



Universität Karlsruhe (TH)
Lichttechnisches Institut

Elektrophysik

Eine Einführung in die Quantenmechanik und Quantenstatistik

Dozent: Prof. Dr.-Ing. W. Heering

Vorlesungsnummer: 23706

Semesterwochenstunden: 3 h

erstmals gelesen im Sommersemester 2002

Skriptversion 1.14 (2002-09-11)



Elektrophysik

Eine Einführung in die Quantenmechanik und Quantenstatistik

Neu, erstmals im Sommersemester 2002, 3 h

1. Grundlagen der Quantenphysik

- Experimente für den dualen Charakter elektromagnetischer Strahlung und die Existenz diskreter Werte physikalischer Größen: Fotoelektrischer Effekt, Beugung von Strahlung, Photonen etc.
- Unschärferelation für Ort und Impuls, Energie und Zeit
- Teilchen und Felder, Teilchen und Wellenpakete, Wellengleichung

2. Schrödinger Wellengleichung

- Heuristische Einführung der Schrödinger Gleichung, Berücksichtigung äußerer Felder und Kräfte
- Statistische Interpretation der Wellenfunktion – Kontinuitätsgleichung
- Erwartungswert, Eigenfunktionen, Eigenwerte und Observable
- Rechenmethoden der Quantenmechanik

3. Lösungen der Schrödinger Wellengleichung bei Einwirkung konservativer Kräfte

Eindimensionale Probleme:

- Potentialtopf – Elektronen in Metallen, Quantenpunkte in Halbleitern, Zustandsdichte „freier“ Elektronen
- Potentialschwelle (Quantenwall) – Tunneleffekt
- Potentialstufe – elektronische Übergänge in Halbleitern
- harmonischer Oszillator – Molekül- und Gitterschwingungen
- periodisches Potential – Bloch-Funktionen, Kronig-Penny-Modell, Bänder, Bewegung von Elektronen in Bändern, Verknüpfung von Energie und Impuls, effektive Masse, Beweglichkeit und Leitfähigkeit in Leitern

Kugelsymmetrische Probleme:

- Energieniveaus und Wellenfunktionen eines Wasserstoffatoms, Eigenwerte des Bahn-Drehimpulses (L_z , L^2) und des Spin-Drehimpulses eines Elektrons, Quantenzahlen atomarer Zustände

4. Quantenstatistik

- Makroskopische und mikroskopische Zustände, Zustandsraum
- Ausschließungsprinzip, antisymmetrische Wellenfunktionen, Herleitung der Fermi-Dirac-Verteilung
- Elektronengas, Energieverteilung von Fermionen, thermische Elektronenemission aus Metallen, photoelektrischer Effekt
- Fermienergien von Metallen und Halbleitern, Lage und Bedeutung
- Sonderfall: Boltzmann-Statistik, Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung von Elektronen, Besetzung atomarer und molekularer Zustände
- Bosonen, Herleitung der Bose-Einstein-Verteilung
- Photonengas, Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes
- Vergleich der Statistiken

Empfohlene Literatur und Websites

Alonso, M. Finn, E.J.: *Quantenphysik*. Addison-Wesley Publishing Company, 2. Aufl. 1988

Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., Laloe, F.: *Quantum Mechanics, Vol. I*. John Wiley & Sons, Inc., 1977

Louisell, W.H.: *Quantum Statistical Properties of Radiation*. John Wiley & Sons, Inc., 1973

Neundorff, D., Pfendtner, R., Popp, H.-P.: *Elektrophysik*. Springer-Verlag, 1997

Yariv, A.: *Theory and Applications of Quantum Mechanics*. John Wiley & Sons, Inc., 1982

Kramer, B.: Quantenmechanik, eine anschauliche Einführung. Ferienkurs 1998

www-phys.rrz.uni-hamburg.de/home/vms/halfpap/vorlesung/

KSU Physics Education Group: Visual Quantum Mechanics.

www.phys.ksu.edu/perg/vqm/software

Mannel, T., Voss, W.: Quantenmechanik. Skript 1996,

www.physik3.gwdg.de/~schrader/skripte/skripte.html

Metsch, B.: *Quantenmechanik*. Jahr der Physik 2000,

www.itkp.uni-bonn.de/~metsch/pdm/pdmquant.html

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlagen der Quantenphysik	1
1.1	Grundlegende Quanteneffekte – Historisches und Motivation	3
1.1.1	Strahlung des Schwarzen Körpers.....	4
1.1.2	Photoelektrischer Effekt	6
1.1.3	Compton-Effekt – Lichtstreuung an freien Elektronen.....	7
1.1.4	Bohrsches Atommodell – stationäre, diskrete Energiezustände	9
1.2	Materiewelle und Wellengleichung.....	11
2	Schrödinger- und Dirac-Formulierung der Quantenmechanik.....	18
2.1	Observable und zugeordnete hermitesche Operatoren	18
2.2	Zustandsvektoren und lineare Operatoren im Hilbert-Raum – Dirac-Darstellung.....	23
2.2.1	Zustandsvektoren.....	23
2.2.2	Lineare Operatoren, ihre Matrixdarstellung und ihre Eigenwerte	26
2.2.3	Schrödinger- und Heisenberg-Bild der Quantenmechanik	30
3	Stationäre Quantenzustände bei Einwirkung konservativer Kräfte	33
3.1	Potentialtöpfe, Potentialbarrieren.....	34
3.1.1	Potentialtöpfe mit unendlich hohen Wänden.....	34
3.1.2	Zustandsdichte quasifreier Elektronen	37
3.1.3	Potentialtöpfe mit endlich hohen Wänden.....	38
3.1.4	Potentialbarrieren.....	43
3.1.5	Tunneleffekte an diversen Barrieren	47
3.2	Bändermodell der Elektronen in Kristallen	49
3.2.1	Kronig-Penney Modell – eindimensionales periodisches Potential	49
3.2.2	Bewegung von Elektronen in den Energiebändern eines Kristalls	58

3.3	Harmonischer Oszillator.....	66
3.4	Lineare Kette gekoppelter harmonischer Oszillatoren – Phononen	74
3.5	Kugelsymmetrische Potentiale.....	79
3.5.1	Quantisierung des Bahndrehimpulses und des Spins.....	81
3.5.2	Wasserstoffähnliche Atome und Mehrelektronensysteme	88
3.5.3	Hybridwellenfunktionen und molekulare Bindung.....	96
4	Quantenstatistik	100
4.1	Maxwell-Boltzmann, Fermi-Dirac und Bose-Einstein Statistiken.....	104
4.1.1	Klassische Teilchen	104
4.1.2	Fermionen.....	105
4.1.3	Bosonen.....	106
4.2	Verteilungsgesetze und Verteilungstemperatur	107
4.2.1	Maxwell-Boltzmann-Verteilung.....	110
4.2.2	4.2.2 Fermi-Dirac Verteilung	113
4.2.3	Bose-Einstein-Verteilung.....	122



1 Grundlagen der Quantenphysik

Die Quantenphysik hat eine fundamentale Bedeutung für die Beschreibung und das Verständnis natürlicher Phänomene, die innerhalb sehr kleiner, atomarer oder subatomarer Dimensionen stattfinden. So können die Existenz und die Eigenschaften von Atomen, der chemischen Bindung, der Ausbreitung von Elektronen in Kristallen etc. nur auf der Basis der Quantentheorie und nicht mit den Gesetzen der klassischen Mechanik und Elektrotechnik beschrieben werden.

Durch den Eingriff in die Welt der Atome, die *Nanotechnologie*, verspricht man sich für die Zukunft spektakuläre Anwendungen in allen Bereichen, insbesondere in der Elektrotechnik und Informationstechnik. Nanopartikel mit Dimensionen zwischen 1 und 100 nm

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$$

sind im Verhältnis so klein wie ein Fußball im Vergleich zur Erde. Mit dem Raster-Kraftmikroskop gelingt es einzelne Atome gezielt auf Oberflächen zu platzieren und mit dem *Raster-Tunnelmikroskop* sie „sichtbar“ zu machen. Gerd Binnig, Physiker im IBM-Forschungslabor bei Zürich, und seinem Kollegen Heinrich Rohrer wurden für diese Mikroskopentwicklung 1986 der Nobelpreis für Physik verliehen. Nähert sich die sehr feine Abtastspitze des Raster-Tunnelmikroskops dem Untergrund bis auf wenige Atomlängen, so fließt bei angelegter Spannung ein Strom, obwohl die Elektronen die durch die Lücke bedingte Potentialbarriere nach den Vorstellungen der klassischen Elektrotechnik nicht überwinden können. Ein quantenphysikalischer Effekt, der sog. *Tunneleffekt*, ermöglicht jedoch den Durchgang durch die Barriere. Der gemessene Strom nimmt mit wachsendem Abstand ab. Rasterförmiges Abtasten des Untergrunds führt dann zu einem atomaren Abbild seiner Oberfläche.

