgebung geleistete Arbeit W_{Umgeb}
- Von dem warmen Reservoir der Apparatur zugeführte Wärme Q_w

$$\text{Wirkungsgrad } \eta = \frac{W_{\text{Umgeb}}}{Q_w}$$

Bei dem *Carnot-Prozess* betrachtet man einen mit einem Gas (das System) gefüllten Zylinder, der mit Reservoiren zweier verschiedener Temperaturen $T_w > T_k$ in Kontakt gebracht oder thermisch isoliert werden kann. Der Prozess starte bei V_1, T_w und wird wie folgt geführt, siehe Abb. 8.1:

1. Isotherme Expansion auf das Volumen V_2 im thermischen Kontakt mit dem warmen Reservoir T_w
2. Adiabatische Expansion (bei thermischer Isolierung) bis die Temperatur T_k und das Volumen V_3 erreicht wird.
3. Isotherme Kompression auf das Volumen V_4 im thermischen Kontakt mit dem kalten Reservoir T_k
4. Adiabatische Kompression (bei thermischer Isolierung) bis die Temperatur T_w und das Ausgangsvolumen V_1 erreicht wird.

8.3.1 Der Wirkungsgrad des Carnot-Prozesses

Wird der Prozess reversibel geführt, dann gilt mit dem zweiten Hauptsatz $dS = \delta Q/T$, und man kann den Carnot-Prozess besonders einfach im $T - S$ Diagramm 8.1(b) betrachten. Man liest direkt ab, dass die vom warmen Reservoir zugeführte Wärme $Q_w = \Delta Q_{1 \rightarrow 2} = T_w(S_2 - S_1)$ ist. Die vom kalten Reservoir aufgenommene Wärme ist entsprechend $Q_k = \Delta Q_{3 \rightarrow 4} = T_k(S_1 - S_2) < 0$. Da $\Delta U = 0$ für den gesamten Kreisprozess gilt, folgt aus dem ersten Hauptsatzes

$$\Delta W = -\Delta Q = -Q_w - Q_k = -(T_w - T_k)(S_2 - S_1)$$

und somit folgt für den Wirkungsgrad bei reversibler Prozessführung

$$\eta_0 = \frac{-\Delta W}{Q_w} = \frac{T_w - T_k}{T_w}$$

Führt man den Prozess nicht reversibel so gilt:

- Da nach dem zweiten Hauptsatz die Entropie eines Systems eindeutig bestimmt ist, muss das System nach einem Zyklus die gleiche Entropie wie anfangs haben. Also ist $\Delta S_{1 \rightarrow 2} + \Delta S_{2 \rightarrow 3} + \Delta S_{3 \rightarrow 4} + \Delta S_{4 \rightarrow 1} = 0$
- Im irreversiblen Fall ist $\delta Q < T dS$. Insbesondere gilt auf den Adiabaten $\Delta S_{2 \rightarrow 3} > 0$ und $\Delta S_{4 \rightarrow 1} > 0$, da $\delta Q = 0$ ist.
- Auf dem Weg $1 \rightarrow 2$ gilt $T < T_w$ und auf dem $3 \rightarrow 4$ gilt $T > T_k$, da sonst der Wärmeübergang nicht spontan stattfinden kann.

Damit folgt:

$$\begin{aligned} Q_w &< \int_1^2 T dS < T_w \Delta S_{1 \rightarrow 2} = -T_w (\Delta S_{2 \rightarrow 3} + \Delta S_{3 \rightarrow 4} + \Delta S_{4 \rightarrow 1}) < -T_w \Delta S_{3 \rightarrow 4} \\ &< -T_w \int_3^4 \frac{T}{T_k} dS < -\frac{T_w}{T_k} Q_k \end{aligned}$$

Aus dem ersten Hauptsatz folgt für den Kreisprozess $W_{\text{Umgebung}} = -\Delta W = Q_w + Q_k$ und wir erhalten den Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{Q_w + Q_k}{Q_w} < \frac{T_w - T_k}{T_w} = \eta_0$$

Zusammengefasst gilt:

Der Carnot Prozess

- entzieht dem warmen Reservoir die Wärme Q_w
- fügt dem kalten Reservoir die Wärme $-Q_k = -\Delta Q_{3 \rightarrow 4} = (1 - \eta)Q_w$ zu
- leistet die Arbeit $W_{\text{Umgeb}} = \eta Q_w$ an der Umgebung
- Der Wirkungsgrad beträgt $\eta \leq \eta_0 = (T_w - T_k)/T_w$, wobei das Gleichheitszeichen für reversible Prozesse gilt.

Der reversible Kreisprozess kann auch umgekehrt geführt werden. Dann muss man von außen die Arbeit am System leisten und transportiert dabei Wärme von der tieferen Temperatur zur höheren. Dies ist das Prinzip von Kühlschrank und Wärmepumpe.