Ein anderes quantenphysikalisches Phänomen, das klassisch nicht zu erklären ist, zeigt das *Ellipsenexperiment von Don Eigler* (IBM, Almaden im Silicon Valley der USA). Auf einer Kupferoberfläche werden Kobaltatome ellipsenförmig angeordnet. Der eine Brennpunkt der Ellipse ist ebenfalls mit einem Kobaltatom belegt, der andere nicht. Dennoch wird im leeren Brennpunkt ein Abtastsignal gemessen. Im

quantenphysikalischen Bild werden die Elektronen der Atome durch Wellen beschrieben; die Wellen des belegten Brennpunkts werden ähnlich wie Schallwellen an der atomaren Ellipse in den leeren Brennpunkt reflektiert. Dieser Effekt lässt sich in der Zukunft vielleicht zur Übertragung von Informationen in der Nanowelt nutzen.

Die *Festplattentechnologie der Zukunft* wird wohl ohne magnetisierende Schreib- und Leseköpfe auskommen. IBM erfindet die Lochkarte noch einmal neu, allerdings im atomaren Maßstab. Der Datenträger aus einem speziellen Polymer-Material wird mit einem 3 x 3 mm großen Kopf, auf dem 1024 einzeln ansteuerbare, heizbare Spitzen sitzen, rasterförmig beschrieben, d.h. mit atomaren Vertiefungen (Schmelzlöchern) versehen, und abgetastet. Gelöscht werden die Daten ebenfalls durch einen kurzen Hitzestoß, der das Material wieder verschmilzt.

Die Nanotechnologie wird auch die Chips der Zukunft mit atomaren Strukturen ermöglichen; die stete *Verkleinerung integrierter Schaltkreise* wird auf der Basis der Silizium-Technologie nur noch etwa zehn Jahre im heutigen Tempo (Moore's Gesetz) fortschreiten.

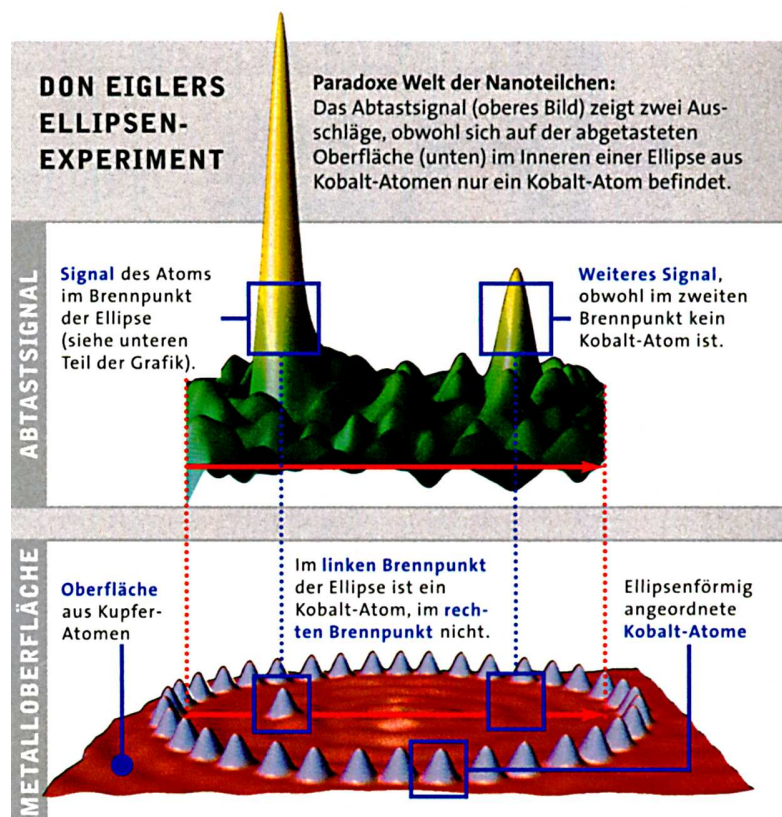


Bild 1: Don Eiglers Ellipsenexperiment

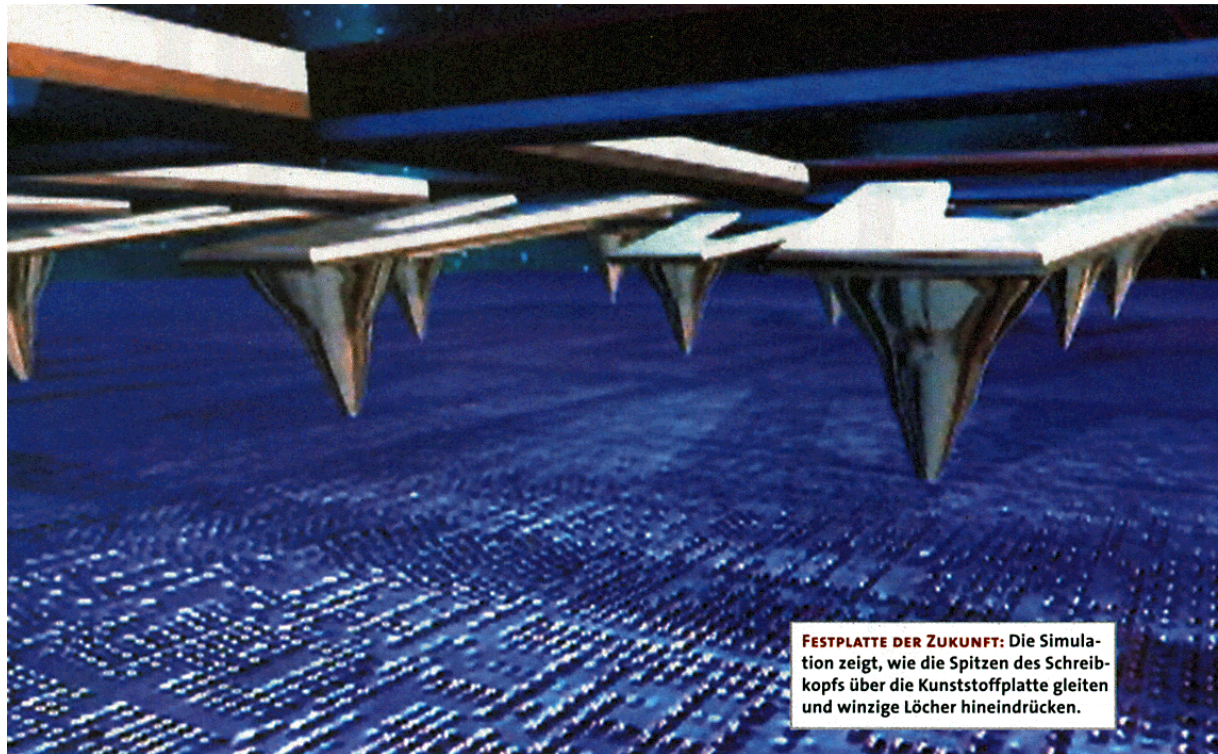


Bild 2: Festplatte als atomare Lochkarte

1.1 Grundlegende Quanteneffekte – Historisches und Motivation

Die Entwicklung der Quantenphysik wurde getragen von einer Reihe von Beobachtungen, die mit den Vorhersagen der klassischen Newtonschen Bewegungsgleichung der Mechanik und den Maxwell'schen Gleichungen der Elektrodynamik nicht im Einklang waren:

- **Unschärfe**

In der klassischen nicht-relativistischen Physik werden Teilchenbewegungen mit der Newtonschen Bewegungsgleichung beschrieben, die die Kraft \mathbf{F} auf ein Teilchen der Masse m mit seiner Beschleunigung \mathbf{a} verknüpft: $\mathbf{F} = m \mathbf{a}$. Ort, Impuls und Energie können zu jedem Zeitpunkt t deterministisch vorausgesagt werden. In der Quantenmechanik gibt es Unschärferelationen: So können Ort und Impuls wie auch Energie und Zeit nicht paarweise beliebig genau bestimmt werden. Kennen wir den Ort exakt, so wissen wir „nichts“ über den Impuls und umgekehrt.

- **Tunneleffekt**

Quanten, wie z.B. Elektronen, Photonen, Protonen etc, können Wände durchdringen und Potentialbarrieren durchtunneln, wenn die Barrieren endlich hoch und hinreichend dünn sind. Klassisch können Teilchen mit einer kinetischen Energie, die kleiner ist als die Höhe der Potentialbarriere, diese nicht durchqueren.

- **Welle-Teilchen-Dualismus**

In Abhängigkeit von der Gestaltung des Experiments verhält sich ein Quant, z.B. ein Elektron oder Photon, wie ein Teilchen ähnlich einer Kugel oder aber als Welle, die (mit sich selbst) interferieren kann. Man kann z.B. Elektronen ebenso wie Licht zum Betrieb von Mikroskopen (Elektronenmikroskop) benutzen.

- **Energiequantelung**

Quanten, wie z.B. die Elektronen eines Atoms existieren nur in diskreten Energiezuständen, können also nicht wie in der klassischen Mechanik jede Energie annehmen.

Im folgenden sind die wichtigsten (historischen) Stationen auf dem Weg zum heutigen quantenphysikalischen Weltbild wiedergegeben:

1.1.1 Strahlung des Schwarzen Körpers

Als Schwarzer Körper wird ein Körper bezeichnet, der alle auf ihn treffende Strahlung vollständig absorbiert. In guter Näherung kann er realisiert werden durch einen geschlossenen Hohlraum, dessen Wände auf gleiche Temperatur thermostatisiert sind. Im Inneren stellt sich eine Strahlung ein, deren Strahldichte I_ν (Strahlungsleistung von der Flächeneinheit in die Raumwinkeleinheit pro Frequenzeinheit) und Verteilung über der Strahlungsfrequenz ν unabhängig vom Wandmaterial sind und nur von der Temperatur T abhängen:

$$I_\nu(\nu, T) = \frac{2\nu^2}{c^2} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} \quad (1)$$

Durch ein kleines Loch in der Hohlraumwand kann eine solche Strahlung beobachtet werden. Der Hohlraumstrahler wird auch heute noch zur Kalibrierung von Strahldichten verwendet. In der sog. Planckschen Strahlungsgleichung (1) ist $k=1,3807 \cdot 10^{-23}$ J/K die Boltzmann-Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit und $h=6,62377 \cdot 10^{-34}$ J s das Plancksche Wirkungsquantum.

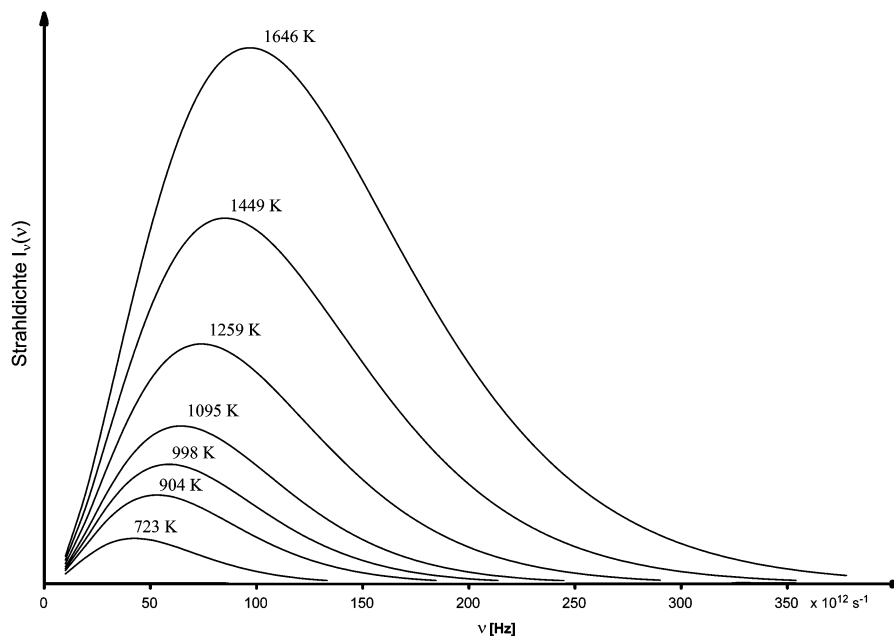


Bild 3: Spektrale Strahldichte I_v des Schwarzen Körpers für verschiedene Temperaturen

Die durch die Gleichung (1) beschriebene Strahlung ist diejenige Strahlung, die ein Körper im thermischen Gleichgewicht maximal abgeben kann. Da der Energietransport bei höheren Temperaturen weniger über Konvektion und Wärmeleitung erfolgt, sondern vielmehr über Temperaturstrahlung, ist das durch (1) dargestellte Plancksche Strahlungsgesetz eine fundamentale Beziehung für jeden Energiehaushalt.

Bis 1900 waren theoretische Ansätze, die Strahlung des Schwarzen Körpers quantitativ zu beschreiben, wenig erfolgreich. Die Anwendung statistischer Thermodynamik und der Gesetze elektromagnetischer Strahlung führten zunächst nur zu einer Näherung der Planckschen Strahlungsgesetzes (1), und zwar für so niedrige Frequenzen, dass $h\nu \ll kT$,:

$$I_v = \frac{2}{c^2} kT \nu^2 \quad (2)$$

Diese Strahlungsformel (2) nach Rayleigh-Jeans führt, integriert man über alle Frequenzen, zu dem falschen Ergebnis, dass unendlich viel Strahlungsleistung vom Schwarzen Körper abgestrahlt wird. Max Planck löste diesen Widerspruch dadurch auf, dass er postulierte, dass der Energieaustausch zwischen Strahlungsfeld und den Atomen des Schwarzen Körpers in Quanten der Energie

$$E = h\nu \quad (3)$$

geschieht. Damit konnte das für alle Frequenzen gültige Strahlungsgesetz (1) abgeleitet werden. Die Beziehung (3) führte auch zu der Vorstellung, dass unter gewissen Umständen die optische Strahlung sich nicht als elektromagnetische Wellen, sondern besser als Photonen der Energie $h\nu$, die sich mit der Lichtgeschwindigkeit c bewegen, darstellt, wobei die Dispersionsrelation

$$\nu \cdot \lambda = c \quad (4)$$

mit der Wellenlänge λ der Strahlung verknüpft.

1.1.2 Photoelektrischer Effekt

Eine direkte Bestätigung der Quantisierung des elektromagnetischen Feldes im Sinne der Beziehung (3) lieferte der von Hallwachs 1888 entdeckte photoelektrische Effekt. Fällt Strahlung der Frequenz ν auf einen Festkörper, so werden von der Oberfläche dann Elektronen nach außen emittiert, wenn $h\nu > \Phi$, wobei Φ eine für das Material charakteristische Konstante ist. Einstein gab dafür 1905 eine plausible Erklärung. Strahlung wird vom Festkörper in Form von Photonen der Energie $h\nu$ absorbiert. Die Photonen übertragen dabei ihre Energie auf Elektronen des Festkörpers. Die so auf höhere kinetische Energien gebrachten Elektronen des Festkörpers können die Potentialbarriere der Höhe Φ überwinden, die die energieärmeren Elektronen normalerweise daran hindert, ins Freie (Vakuum) zu gelangen. Die Energiebarriere Φ heißt Austrittsarbeit. Der Überschuss $h\nu - \Phi$ äußert sich als verbleibende kinetische Energie der austretenden Elektronen:

$$E_{kin} = h\nu - \Phi \quad (5)$$

Der photoelektrische Effekt kann zur Lichtmessung benutzt werden. Bei der Phototube befindet sich in einem evakuierten, lichtdurchlässigen Glasrohr eine

Photokathode aus einem Metall oder Halbleiter und eine der Kathode gegenüberliegende Anode, die positiv gegen die Kathode vorgespannt ist. Mißt man den von der Anode abfließenden Strom, so ist dieser proportional der Zahl der Photonen (ausreichender Energie), die pro Zeiteinheit auf die Photokathode einfallen und Elektronen auslösen. Polt man die Spannung um, wie es im Bild 4 gezeigt ist, so dass die aus der Photokathode austretenden Elektronen sich gegen ein Potential V bewegen müssen, so kann man durch Messung der Gegenspannung V_0 , bei der der Photostrom I verschwindet

$$I(V_0) = 0,$$

wobei diese Messung für verschiedene bekannte Frequenzen ν einfallenden Lichts erfolgt, nicht nur die Austrittsarbeit Φ , sondern aus der Steigung der Geraden des Bildes 5 auch das Plancksche Wirkungsquantum quantitativ bestimmen.