8.3.2 Reversibler Carnot-Zyklus mit idealem Gas

Im Folgenden wollen wir einen reversiblen Carnot-Prozess für ein ideales Gas betrachten. Als Grundlage verwenden wir dabei lediglich den ersten Hauptsatz und die Zustandsgleichungen

des idealen Gases $U = c_V T$ und $PV = Nk_B T$. Demnach gilt dann auf einer Isothermen $dU = 0 = \delta Q + \delta W$. Damit erhalten wir:

$$\begin{aligned} \Delta W_{1 \rightarrow 2} &= - \int_{V_1}^{V_2} dVP = -Nk_B T_w \log(V_2/V_1) & \Delta Q_{1 \rightarrow 2} &= Nk_B T_w \log(V_2/V_1) \\ \Delta W_{2 \rightarrow 3} &= \dots & \Delta Q_{2 \rightarrow 3} &= 0 \\ \Delta W_{3 \rightarrow 4} &= - \int_{V_4}^{V_3} dVP = -Nk_B T_k \log(V_4/V_3) & \Delta Q_{3 \rightarrow 4} &= Nk_B T_k \log(V_4/V_3) \\ \Delta W_{4 \rightarrow 1} &= \dots & \Delta Q_{4 \rightarrow 1} &= 0 \end{aligned}$$

Da $\Delta U = 0$ für den gesamten Kreisprozess gilt wegen des ersten Hauptsatzes

$$\Delta W = -\Delta Q = -\Delta Q_{1 \rightarrow 2} - \Delta Q_{3 \rightarrow 4} = -Nk_B T_w \log(V_2/V_1) - Nk_B T_k \log(V_4/V_3)$$

Wegen Gl. (8.2) gilt $V_1/V_4 = (T_w/T_k)^{1/(1-\gamma)}$ und $V_2/V_3 = (T_w/T_k)^{1/(1-\gamma)}$, da die Volumina durch Adiabaten verknüpft sind. Daraus folgt $V_1/V_2 = V_4/V_3$. Damit erhalten wir den Wirkungsgrad des idealen Gases im reversiblen Fall.

$$\eta_{\text{ideal}} = \frac{\Delta Q_{1 \rightarrow 2} + \Delta Q_{3 \rightarrow 4}}{\Delta Q_{1 \rightarrow 2}} = \frac{T_w \log(V_2/V_1) + T_k \log(V_4/V_3)}{T_w \log(V_2/V_1)} = \frac{T_w - T_k}{T_w}$$

Dies ist gerade der Wirkungsgrad η_0 aus dem vorigen Abschnitt.

8.3.3 Bedeutung des zweiten Hauptsatzes

Nun betrachten wir allgemeine Wärmekraftmaschinen die zwischen zwei Reservoiren mit Temperaturen T_w, T_k arbeiten und den Wirkungsgrad η habe. Dann liefert die Maschine die Arbeit $W_{\text{Umgeb}} = \eta Q_w$. Mit dieser Arbeit kann man den idealen Carnot-Zyklus aus dem letzten Abschnitt rückwärts betreiben und erhält hier

$$Q_w^{\text{ideal}} = \frac{-W_{\text{Umgeb}}}{\eta_{\text{ideal}}} = -Q_w \frac{\eta}{\eta_{\text{ideal}}}$$

Entsprechend gilt $Q_k = (\eta - 1)Q_w$ und $Q_k^{\text{ideal}} = (\eta_{\text{ideal}} - 1)Q_w^{\text{ideal}}$. Durchlaufen beide Maschinen eine Zyklus, so lautet die Bilanz für die Reservoirre:

- Dem warmen Reservoir wird die Wärme $-Q_w - Q_w^{\text{ideal}} = Q_w(\eta/\eta_{\text{ideal}} - 1)$ zugeführt.
- Dem kalten Reservoir wird die Wärme $Q_k + Q_k^{\text{ideal}} = -Q_w(1 - \eta) + (1 - \eta_{\text{ideal}})Q_w\eta/\eta_{\text{ideal}} = Q_w(\eta/\eta_{\text{ideal}} - 1)$ entzogen.
- Die Arbeitsbilanz ist Null.

Aus dem zweiten Hauptsatz hatten wir in Abschnitt 8.3.1 gefolgert, dass $\eta \leq \eta_0 = \eta_{\text{ideal}}$ gilt. Dann ist $Q_w(\eta/\eta_{\text{ideal}} - 1) \leq 0$ was nun folgender Aussagen entspricht:

Es gibt keine Kombination von Maschinen, die bei einem Kreisprozess lediglich Wärme von einem Reservoir niedriger Temperatur in ein Reservoir höherer Temperatur transferieren.

Das Wort *lediglich* ist dabei essentiell, da man selbstverständlich Maschinen hat, bei denen ein solcher Wärmestransfer durch eine Arbeitsleistung am System bewirkt wird.

Falls $\eta > \eta_{\text{ideal}}$ wäre, so könnte man nur den Teil η_{ideal}/η der Arbeit aus der allgemeinen Maschine verwenden, um den Carnot-Zyklus rückwärts betreiben. Dann erhält man folgende Bilanz:

- Die Wärmebilanz für das warme Reservoir ist Null.
- Dem kalten Reservoir wird die Wärme $(\eta - \eta_{\text{ideal}})Q_W$ entzogen.
- An der Umgebung wird die Arbeit $(\eta - \eta_{\text{ideal}})Q_W$ geleistet.

Nun entspricht $\eta \leq \eta_0 = \eta_{\text{ideal}}$ der Aussage

Es gibt keine Kombination von Maschinen, die Wärme eines einzigen Reservoirs in Arbeit transferieren (Perpetuum mobile zweiter Art).

8.4 Das Reale Gas

8.4.1 Die Van-der-Waals-Gleichung

Zustandsgleichung des idealen Gases $PV = Nk_B T$ wird modifiziert durch

- Endliche Ausdehnung der Moleküle: $\rightarrow V' = V - Nb$ steht den Molekülen zur Verfügung
- Die Anziehung der Moleküle ist $\propto (N/V)^2$. Diese reduziert den Druck an der Oberfläche, so dass der Binnendruck $P' = P + a(N/V)^2$ höher ist

Mit der modifizierten Gasgleichung $P'V' = Nk_B T$ erhalten wir die

$$\text{Van der Waals Gleichung} \quad \left(P + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = Nk_B T \quad (8.4)$$

die *reale Gase* relativ gut beschreibt.