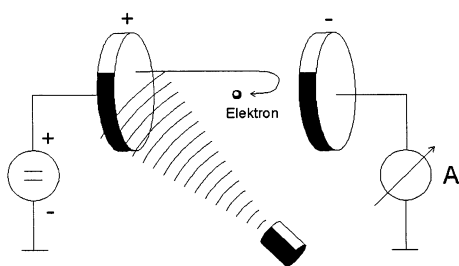


Bild 4: Äußerer photoelektrischer Effekt

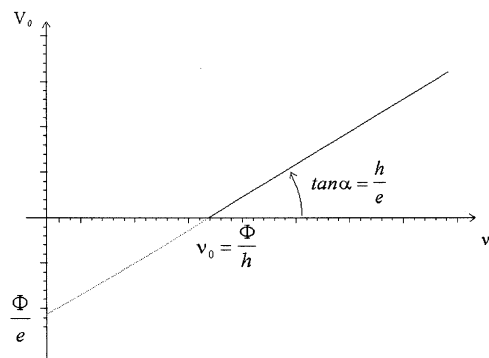


Bild 5: Bestimmung von Φ und h

1.1.3 Compton-Effekt – Lichtstreuung an freien Elektronen

Eine weitere Bestätigung für den Teilchencharakter von Strahlung lieferte die vom amerikanischen Physiker Compton untersuchte Streuung von Röntgenstrahlung an freien Elektronen. Die von ihm beobachtete Verschiebung der Wellenlänge von λ_1 vor der Streuung am Elektron zur längeren Wellenlänge λ_2 nach dem Streuvorgang

$$\lambda_2 - \lambda_1 = \lambda_C (1 - \cos \theta) \quad (6)$$

mit der sog. Compton-Wellenlänge des Elektrons $\lambda_C = \frac{h}{m_e c} = 2,4262 \cdot 10^{-12} \text{ m}$

kann damit berechnet werden, dass nicht nur die Energie von Photon und Elektron vor dem Stoß auch nach dem Stoß erhalten bleiben muss, sondern auch Impulserhaltung gelten muss:

$$\mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_e$$

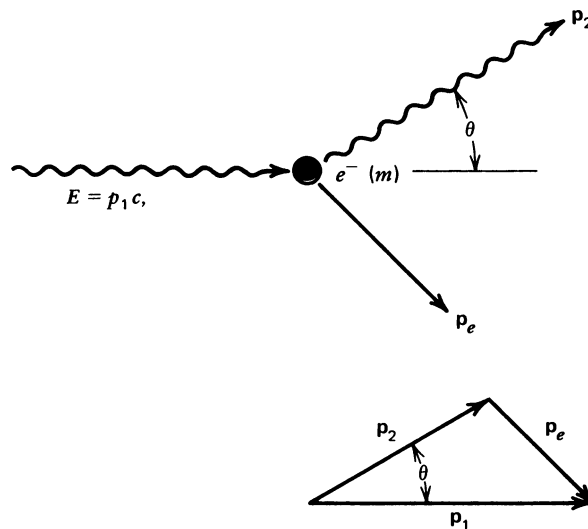


Bild 6: Compton Streuung eines Photons an einem freien (ruhenden) Elektron

\mathbf{p}_1 bezeichnet den Impulsvektor des Photons vor dem Stoß mit dem Elektron, das als zunächst ruhend angenommen wird, und \mathbf{p}_2 den Impulsvektor des Photons nach dem Stoß und der Ablenkung um den Winkel θ sowie \mathbf{p}_e den Impulsvektor des gestossenen Elektrons. Der bis dahin unbekannte Photonenimpuls kann aus der relativistischen Beziehung zwischen Energie E und Impuls p eines Teilchens abgeleitet werden:

$$E = c\sqrt{m_0^2 c^2 + p^2} \quad (7)$$

Nach der Relativitätstheorie besitzt ein Teilchen nicht nur eine Energie aufgrund seines Bewegungsimpulses p sondern auch aufgrund seiner Ruhemasse m_0 . Photonen besitzen eine verschwindende Ruhemasse, so dass für Photonen gilt:

$$E = cp \quad (8)$$

Hieraus folgt mit den Beziehungen (3) und (4) für den Photonenimpuls:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \hbar \cdot k \quad \text{mit } \hbar = h/(2\pi) \quad \text{und } k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (9)$$

Diese von Louis de Broglie 1926 postulierte Beziehung zwischen Wellenlänge einer Strahlung bzw. eines Quants und dem ihr zugeordneten Photonenimpuls wurde 1927 von Davisson und Germer durch Beugung von Elektronen ähnlich der von Röntgenstrahlung an Festkörperkristallen bestätigt. In (9) bezeichnet $k = 2\pi/\lambda$ den Betrag des sog. Wellenvektors \mathbf{k} , der die Ausbreitungsrichtung und räumliche Frequenz der zugeordneten Welle beschreibt.

Mit (7) kann auch die Energieerhaltungsgleichung der Compton-Streuung eines Photons am (ruhenden) Elektron formuliert werden:

$$cp_1 + m_e c^2 = cp_2 + c\sqrt{m_e c^2 + p_e^2}$$

1.1.4 Bohrsches Atommodell – stationäre, diskrete Energiezustände

Als letztes Beispiel für die Nichtanwendbarkeit klassischer Physik seien die Energien von Elektronen betrachtet, die an ein Atom, Molekül oder Festkörper gebunden sind. Strahlt man in ein atomares Gas ein, so wird nur Strahlung bestimmter Frequenzen absorbiert, und heizen wir das Gas auf, so wird auch nur Strahlung diskreter, gleicher Frequenzen beobachtet, z.B. bei Natrium intensiv die gelben D-Linien bei $5,09 \cdot 10^{14}$ Hz bzw. 589 nm. Heute wissen wir, dass bei der Absorption wie auch der Emission von Strahlung ein Elektron von einem Zustand niedriger bzw. höherer Energie in einen Zustand höherer bzw. niedriger Energie übergeht:

$$E_j - E_i = h\nu \tag{10}$$

Demnach müssen die gebundenen Elektronen bestimmte, diskrete und stationäre Energiezustände annehmen. Diese der Newtonschen Mechanik vollkommen fremde Vorstellung wurde u.a. auch durch das Experiment (1917) von Franck und Hertz bestätigt. Wurde in einer Elektronenröhre (Triode), die mit Quecksilberdampf gefüllt war, der Anodenstrom in Abhängigkeit von der (bremsenden) Gitterspannung gemessen, so zeigten sich diskrete Strommaxima im Abstand von 4,9 V. Offensichtlich nehmen die Quecksilberatome beim inelastischen Stoß mit den Elektronen, die sich von der Kathode zur Anode bewegen, nur bestimmte Beträge kinetischer Elektronenenergie auf.

Klassisch betrachtet, würde man von einem Elektron, das auf einer gekrümmten Ellipsenbahn um ein Proton beschleunigt umläuft, wie dies der Fall beim Wasserstoffatom ist, erwarten, dass es als beschleunigte Ladung abstrahlt, ständig so Energie verliert und schließlich nach ca. 10^{-10} s auf den Kern stürzt. Tatsächlich ist das Wasserstoffatom erstaunlich stabil. Auch würde man emittierte Frequenzen gleich den Umlauffrequenzen des Elektrons klassisch erwarten. Da wegen der Abstrahlung die Umlauffrequenzen ständig wachsen, sollte man also ein kontinuierliches Wasserstoffspektrum beobachten. Beobachtet werden aber diskrete Spektrallinien. Zur Behebung dieser Diskrepanzen und Erklärung diskreter Elektronenenergien und stabiler Elektronenzustände postulierte Bohr, dass der Drehimpuls l des um den Kern umlaufenden Elektrons ein ganzzahliges Vielfaches von \hbar sein muss:

$$l = n\hbar \text{ mit } n=1,2,3 \quad (11)$$

Setzt man unter Verwendung von (11) mit $l=m_e \omega a^2$ (ω Kreisfrequenz des Elektronenumlaufs, a Radius der kreisförmig angenommenen Elektronenbahn) die Coulomb-Kraft, mit der das Elektron vom Proton angezogen wird, gleich der Zentripetalkraft der beschleunigten Kreisbewegung

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a^2} = m\omega^2 a ,$$

so erhält man diskrete Bahnradien

$$a_n = n^2 a_0 \text{ mit } a_0 = 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0,53 \cdot 10^{-10} m \quad (12)$$

als sog. Bohr-Radius des Elektrons. Die totale Energie des Elektronenumlauf setzt sich zusammen aus der kinetischen und der potentiellen Energie:

$$E_n = \frac{m_e}{2} (\omega_n a_n)^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a_n} , \text{ so dass folgt}$$

$$E_n = -\frac{E_0}{n^2} \text{ mit } E_0 = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = 13,6 eV \quad (13)$$

Die größte Energie $E = 0$ ergibt sich für $n=\infty$. E_0 ist die sog. Ionisierungsenergie. Dies ist diejenige Energie, die benötigt wird, um das Elektron von der kernnächsten Bahn mit $n=1$ ins Unendliche zu bringen. Die beobachteten emittierten Strahlungsfrequenzen entsprechen den Energiedifferenzen jeweils zweier Elektronenbahnen:

$$h\nu_n = E_0 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ mit } n > m \quad (14)$$

Die Linienserie mit $m = 1$ heißt Lyman-Serie, die mit $m = 2$ Balmer-Serie etc.

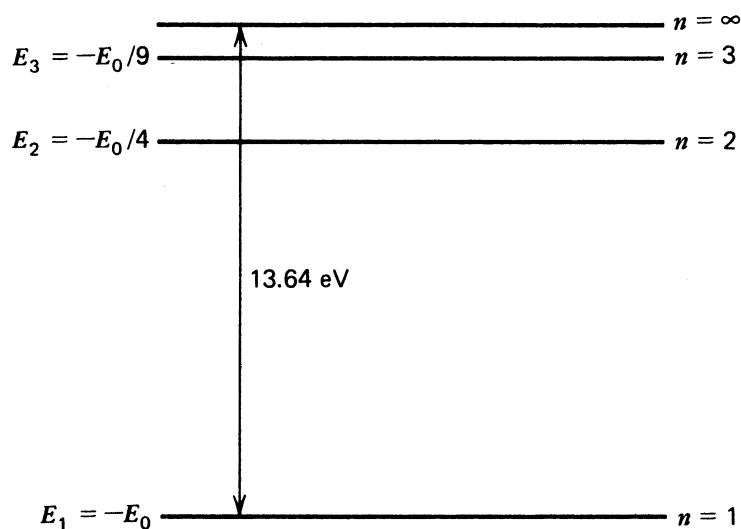


Bild 7: Energieniveauschema des Wasserstoffatoms

Das Problem mit dem Bohrschen Atommodell ist nicht nur, weil es nur Kreisbahnen zulässt- eine Verallgemeinerung zu Ellipsenbahnen erfolgte durch Sommerfeld -, sondern auch die ad-hoc-Natur dieses Modells ohne Ableitung aus einer allgemeineren Theorie wie der Quantentheorie. Dennoch muss man anerkennen, dass dieses frühe, einfache Modell recht gut die beobachteten Strahlungsfrequenzen des Wasserstoffatoms, allerdings auch nur des Wasserstoffatoms, wiedergibt.

1.2 Materiewelle und Wellengleichung

Nach den vielen experimentellen Befunden dafür, dass Mikroteilchen (Quanten) wie Elektronen, Protonen, etc. sich auch als Wellen darstellen (Dualismus Teilchen – Welle), ist verständlich, dass nach einer Wellengleichung für Materiewellen gesucht wurde. Eine Welle ist ein räumlich und zeitlich periodischer Vorgang derart, dass

nach einer Periodendauer $T=2\pi/\omega$ an demselben Ort sich die Amplitude einer Schwingung der Kreisfrequenz $\omega=2\pi\nu$ wiederholt und bei fester Zeit sich die Amplitude in Abständen der Wellenlänge $\lambda=2\pi/k$ reproduziert. Zur Beschreibung elektromagnetischer Wellen, des elektrischen Feldes $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ und der magnetischen Induktion $\mathbf{B}(\mathbf{r},t)$ als Funktionen des Ortes \mathbf{r} und der Zeit t sind die Maxwell-Gleichungen geeignet. Sie lauten für den Raum frei von Ladungen:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t},$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit ist. Hieraus leitet sich die Wellengleichung für das elektrische Feld ab:

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (15)$$

Die Gleichung (15) hat als eine mögliche Lösung

$$\mathbf{E} = \text{Re}(\mathbf{E}_0 e^{j(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}) \quad \text{mit} \quad k = \frac{\omega}{c} \quad (16)$$

Das elektrische Feld (16) stellt eine ebene, mit der Geschwindigkeit c fortschreitende Welle in Richtung des Wellenvektors \mathbf{k} dar. Der Ort konstanter Phase $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = \text{const}$ und damit konstanter Amplitude zur Zeit t ist eine Ebene; man spricht von ebenen Wellenfronten.

An eine allgemeinere Wellengleichung im Sinne der Quantenphysik wird man weitere Bedingungen stellen. Sie muss nicht nur wie Gleichung (15) linear sein, sondern auch verträglich sein mit der Einstein-Gleichung (3) und der de Broglie – Beziehung (9) sowie mit dem Energiesatz

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}), \quad (17)$$

wobei hier E die totale Energie bedeutet und der erste Summand die Bewegungsenergie und der zweite die potentielle Energie beinhaltet. Verwendet man in (17) die

Beziehung (3) und (9), so erhält man für den zunächst betrachteten Fall örtlich konstanter potentieller Energie die folgende Dispersionsrelation

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + V_0 \quad (18)$$

Für den kräftefreien Raum, so dass $V(\mathbf{r}) = V_0$ wird man Wellen mit konstanten Werten von \mathbf{k} und ω erwarten, die sich wie das Feld (16), allerdings als komplexe Funktionen darstellen. Allgemeiner stellt sich die Lösung $\psi(\mathbf{r},t)$ der gesuchten Wellengleichung als Überlagerung von ebenen Wellen dar:

$$\psi(\mathbf{r},t) = \int \phi_\omega(\mathbf{k},\omega) e^{j(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} d^3\mathbf{k} d\omega \quad (19)$$

(19) definiert ein Fourierpaar: $\phi_\omega(\mathbf{k},\omega) \Rightarrow \psi(\mathbf{r},t)$, wobei

$$\phi_\omega(\mathbf{k},\omega) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int \psi(\mathbf{r},t) e^{-j(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} d^3\mathbf{r} dt \quad (20)$$

die Wellenamplitude der Elementarwelle der Frequenz ω in Richtung von \mathbf{k} ist. Multipliziert man die Dispersionsrelation (18) mit der Wellenamplitude (20) und transformiert man dann diese Gleichung nach Fourier gemäß (19), so erhält man:

$$j\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r},t) + V_0 \cdot \psi(\mathbf{r},t)$$

Verallgemeinert man voranstehende Gleichung auf ein beliebig ortsabhängiges Potential $V(\mathbf{r})$ – gemeint ist hier die potentielle Energie –, das bei Einwirkung konservativer Kräfte $\mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{r})$ zeitunabhängig ist, so ergibt sich eine Gleichung für die sog. Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r},t)$

$$j\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r},t) + V(\mathbf{r}) \cdot \psi(\mathbf{r},t) , \quad (21)$$

die 1926 von E. Schrödinger aufgestellt wurde und daher als **Schrödinger-Gleichung** bezeichnet wird. Sie begründete die Quantenmechanik. In ihr ist Δ der Laplace-Operator, der sich in kartesischen Koordinaten darstellt als

$$\Delta = \nabla \cdot \nabla = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} .$$

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung, die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r},t)$, ist komplex und hat deshalb zunächst einmal keine anschauliche Bedeutung. Betrachten wir daher noch einmal den Fall, dass keine Kraft auf das Teilchen einwirkt, dessen Zustand und Zustandsentwicklung durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben wird. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit sei $V=0$. Vereinfachend beschränken wir uns auch auf eine Dimension x . Dann sind, wie zuvor schon gezeigt, ebene Wellen und deren Superposition und insbesondere quasimonofrequente Wellen mit $\phi(k,\omega)=\phi(k)\cdot\delta(\omega-\omega_0)$

$$\psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(k) e^{j(k \cdot x - \omega t)} dk \quad (22)$$

Lösungen der potentialfreien Schrödinger-Gleichung. Die Vorstellung, dass das betrachtete freie Teilchen zunächst ($t=0$) einen „relativ scharfen“ Impuls $p = \hbar \cdot k$ hat, berücksichtigen wir dadurch, dass die Wellenamplitude über k eine Gauß-Verteilung hat:

$$\phi(k) = \frac{A\sigma_0}{\sqrt{\pi}} e^{-\sigma_0^2(k-k_0)^2} \quad (23)$$

Wird diese Amplitude (23) in dem voranstehenden Integranden von (22) eingesetzt und dabei berücksichtigt, dass für $V=0$ gemäß (18) $\omega = \frac{\hbar}{2m}k^2$, so liefert das obige Integral

$$\psi(x,t) = \frac{A}{\sqrt{1 + j\frac{\hbar}{2m\sigma_0^2}t}} \exp \left[-\frac{x^2 - 4j\sigma_0^2 k_0 x + j\frac{2\hbar\sigma_0^2 k_0^2}{m}t}{4\sigma_0^2(1 + j\frac{\hbar}{2m\sigma_0^2}t)} \right]. \quad (24)$$