Abb. 8.2 zeigt starke Abweichungen von dem einfachen Verhalten $P \propto 1/V$ für das ideale Gas. Insbesondere gibt es für $T < T_c$ einen Volumenbereich in dem $\partial P(T, N, V)/\partial V > 0$ gilt, d.h. der Druck mit dem Volumen wächst. Die *kritische Temperatur* T_c ergibt sich aus

$$\frac{\partial P(T, V, N)}{\partial V} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 P(T, V, N)}{\partial V^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad k_B T_c = \frac{8a}{27b}, \quad V_c = 3Nb, \quad P_c = \frac{a}{27b^2}$$

Insbesondere ergeben sich für CO_2 $T_c = 304.2 \text{ K}$ und $P_c = 7.29 \text{ MPa}$ (gleich 72.9 bar).

8.4.2 Instabilität des mittleren Astes

Der mittlere Ast mit $\partial P(T, N, V)/\partial V > 0$ ist thermodynamisch *instabil*. Dies ergibt sich aus folgender Überlegung:

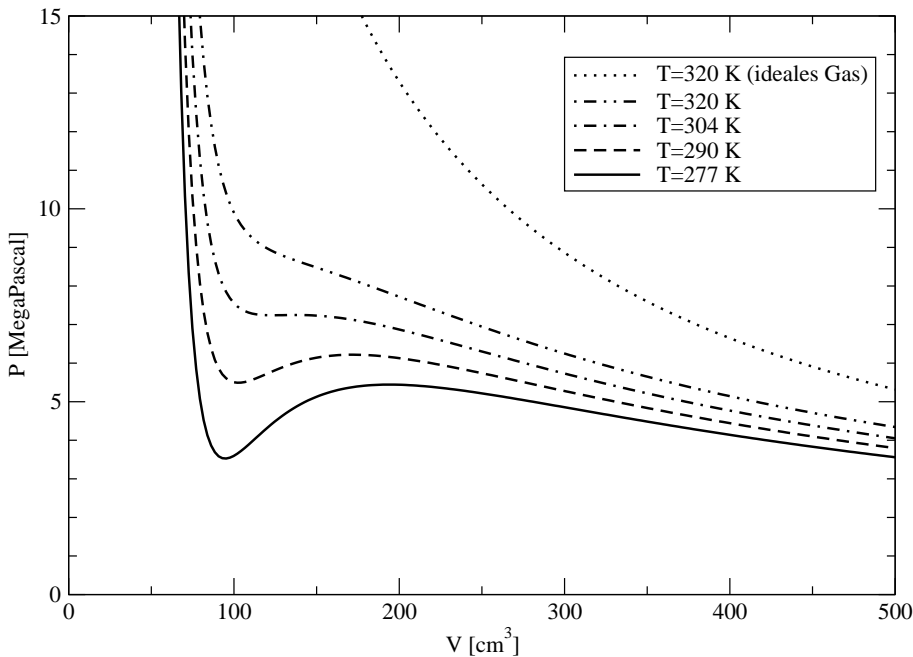


Abbildung 8.2: Isothermen aus der Van-der-Waals-Gleichung für 1 mol (d.h. $N_a = 6.022 \times 10^{23}$ Moleküle) CO_2 mit den Koeffizienten $a = 0.37 \text{ Pa m}^6 / (N_a^2)$, $b = 4.33 \times 10^{-5} \text{ m}^3 / N_a$.

Betrachte eine Substanz in einem festen Volumen $2V_0$, das durch eine Wand in zwei Teilvolumina V_1, V_2 mit festen Teilchenzahlen $N_1 = N_2 = N_0$ eingeteilt ist. Zunächst seien beide Teilvolumina gleich, d.h. $V_1 = V_2 = V_0$, und der Zustand liege auf dem mittleren Ast mit der Dichte N_0/V_0 und dem Druck $P_1 = P_2 = P(T, N_0, V_0)$ (siehe Abb. 8.3). Sei nun $V_2 = V_0 + \delta V$ mit $\delta V > 0$ eine kleine zufällige Verschiebung der Wand. Da $\partial P(T, N, V) / \partial V > 0$ wächst der Druck im Teilvolumen 2 und fällt im Teilvolumen 1. Da wir einen Überdruck bei 2 haben, wächst somit das Volumen 2 spontan weiter, bis eine Situation entsteht bei der wieder $P(T, N_0, V_1) = P(T, N_0, V_2)$ gilt. Dann liegt $V_2 > V_0$ auf dem rechten und $V_1 < V_0$ auf dem linken Ast. Somit gilt für die Dichten $N_0/V_1 > N_0/V_2$, d.h. es koexistieren ein Zustand niedriger Dichte (Dampf) und ein Zustand hoher Dichte (Flüssigkeit) miteinander. Das reale Gas kann also in den beiden *Phasen* flüssig und gasförmig auftreten.

Die Van-der-Waals-Gleichung zeigt ferner, dass die Koexistenz von Dampf und Flüssigkeit nur für $T < T_c$ möglich ist. Bei höheren Temperaturen verschwindet der Unterschied zwischen Dampf und Flüssigkeit. (Bei Wasser ist $T_c = 647.4 \text{ K}$)

8.4.3 Dampfdruck

Im letzten Abschnitt wurde das Verhalten unter der Bedingung untersucht, dass keine Teilchen von der einen in die andere Phase übergehen können. In einem physikalischen System können aber Teilchen von einer in die andere Phase übergehen (Kondensation bzw. Verdampfung von Molekülen). Dieser Prozess findet spontan statt, wenn sich die chemischen Potentiale $\mu_{\text{flüssig}}, \mu_{\text{gasf.}}$ beider Phasen unterscheiden.