Das Absolutquadrat $|\psi(x,t)|^2 = \psi\psi^*$ der Wellenfunktion dieses sog. Gaußschen Wellenpakets hat die Darstellung

$$|\psi(x,t)|^2 = \frac{|A|^2}{\sqrt{1 + (\frac{\hbar}{2m\sigma_0^2}t)^2}} \exp \left[-\frac{(x - \frac{\hbar k_0}{m}t)^2}{2\sigma_0^2 \left\{ 1 + (\frac{\hbar}{2m\sigma_0^2}t)^2 \right\}} \right]. \quad (25)$$

Zunächst versuchte man $|\psi(x,t)|^2$ als Materie- oder Teilchendichte zu interpretieren. Wie man aber aus (25) ableitet, verläuft das anfangs für $t=0$ räumlich lokalisierte $|\psi(x,t)|^2$

$$|\psi(x,0)|^2 \sim \exp(-x^2/2\sigma_0^2)$$

in relativ kurzer Zeit und ist dann über den ganzen Raum verteilt. Dies ist konform damit, dass die Schrödinger-Gleichung ein ähnliches Verhalten wie die Wärmeleitungsgleichung hat. Die Deutung als Materie- oder Teilchendichte scheidet daher aus. Vielmehr wird heute die **Kopenhagener Deutung von $|\psi(x,t)|^2$** allgemein akzeptiert:

$|\psi(x,t)|^2 dx$ ist die Wahrscheinlichkeit, zur Zeit t das durch die Wellenfunktion $\psi(x,t)$ beschriebene Teilchen im Intervall $x, x+dx$ anzutreffen.

a die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo im Raum zu finden, gleich eins ist, muss die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(x,t)|^2$ die Normierungsbedingung

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x,t)|^2 dx = 1 \quad (26)$$

erfüllen. Für das Gaußsche Wellenpaket folgt damit

$$A = \frac{1}{(2\pi)^{1/4} \sqrt{\sigma_0}} \quad (27)$$

Das Auseinanderlaufen der Wellenfunktion bedeutet nur eine zeitliche Abnahme der Kenntnis über den Ort des Teilchens. Eine neue Messung des Teilchenortes zu einem späteren Zeitpunkt führt zu einer genaueren Lokalisierung des Teilchens und damit zu einem geänderten Zustand des Teilchens, der durch eine neue Wellenfunktion zu beschreiben ist. Der messende Eingriff des Beobachters ändert den Zustand des Systems.

Multipliziert man die Schrödinger-Gleichung mit ψ^* und zieht davon die konjugiert komplexe Schrödinger-Gleichung, die mit ψ multipliziert wurde, ab, so erhalten wir eine **Kontinuitätsgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte** $\rho \equiv \psi\psi^* = |\psi|^2$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \mathbf{s} = 0 \text{ mit } \rho = \psi \psi^* \text{ und } \mathbf{s} = j \frac{\hbar}{2m} (\psi \cdot \nabla \psi^* - \psi^* \cdot \nabla \psi) \quad (28)$$

\mathbf{s} ist demnach die Stromdichte der Wahrscheinlichkeit entsprechend der Vorstellung, dass die Wahrscheinlichkeit strömt mit einer Geschwindigkeit \mathbf{v} , die durch

$$\mathbf{s} = \rho \cdot \mathbf{v} \quad (29)$$

definiert ist. Beschreibt die Lösung der Schrödinger-Gleichung die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens der Ladung e und der Masse m , so entspricht offenbar, ist aber nicht gleichzusetzen, $e \cdot \rho$ der klassischen Ladungsdichte, $e \cdot \mathbf{s}$ der elektrischen Stromdichte, $m \cdot \rho$ der Massendichte und $m \cdot \mathbf{s}$ der Impulsdichte.

Mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(x,t)|^2$ können wir Erwartungswerte bilden, u.a. den vom Ort des Teilches:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot |\psi(x,t)|^2 dx \quad (30)$$

Damit ergibt sich der Schwerpunkt $\langle x \rangle$ des Gaußschen Wellenpakets zu

$$\langle x \rangle = \frac{\hbar k_0}{m} t \quad (31)$$

Der Schwerpunkt des Wellenpakets bewegt sich also mit der Teilchengeschwindigkeit

$$v_0 = \frac{\hbar k_0}{m} = \frac{p}{m} \quad (32)$$

Nach dem Ehrenfestschem Theorem bewegt sich der Schwerpunkt des Wellenpakets für den Fall, dass Kräfte auftreten, gemäß dem Newtonschen Kraftgesetz ($F = m a$).

Die Ortsunschärfe δx des Teilchenortes ist durch

$$\delta^2 x = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (33)$$

definiert und berechnet sich für das das freie Teilchen darstellende Gaußsche Wellenpaket zu

$$\delta x = \sigma_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\hbar}{2m\sigma_0^2} t\right)^2} \quad (34)$$

Je schmaler die durch $1/\sigma_0$ gegebene k -Verteilung (23) der Impulse ist, d.h. desto schärfer der Impuls anfangs war, desto größer ist die Ortsunschärfe, die mit der Zeit zunimmt. Die Impulsunschärfe δk ergibt sich analog aus

$$\delta^2 k = \langle (k - k_0)^2 \rangle = \frac{\int (k - k_0)^2 |\phi(k)|^2 dk}{\int |\phi(k)|^2 dk} \quad (35)$$

Für das Gaußsche Wellenpaket berechnet man

$$\delta k = \frac{1}{2\sigma_0} \text{ bzw. } \delta p = \frac{\hbar}{2\sigma_0} \quad (36)$$

eine zeitunabhängige Impulsunschärfe. Für das Produkt aus Orts- und Impulsunschärfe folgt daher

$$\delta p \cdot \delta x = \frac{\hbar}{2} \sqrt{1 + \left(\frac{\hbar}{2m\sigma_0^2} t\right)^2} \quad (37)$$

Das Produkt aus Impuls- und Ortsunschärfe hat zum Zeitpunkt $t=0$ den minimalen Wert von $\hbar/2$ und nimmt mit der Zeit zu. Allgemein gilt in der Quantentheorie

$$\delta p \cdot \delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (38)$$

Diese sog. **Heisenbergsche Unschärferelation** gilt für jedes Paar von Impuls- und Ortskoordinate und allgemeiner für jeweils zwei sog. konjugierte Größen, die sich auf den gleichen Freiheitsgrad beziehen und deren Produkt die Dimension einer Wirkung (Energie x Zeit, ebenso wie \hbar) hat. Ein weiteres konjugiertes Paar sind Energie und Zeit, so dass auch hier eine Unschärferelation besteht

$$\delta E \cdot \delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (39)$$

Energie- und Zeit können nicht paarweise beliebig genau gemessen werden. Eine praktische Bedeutung hat die Unschärferelation (38) nicht nur für die Ortsauflösung (Ortsunschärfe) des Mikroskops, die nach Abbe proportional der Lichtwellenlänge λ

und damit umgekehrt proportional dem Photonenimpuls ist, sondern auch für die Belichtung durch Masken von Wafern mit immer kleineren Strukturen. Werden heute schon Excimerlaser mit Emissionswellenlängen im VUV ($\lambda < 200 \text{ nm}$) zur Waferbelichtung eingesetzt, so werden in Zukunft Synchrotronstrahlung und wohl auch Röntgenlaser zur Anwendung kommen.

Bei geometrisch größeren Teilchen (Durchmesser $> 1\mu\text{m}$) mit größeren Impulsen ($p > 10^{-22} \text{ J}\cdot\text{s/m}$) sind die Orts- und Impulsunschärfe praktisch vernachlässigbar. Sie verhalten sich klassisch, konform den Gesetzen der klassischen Mechanik. Der Wellencharakter solcher Teilchen verschwindet, weil die ihnen zugeordnete Wellenlänge $\lambda = h/p$ vieler kleiner ist als die Dimensionen, innerhalb derer sie sich bewegen. Umgekehrt müssen quantenmechanische Effekte berücksichtigt werden, wenn das Potential $V(\mathbf{r})$ sich über der Distanz einer Wellenlänge nennenswert ändert. Der Übergang von der Quantenmechanik zur klassischen Mechanik ist immer dann vollziehbar, wenn die Plancksche Konstante h vernachlässigt werden kann.

2 Schrödinger- und Dirac-Formulierung der Quantenmechanik

2.1 Observable und zugeordnete hermitesche Operatoren

In der Ausführung der Schrödinger-Gleichung gemäß (21) ist das Potential $V(\mathbf{r})$ nicht von der Zeit abhängig. In diesem Fall lassen sich die Zeit t und die Ortsvariable \mathbf{r} durch den Ansatz

$$\psi(\mathbf{r}, t) = u(\mathbf{r})e^{-j\omega t} \quad (40)$$

voneinander separieren. Setzt man (40) in (21) ein und berücksichtigt $E = \hbar\omega$, so erhält man nach Division von (21) durch $\exp(-j\omega t)$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u(\mathbf{r}) + \{V(\mathbf{r}) - E\}u(\mathbf{r}) = 0 \quad (41)$$

die **zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung**. Die durch (40) dargestellten Teilchenzustände sind insofern **stationäre Zustände**, als

$$|\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |u(\mathbf{r})|^2, \quad (42)$$

d.h. die Wahrscheinlichkeitsdichte nicht von der Zeit abhängt; die Energie eines stationären Zustandes bleibt erhalten. Die Lösungen der Gleichung (41) sind in den klassisch erlaubten Gebieten $E > V(\mathbf{r})$ oszillatorisch (mit $\sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ und $\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ als Lösungen) und in den klassisch verbotenen Gebieten $E < V(\mathbf{r})$ (mit $\exp(-\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$) exponentiell abklingend.

Eine Lösung $u(\mathbf{r})$ der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung existiert nicht für jeden Wert des Separationsparameters ω bzw. E . Vielmehr gibt es eine Folge einzelner diskreter Werte E_n , die sich nach einem oder mehreren Parametern n , den sog. Quantenzahlen, ordnen lassen. Die diskreten Werte E_n bilden ein Punkt- oder Linienspektrum. Die Schrödinger-Gleichung lässt sich als Eigenwert-Gleichung des sog. **Hamilton-Operators** \hat{H} darstellen:

$$\hat{H}u(\mathbf{r}) = Eu(\mathbf{r}) \text{ mit} \quad (43)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) = \hat{T} + V(\mathbf{r}) \text{ mit} \quad (44)$$

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \text{ mit} \quad (45)$$

$$\hat{p} = -j\hbar\nabla \quad (46)$$

\hat{T} ist der Operator der kinetischen Energie und \hat{p} der Impulsoperator. Formal lässt sich also der Übergang von der klassischen Teilchenmechanik zur quantenphysikalischen Wellenmechanik vollziehen, indem die klassischen Größen Energie und Impuls etc. durch Operatoren ersetzt werden, die auf die Wellenfunktion einwirken. Zu jedem Eigenwert E_n vom Hamiltonoperator gehört eine Eigenfunktion $u_n(\mathbf{r})$:

$$\hat{H}u_n(\mathbf{r}) = E_n u_n(\mathbf{r}) \quad (47)$$

In manchen Fällen treten mehrere, linear voneinander unabhängige Eigenfunktionen zum gleichen Eigenwert auf; man spricht dann von **Entartung**.

Beobachtbaren physikalischen Größen, sog. **Observablen**, wie Ort, Impuls, Energie, die sich aus dem Zustand des Systems i.a. nicht exakt vorhersagen lassen, **werden** in der Quantenmechanik **Operatoren zugeordnet**. Entsprechend der Bedeutung von $|\psi(\mathbf{r},t)|^2 = \psi\psi^*$ als Wahrscheinlichkeitsdichte wird der **Erwartungswert** einer

Observablen A , d.h. der Mittelwert der Größe A , den wir aus einer sehr großen Anzahl von Messungen erhalten, gebildet durch

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{A}(x_i, -j\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}) \psi(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r}, \quad (48)$$

wobei \hat{A} der der Observablen A zugeordnete Operator ist, der von den Orts- und Impulsoperatoren $\mathbf{r}=(x_1, x_2, x_3)$ bzw. $\hat{\mathbf{p}} = -j\hbar \nabla$ abhängt. Der Erwartungswert von A kann nicht nur im Ortsraum gebildet werden, sondern auch im Impulsraum (\mathbf{k} -Raum):

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \phi^*(\mathbf{k}, t) \hat{A}(j \frac{\partial}{\partial k_i}, \hbar k_i) \phi(\mathbf{k}, t) d^3\mathbf{k} \quad (49)$$

Hier ist

$$\phi(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \psi(\mathbf{r}, t) e^{-j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (50)$$

die Fouriertransformierte der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}, t)$ im Ortsraum und

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \phi(\mathbf{k}, t) e^{+j\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{k} \quad (51)$$

die Fouriertransformierte der Wellenfunktion $\phi(\mathbf{k}, t)$ im Impulsraum. Im folgenden wollen wir stets annehmen, dass entsprechend (26) die Wellenfunktion im Orts- wie im Impulsraum normiert sind:

$$\int \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} = 1 \Rightarrow \int \phi^*(\mathbf{k}, t) \phi(\mathbf{k}, t) d^3\mathbf{k} = 1 \quad (52)$$

Da Observable reelle Größen sind, sollten auch die mit den zugeordneten Operatoren gebildeten Erwartungswerte reell sein:

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{A} \psi(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} \equiv \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \hat{A} \rangle^* = \int \{ \hat{A} \psi(\mathbf{r}, t) \}^* \psi(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} \equiv \langle \hat{A} \psi | \psi \rangle \quad (53)$$

Die obigen Klammerausdrücke $\langle \psi | \phi \rangle$ und $\langle \phi | \psi \rangle$, wobei in (53) $\phi = \hat{A} \psi$, heißen Funktionen-Skalarprodukte von $\psi(\mathbf{r}, t)$ und $\phi(\mathbf{r}, t)$ und sind durch voranstehende Raumintegrale definiert. (53) kann nur gewährleistet sein, wenn der **Operator** \hat{A} **hermitesch** ist, d.h. selbst-adjungiert ist, d.h.

$$\hat{A} = \hat{A}^+, \quad (54)$$

wobei \hat{A}^+ der zu \hat{A} adjungierte Operator ist. \hat{A}^+ ist definiert durch:

$$\langle \varphi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \hat{A}^+ \varphi | \psi \rangle \text{ für beliebige stetige Wellenfunktionen } \varphi \text{ und } \psi. \quad (55)$$

Verwendet man in (55) die Selbstadjungiertheit (54) und setzt $\varphi=\psi$, so ist (53) erfüllt, d.h. sind die Erwartungswerte reell. Jeder Observablen ist in der Quantenmechanik daher ein hermitescher Operator zuzuordnen. Der Hamiltonoperator, dem die Gesamtenergie eines Teilchens zuzuordnen ist, ist auch hermitesch. Wie im folgenden gezeigt wird, bilden die **Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators \hat{A} ein vollständiges, orthogonales und normiertes System von Funktionen**. Bilden wir nämlich mit den Eigenfunktionen u_n und u_m des Operators \hat{A} , zu denen die Eigenwerte a_n bzw. a_m gehören, die Funktionen-Skalarprodukte

$$\langle u_m | \hat{A} u_n \rangle \equiv \int u_m^*(\mathbf{r}) \hat{A} u_n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = a_n \langle u_m | u_n \rangle \text{ und unter Beachtung von (54) und (55)}$$

$$\langle u_m | \hat{A} u_n \rangle = \langle \hat{A} u_m | u_n \rangle \equiv \int (\hat{A} u_m(\mathbf{r}))^* u_n(r) d^3r = a_m^* \langle u_m | u_n \rangle$$

und ziehen diese Skalar-produkte voneinander ab, so ergibt sich:

$$(a_n - a_m^*) \langle u_m | u_n \rangle = 0 \quad (56)$$

Für $n=m$ wird, weil $\langle u_m | u_m \rangle \neq 0$, das Produkt (56) nur dann verschwinden, wenn

$$a_m = a_m^*. \quad (57)$$

Die Eigenwerte eines hermiteschen Operators sind also reell. Damit wird aus (56)

$$(a_n - a_m) \langle u_m | u_n \rangle = 0 \quad (58)$$

Für $n \neq m$ ist dies nur möglich, falls $\langle u_m | u_n \rangle = 0$. Für $n=m$ gilt aber bei Normierung $\langle u_n | u_n \rangle = 1$. Insgesamt gilt also die Orthogonalität der Eigenfunktionen des hermiteschen Operators \hat{A} :

$$\langle u_m | u_n \rangle = \delta_{mn}, \text{ wobei} \quad (59)$$

$\delta_{mn} = 1$ für $m=n$ und $\delta_{mn} = 0$ für $m \neq n$. δ_{mn} heißt Kronecker-Symbol. Die Menge der Eigenfunktionen des hermiteschen Operators \hat{A} ist auch vollständig in dem Sinne,

dass jede normierbare Funktion $f(\mathbf{r})$ aus dem Funktionenraum, der die Eigenfunktionen enthält, als Linearkombination der Eigenfunktionen darstellbar ist:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_n b_n u_n(\mathbf{r}) \quad (60)$$