Da sich mit dem Teilchenaustausch auch die Volumina beider Phasen ändern, ist es zweckmäßig, das System nun bei festem äußerem Druck P_{ext} (und, wie schon vorher, fester Temperatur T)

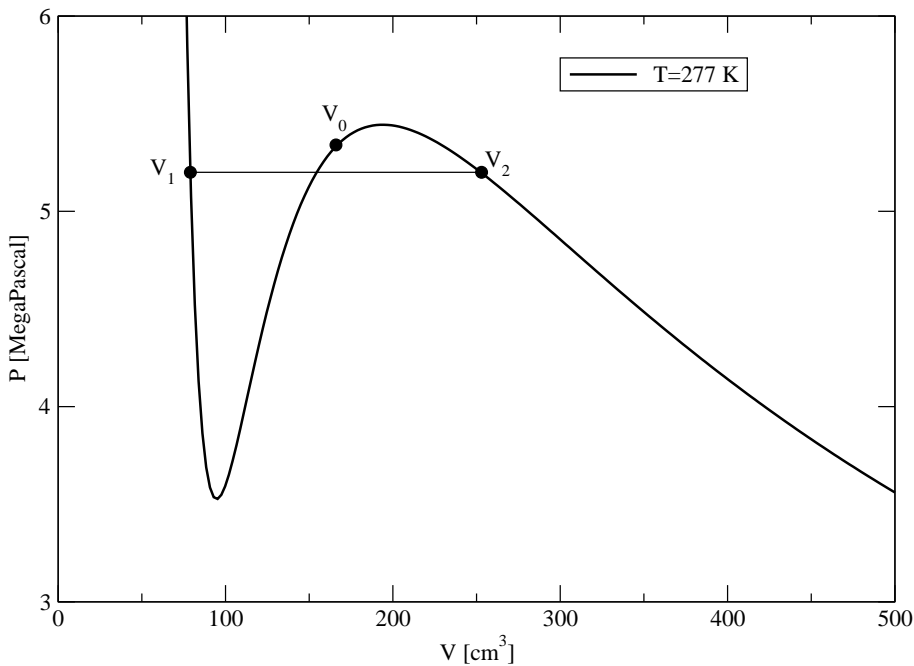


Abbildung 8.3: Beispiel einer Ausbildung zweier Phasen mit Volumina V_1 und V_2 in einem festen Gesamtvolumen $2V_0$ für $T < T_c$ ohne Teilchenaustausch.

zu betrachten. Die mechanische Gleichgewichtsbedingung legt dann für beide Phasen $P = P_{\text{ext}}$ fest. Für vorgegebenen Druck und vorgegebene Temperatur ist die freie Enthalpie $G(T, N, P)$ das geeignete thermodynamische Potential. Nun ist N die einzige extensive Variable von G . Also gilt $G = Ng(T, P)$. Da gleichzeitig $\partial G / \partial N = \mu$ gilt, folgt:

$$G = N\mu(T, P)$$

D.h. die Bedingung $\mu_{\text{flüssig}} = \mu_{\text{gasf.}}$ impliziert (bei gleicher Teilchenzahl beider Phasen) $G_{\text{flüssig}} = G_{\text{gasf.}}$. Nun folgt aber

$$\begin{aligned} G_{\text{gasf.}} - G_{\text{flüssig}} &= F(T, N, V_{\text{gasf.}}) + PV_{\text{gasf.}} - F(T, N, V_{\text{flüssig}}) - PV_{\text{flüssig}} \\ &= P(V_{\text{gasf.}} - V_{\text{flüssig}}) + \int_{V_{\text{flüssig}}}^{V_{\text{gasf.}}} dV \underbrace{\frac{\partial F(T, N, V)}{\partial V}}_{=-P} \end{aligned}$$

Die rechte Seite beschreibt gerade die Differenz der Flächen, die zwischen der Strecke $P = P_{\text{ext}}$ und der Kurve $P(V)$ im PV -Diagramm eingeschlossen ist. Nun sieht man graphisch aus Abb. 8.4

- Bei kleinem P_{ext} ist $\int_{V_{\text{flüssig}}}^{V_{\text{gasf.}}} dV P > P(V_{\text{gasf.}} - V_{\text{flüssig}})$ und somit $\mu_{\text{gasf.}} < \mu_{\text{flüssig.}}$. Dann gehen Teilchen spontan von der flüssigen Phase in den Dampf über (*Verdampfung*).
- Bei großem P_{ext} ist $\int_{V_{\text{flüssig}}}^{V_{\text{gasf.}}} dV P < P(V_{\text{gasf.}} - V_{\text{flüssig}})$ und somit $\mu_{\text{flüssig}} < \mu_{\text{gasf.}}$. Dann gehen Teilchen spontan vom Dampf in die flüssigen Phase über (*Kondensation*).
- Es gibt ein $P_{\text{ext}} = P_{\text{Koexistenz}}(T)$, bei dem $\int_{V_{\text{flüssig}}}^{V_{\text{gasf.}}} dV P = P(V_{\text{gasf.}} - V_{\text{flüssig}})$ gilt (Flächengleichheitsregel). Dann sind beide Phasen im Gleichgewicht. $P_{\text{Koexistenz}}(T)$ ist der *Dampfdruck* der Flüssigkeit.

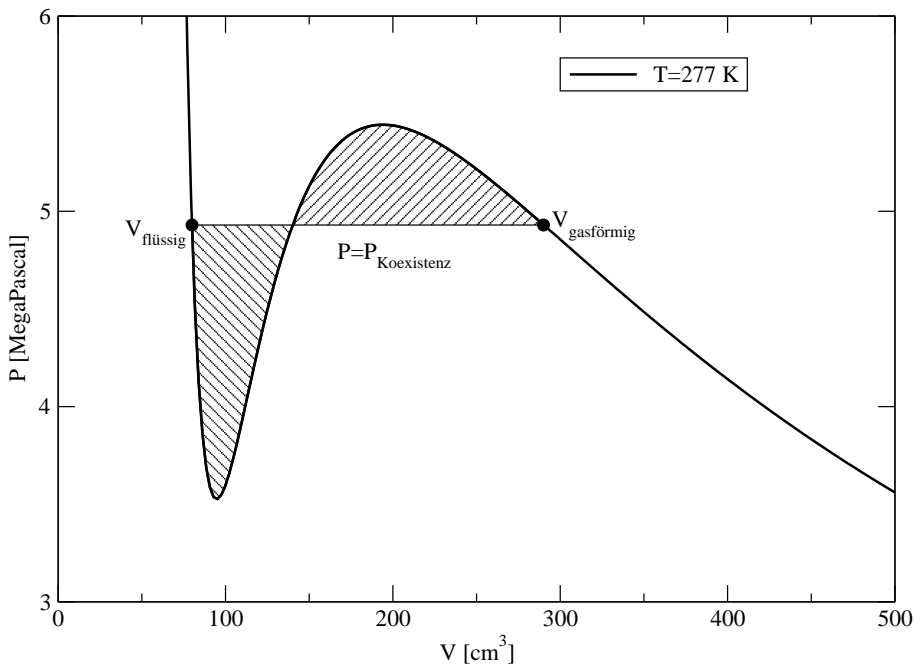


Abbildung 8.4: Die Flächengleichheitsregel bestimmt den Druck $P_{\text{Koexistenz}}(T)$, bei dem beide Phasen im chemischen Gleichgewicht (d.h. $\mu_{\text{flüssig}} = \mu_{\text{gasf.}}$) sind.

Die *Verdampfungswärme* beträgt

$$\delta Q = \delta U - P\Delta V = F_{\text{gasf.}} - F_{\text{flüssig}} = \int_{V_{\text{flüssig}}}^{V_{\text{gasf.}}} dV P(T, N, V)$$

8.4.4 Phasendiagramm

In Abhängigkeit von T und P kann man nun in ein *Phasendiagramm* die Bereiche der flüssigen und gasförmigen Phase einzeichnen. Hinzu kommt die feste Phase, die hier bislang nicht diskutiert wurde. Abb. 8.5 zeigt ein typisches Beispiel.

8.5 Fermi- und Bose-Verteilung

Betrachte ein quantenmechanisches System identischer Teilchen, das sich näherungsweise als Summe von Einteilchen-Hamilton-Operatoren beschreiben lässt.

$$\hat{H} \approx \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad \text{mit} \quad \hat{h}|\varphi^\alpha\rangle = E_\alpha|\varphi^\alpha\rangle$$

Dies gilt z.B. für freie Teilchen oder das Atom im Rahmen des Zentralfeldmodelles. In wechselwirkenden Systemen, kann man den Hamiltonoperator oft auf ein System von schwach wechselwirkenden Quasiteilchen transformieren (z.B. Cooper-Paare in der Supraleitung).

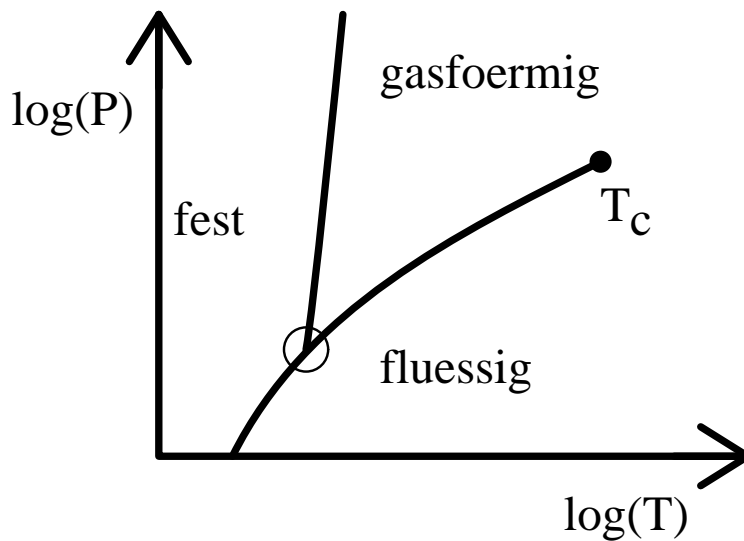


Abbildung 8.5: Phasendiagramm für eine typische Substanz. Der Kreis zeigt den *Tripelpunkt* an dem alle drei Phasen im Gleichgewicht sind.

Nach dem Symmetrisierungspostulat sind die Zustände des Gesamtsystems durch die Angabe der besetzten Einteilchenzustände eindeutig beschreiben. Dies geschieht durch die *Besetzungszahlen* $n_\alpha = 0, 1, 2, \dots$ der einzelnen Zustände $|\varphi^\alpha\rangle$.

Im Folgenden betrachten wir die Besetzung eines Zustands $|\varphi^\gamma\rangle$. Hierzu nehmen wir an, dass das System im Kontakt mit einem Reservoir mit chemischen Potential μ ist. Dann können wir die großkanonische Verteilung verwenden. Der Beitrag zur Gesamtenergie des Zustands γ ist gerade $n_\gamma E_\gamma$.

8.5.1 Fermi-Dirac Verteilung

Wir betrachten Fermionen. Dann gilt wegen des Pauli-Prinzips $n_\gamma \in \{0, 1\}$. Wir erhalten die großkanonische Zustandssumme

$$Y = \sum_{n_\gamma} e^{\beta(n_\gamma \mu - n_\gamma E_\gamma)} = e^{\beta 0} + e^{\beta(\mu - E_\gamma)}$$

und die mittlere Besetzung

$$\langle n_\gamma \rangle = \sum_{n_\gamma} n_\gamma \frac{e^{\beta(n_\gamma \mu - n_\gamma E_\gamma)}}{Y} = \frac{e^{\beta(\mu - E_\gamma)}}{1 + e^{\beta(\mu - E_\gamma)}} = \frac{1}{e^{\beta(E_\gamma - \mu)} + 1}$$

Die mittlere Besetzung eines (nahezu wechselwirkungsfreien) Einteilchenzustandes γ mit dem Energieeigenwert E_γ im Kontakt mit einem Reservoir mit dem chemischen Potential μ beträgt für *Fermionen*

$$\langle n_\gamma \rangle = n_F(E_\gamma - \mu) \quad \text{mit der Fermifunktion} \quad n_F(E) = \frac{1}{e^{\beta E} + 1}$$

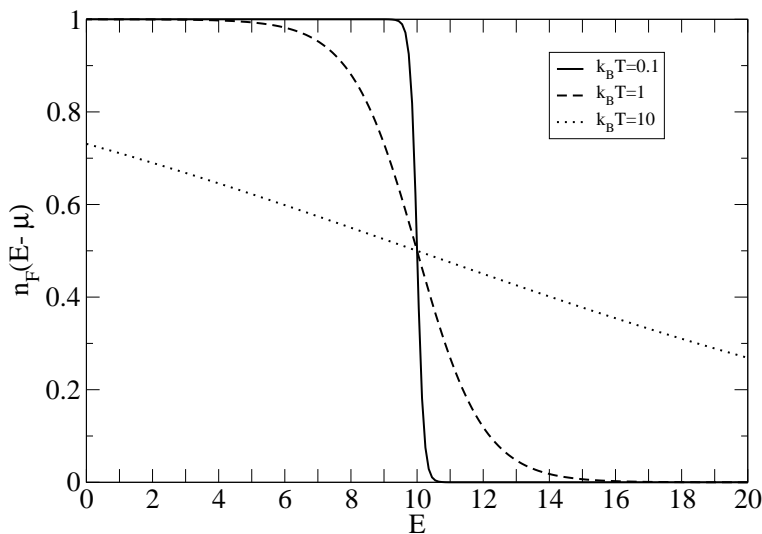


Abbildung 8.6: Fermiverteilung für $\mu = 10$ und verschiedene Temperaturen. Man sieht, dass $n_F \approx 1$ für $E < \mu - 3k_B T$ und $n_F \approx 0$ für $E > \mu + 3k_B T$.

8.5.2 Beispiel: Elektronenverteilung in einem Metall

In einem Metall (z.B. Natrium) sind die Valenzelektronen (äußerste Schale) der Atome über den Kristall delokalisiert. Sie lassen sich durch nicht wechselwirkende Quasiteilchen mit Index \mathbf{k} (dem Blochvektor) und Energie $E_{\mathbf{k}} = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m^*$ beschreiben. Dann lautet die mittlere Besetzung dieser Blochzustände

$$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = f_{\mathbf{k}} = n_F(E_{\mathbf{k}} - \mu)$$

Die Gesamtzahl der freien Elektronen ist

$$\langle N \rangle = 2(\text{für Spin}) \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}$$

Bei ausgedehnten Kristallen muss die Ladung der Valenzelektronen gerade die Ladung der Ionenrümpfe kompensieren, damit Ladungsneutralität herrscht. Hierdurch ist die Gesamtzahl der Elektronen vorgegeben. Dies bestimmt dann das chemische Potential.

8.5.3 Bose-Einstein Verteilung

Wir betrachten Bosonen. Dann können beliebige Besetzungszahlen $n_{\gamma} \in \{0, 1, 2, \dots\}$ angenommen werden. Wir erhalten die großkanonische Zustandssumme

$$Y = \sum_{n_{\gamma}} e^{\beta(n_{\gamma}\mu - n_{\gamma}E_{\gamma})} = \sum_{n_{\gamma}=0}^{\infty} (e^{\beta(\mu - E_{\gamma})})^{n_{\gamma}} = \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - E_{\gamma})}}$$

und die mittlere Besetzung

$$\sum_{n_{\gamma}} \frac{1}{Y} \underbrace{n_{\gamma} e^{\beta(n_{\gamma}\mu - n_{\gamma}E_{\gamma})}}_{=k_B T \frac{d}{d\mu} e^{\beta(n_{\gamma}\mu - n_{\gamma}E_{\gamma})}} = \frac{1}{Y} k_B T \frac{dY}{d\mu} = \frac{e^{\beta(\mu - E_{\gamma})}}{1 - e^{\beta(\mu - E_{\gamma})}} = \frac{1}{e^{\beta(E_{\gamma} - \mu)} - 1} \quad (8.5)$$

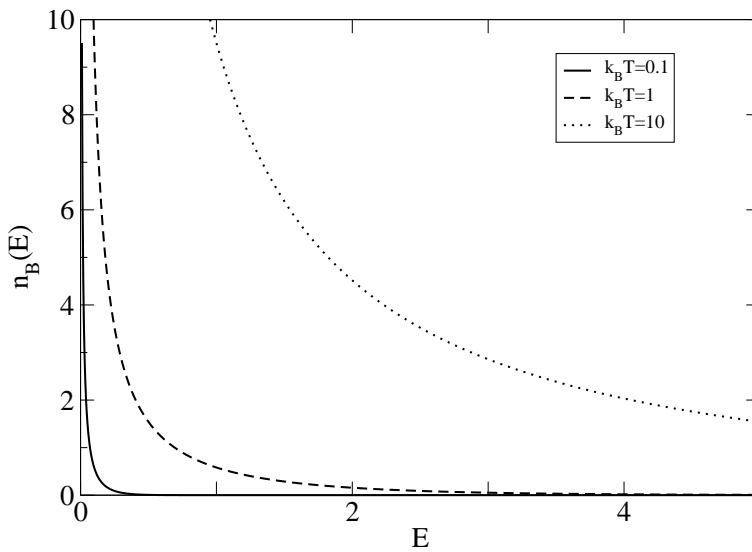


Abbildung 8.7: Boseverteilung für $\mu = 0$ und verschiedene Temperaturen. Man sieht, dass $n_B(E)$ bei $E = 0$ divergiert.

Die mittlere Besetzung eines (nahezu wechselwirkungsfreien) Einteilchenzustandes γ mit dem Energieeigenwert E_γ im Kontakt mit einem Reservoir mit dem chemischen Potential μ beträgt für *Bosonen*

$$\langle n_\gamma \rangle = n_B(E_\gamma - \mu) \quad \text{mit} \quad n_B(E) = \frac{1}{e^{\beta E} - 1}$$

8.5.4 Phononen

Betrachte ein System entkoppelter Oszillatoren

$$H(P, Q) = \sum_{\alpha} \left(\frac{1}{2} P_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \omega_{\alpha}^2 Q_{\alpha}^2 \right)$$

wobei Q_{α} die Normalkoordinaten und P_{α} die zugehörigen kanonischen Impulse sind (vergleiche Theo Ia). Quantisierung ergibt, dass die Energie-Eigenwerte jedes Oszillator $E_{\alpha}(n_{\alpha}) = \hbar\omega_{\alpha}(n_{\alpha} + 1/2)$ lauten. Für jeden Oszillator γ gilt die kanonische Verteilung

$$p(n_{\gamma}) = \frac{e^{-\beta\hbar\omega_{\alpha}(n_{\alpha}+1/2)}}{Z} \quad \text{mit} \quad Z = \sum_{n_{\gamma}=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega_{\alpha}(n_{\alpha}+1/2)}$$

Dies ergibt die mittlere Anregung

$$\langle n_{\gamma} \rangle = \sum_{n_{\gamma}=0}^{\infty} n_{\gamma} p(n_{\gamma}) \stackrel{\text{wie (8.5)}}{=} n_B(\hbar\omega_{\gamma})$$

Die mittlere Anregung der Schwingungsmode verhält sich wie die Besetzung eines Energieniveaus $E_{\gamma} = \hbar\omega_{\gamma}$ mit Bosonen bei einem chemischen Potential $\mu = 0$. Sprachgebrauch: „Die Schwingungsmode γ ist mit n_{γ} *Phononen* besetzt“.

8.6 Plancksche Strahlungsformel

Betrachte einen Hohlraum mit Volumen V , in dem die elektromagnetische Strahlung im Gleichgewicht mit der Umgebung (Temperatur T) ist.

Im Vakuum hat man ein freies Lichtfeld

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \Re \left\{ \sum_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{E}_\alpha(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega(k)t} \right\} \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \Re \left\{ \sum_{\mathbf{k}\alpha} \frac{1}{\omega(k)} \mathbf{k} \times \mathbf{E}_\alpha(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega(k)t} \right\}$$

das sich aus Moden mit Wellenvektor \mathbf{k} und jeweils zwei Polarisationsrichtungen $\mathbf{E}_\alpha \perp \mathbf{k}$ zusammensetzt. Dabei ist $\omega(k) = c|\mathbf{k}|$. Nun sind die einzelnen Moden des elektromagnetischen Feldes derart quantisiert, dass ihr Beitrag zur Energie im Hohlraum gerade $E(n_{\alpha\mathbf{k}}) = (n_{\alpha\mathbf{k}} + 1/2)\hbar\omega(k)$ beträgt. Entsprechend der Rechnung aus Abschnitt (8.5.4) folgt die Besetzung jeder Mode gerade der Bose-Verteilung, also gilt

$$\langle n_{\alpha\mathbf{k}} \rangle = n_B(\hbar\omega(k))$$

Man spricht davon, dass die Mode α, \mathbf{k} mit n Photonen besetzt ist.

Um die Gesamtenergie des Strahlungsfeldes im Hohlraum bestimmen, müssen wir über die möglichen Werte von \mathbf{k} summieren. Dies wollen wir für ein großes Volumen $V = L_x L_y L_z$ untersuchen, das hier der Einfachheit halber als Quader angenommen wird. Die möglichen Werte von \mathbf{k} ergeben sich aus den Randbedingungen an den Rändern. Besonders einfach ist dies für periodische Randbedingungen. Aus $\mathbf{E}(\mathbf{r}_{yz\text{-Ebene}}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}_{yz\text{-Ebene}} + L_x \mathbf{e}_x, t)$ folgt direkt $k_x L = 2\pi n$. Damit beträgt der Abstand benachbarter zulässiger k_x -Werte $\Delta k_x = 2\pi/L_x$. Entsprechendes gilt für Δk_y und Δk_z . Daraus folgt für beliebige Funktionen $f(\mathbf{k})$

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) &= \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} \sum_{k_x} \Delta k_x \sum_{k_y} \Delta k_y \sum_{k_z} \Delta k_z f(\mathbf{k}) \approx \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z f(\mathbf{k}) \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k f(\mathbf{k}) \end{aligned} \tag{8.6}$$

Den Übergang $\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow V/(2\pi)^3 \int d^3k$ gilt für große Volumina, wenn die Moden k so dicht beieinander liegen, dass sich die Funktion $f(\mathbf{k})$ auf der Skala $2\pi/L$ nicht ändert. Man bezeichnet ihn *Kontinuumslimites*. Insbesondere erkennt man, dass die Anzahl der Moden proportional zum Volumen ist.

Nun ist die Gesamtenergie des Hohlraumes

$$U = \sum_{\alpha} \sum_{\mathbf{k}} [n_B(\hbar\omega(k)) + 1/2] \hbar\omega(k) = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^{\infty} dk k^2 \frac{\hbar\omega(k)}{e^{\beta\hbar\omega(k)} - 1}$$

Der Summand $1/2$, der die Grundzustandsenergie der Oszillatoren beschreibt liefert einen divergierenden Term. Da er aber nicht von der Temperatur abhängt, lassen wir ihn weg (Renormierung der Energieskala). Mit der Substitution $k = \omega/c$ erhalten wir die

$$U = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

Dies ergibt die

$$\text{Planck'sche Strahlungsformel} \quad dU = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega, \quad (8.7)$$

die die spektrale Energieverteilung der Hohlraumstrahlung beschreibt (Max Planck, 1900).

Dies war historisch das erste Erscheinen von \hbar , der grundlegenden Konstanten der Quantenmechanik (Planck hatte $h = 2\pi\hbar$ verwendet).

Mit der Substitution $\omega = xk_B T/\hbar$ erhalten wir weiter

$$U = \frac{V}{\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \underbrace{\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1}}_{=\pi^4/15}$$

Dies ergibt das *Stefan-Boltzmann Gesetz*¹, das besagt, dass die Energiedichte des schwarzen Strahlers proportional zur vierten Potenz der Temperatur ist.

8.7 Bose-Einstein-Kondensation

Betrachte ein Gas freier Teilchen, die bosonischen Charakter haben. Dann sind die Einteilchen-Eigenzustände ebene Wellen $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ mit der Energie $E_k = \hbar^2 \mathbf{k}^2/2m$. Aus der Bose-Verteilung folgt die Gesamtzahl der Teilchen

$$N = \sum_{\mathbf{k}} n_B(E_k - \mu)$$

Bei der Berechnung der Summe separieren wir den niedrigsten Zustand $\mathbf{k} = 0$ ab und verwenden für die restliche Summe den Kontinuumslimites (8.6)

$$N = \langle n_0 \rangle + \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k n_B(E_k - \mu) = \langle n_0 \rangle + \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty dk k^2 \frac{1}{e^{\beta(\hbar^2 k^2/2m - \mu)} - 1}$$

Mit der Substitution $x = \beta\hbar^2 k^2/2m$ folgt

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{V} \langle n_0 \rangle + \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty dx \sqrt{x} \frac{1}{e^{(x-\beta\mu)} - 1}$$

Für gegebene Temperatur gibt dies den Zusammenhang der Dichte N/V mit μ , wobei die Dichte mit μ wächst. Nun muss $\mu < 0$ gelten, da sonst die Fermifunktion bei $k = 0$ unendlich wird. Nun gilt

$$\lim_{\mu \rightarrow 0^-} \int_0^\infty dx \sqrt{x} \frac{1}{e^{(x-\beta\mu)} - 1} = 2.31 \dots$$

Falls nun

$$\frac{N}{V} > \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} 2.31 \quad (8.8)$$

gilt, so muss die mittlere Besetzung des Grundzustands $\langle n_0 \rangle$ in der Größenordnung von N sein, das heißt, ein *makroskopischer Anteil der Teilchen ist im Grundzustand*. Dies bezeichnet

¹Diese Beziehung wurde 1879 von Stefan experimentell gefunden und 1884 von Boltzmann im Rahmen der klassischen Physik begründet. Die Konstante blieb dabei natürlich offen, da sie \hbar enthält.

man als *Bose-Einstein-Kondensat*. Dies ist tatsächlich möglich, wenn $\mu \rightarrow 0^-$ geht, da dann $\langle n_0 \rangle = n_B(\mu)$ divergiert, also beliebig groß wird. Der Effekt wurde 1924 von Satyendra Bose und Albert Einstein vorhergesagt. Aus (8.8) findet man die kritische Temperatur

$$T_c = 3.32 \frac{\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

Für ein Gas aus Natrium-Atomen $m = 3.8 \times 10^{-26}$ kg mit der geringen Dichte $N/V = 10^{14}/\text{cm}^3$ (damit sich kein Festkörper bildet) hat man $T_c = 1.5 \mu\text{K}$. Dies wurde erstmals 1995 experimentell beobachtet (Physical Review Letters **75**, 3969 (1995); Science **269**, 198 (1995); Nobelpreis 2001 für Cornell, Wieman und Ketterle).