Die Entwicklungskoeffizienten b_m erhält man durch skalare Multiplikation von (60) mit u_m unter Berücksichtigung der Orthogonalität (59):

$$\langle f | u_m \rangle = b_m \quad (61)$$

Daraus folgt unmittelbar die Vollständigkeitsrelation

$$\langle f | f \rangle = \sum_n |b_n|^2 = 1 \quad (62)$$

Die Tatsache, dass die Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators, also auch die des Hamilton-Operators, ein vollständiges, orthogonales und normiertes Funktionensystem bilden, kann genutzt werden, um eine allgemeine Lösung der Schrödinger-Gleichung mit zeitunabhängigen Potential $V(\mathbf{r})$ anzugeben:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n u_n(\mathbf{r}) e^{-j\omega_n t} \text{ mit } \omega_n = E_n / \hbar, \quad (63)$$

$$\text{wobei entsprechend (62) } \langle \psi | \psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 = 1 \quad (64)$$

und gemäß (47) $u_n(\mathbf{r})$ die Eigenfunktionen und E_n die Energieeigenwerte des Hamiltonoperators sind.

$$|c_n|^2 = \left| \langle \psi | u_n \rangle \right|^2 \quad (65)$$

kann als die Wahrscheinlichkeit gedeutet werden, das Teilchen im stationären Zustand u_n mit der Energie E_n anzutreffen. Im Fall kontinuierlichen Energiespektrums ist $|c_n|^2$ durch $|c(E)|^2 dE$, die Summation durch eine Integration und das Kronecker-Symbol durch die Diracsche Deltafunktion $\delta(E-E')$ zu ersetzen.

2.2 Zustandsvektoren und lineare Operatoren im Hilbert-Raum – Dirac-Darstellung

2.2.1 Zustandsvektoren

Die voranstehend definierten und ausgeführten Funktionen-Skalarprodukte zweier Wellenfunktionen $\psi(\mathbf{r})$ und $\varphi(\mathbf{r})$

$$\int \psi^*(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \equiv \langle \psi | \varphi \rangle$$

und die Möglichkeit der Entwicklung einer Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$ nach den orthogonalen und normierten Eigenfunktionen $u_n(\mathbf{r})$ eines hermiteschen Operators

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_n \langle \psi | u_n \rangle u_n(\mathbf{r})$$

legen es nahe, das Funktionen-Skalarprodukt durch das Skalarprodukte zweier Vektoren, nämlich das des sog. Bra-Vektors $\langle \psi |$ und des sog. Ket-Vektors $|\varphi\rangle$, zu ersetzen und den Zustandsvektor $|\psi\rangle$ nach den Eigenvektoren $|u_n\rangle$ eines hermiteschen Operators \hat{A} zu entwickeln. Diese vektorielle Darstellung von Zuständen, die unabhängig davon ist, ob sie im Impuls- oder Ortsraum erfolgt, wurde erstmals von Dirac eingeführt. Das durch die Klammer (bracket) bezeichnete Vektor-Skalarprodukt

$$\langle \psi | \varphi \rangle \equiv \langle \psi | \varphi \rangle$$

ist das Skalarprodukt des Bra-Vektors $\langle \psi |$, d.h. des vorderen Teils der Klammer, und des Ket-Vektors $|\varphi\rangle$, d.h. des hinteren Teils der Klammer, und wird im folgenden nicht mehr als Funktionen-Skalarprodukt verstanden. Der Bra-Vektor

$$\langle \psi | = (b_1, b_2, \dots) \text{ ist ein Zeilenvektor,} \quad (66)$$

der Ket-Vektor

$$|\varphi\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} \text{ ein Spaltenvektor,} \quad (67)$$

jeweils mit i.a. komplexen Komponenten. Das Skalarprodukt $\langle \psi | \varphi \rangle$ kann aus den Komponenten von Bra- und Ket-Vektor berechnet werden:

$$\langle \psi | \varphi \rangle = b_1 c_1 + b_2 c_2 + \dots \quad (68)$$

Bra- und Ket-Vektor sind zueinander hermitesch konjugiert. Die Adjungierte des Ket-Vektors $|\varphi\rangle$ ist der Bra-Vektor $\langle \varphi|$:

$$(|\varphi\rangle)^+ = \langle \varphi| = (c_1^*, c_2^*, \dots) \quad (69)$$

Hier ist mit dem hoch gesetzten Zeichen $^+$ die Adjungierte bezeichnet. Die Multiplikation eines Zustandsvektors mit einer Zahl beinhaltet, dass jede Komponente des Vektors mit dieser Zahl multipliziert wird.

Die Verallgemeinerung des linearen Vektorraums ins Komplexe wird als unitärer Vektorraum bezeichnet. Das Vektor-Skalarprodukt ist eine komplexe Zahl und nur dann, wie aus (67) und (69) folgt, reell und positiv, wenn das Skalarprodukt eines Vektors mit sich selbst gebildet wird:

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = |c_1|^2 + |c_2|^2 + \dots \geq 0 \quad (70)$$

Da ein quantenmechanischer Operator i.a. unendlich viele Eigenvektoren und Eigenwerte hat – dementsprechend ist die obige Entwicklung als eine unendliche Reihenentwicklung anzusehen – muss der Vektorraum, der alle möglichen Zustandsvektoren enthält, eine unendliche Dimension haben. Ein unitärer Vektorraum mit abzählbar unendlicher Dimension heißt Hilbert-Raum. Zustandsvektoren und die den Observablen zugeordneten hermiteschen Operatoren sind im Hilbert-Raum darstellbar, wie im folgenden ausgeführt wird.

Die Summe zweier Vektoren $|\varphi\rangle$ und $|\psi\rangle$ des Hilbert-Raumes ist wieder ein Vektor des Hilbert-Raumes und wird durch $|\varphi + \psi\rangle$ symbolisiert. Ebenso ist das Produkt einer komplexen Zahl c mit dem Vektor $|\varphi\rangle$ des Hilbert-Raumes wieder ein Vektor dieses Raumes und wird mit $|c \cdot \varphi\rangle$ symbolhaft dargestellt. Für die Zustandsvektoren gelten die Linearitätsgesetze, insbesondere die Kommutativität, Assoziativität und Distributivität:

$$|\varphi\rangle + |\psi\rangle = |\psi\rangle + |\varphi\rangle$$

$$|\varphi\rangle + |\psi + \chi\rangle = |\varphi + \psi\rangle + |\chi\rangle$$

$$c|\varphi + \psi\rangle = c|\varphi\rangle + c|\psi\rangle$$

$$(c_1 + c_2)|\varphi\rangle = c_1|\varphi\rangle + c_2|\varphi\rangle$$

$$|\chi\rangle = |\varphi\rangle + |\psi\rangle \Leftrightarrow \langle\chi| = \langle\varphi| + \langle\psi|$$

$$|\psi\rangle = c|\varphi\rangle \Leftrightarrow \langle\psi| = (c|\varphi\rangle)^+ = c^* \langle\varphi|$$

Demfolgend gelten die folgenden Rechenregeln für das eine komplexe Zahl bildende Skalarprodukt zweier Zustandsvektoren:

$$\langle\varphi|\psi\rangle^* = \langle\psi|\varphi\rangle, \text{ woraus auch (70) resultiert.}$$

$$c\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\varphi|c\cdot\psi\rangle \text{ und } c^*\langle\varphi|\psi\rangle = \langle c\cdot\varphi|\psi\rangle$$

$$\langle\varphi|\psi + \chi\rangle = \langle\varphi|\psi\rangle + \langle\varphi|\chi\rangle$$

Mit der Norm

$$\|\varphi\| = \sqrt{\langle\varphi|\varphi\rangle} \quad (71)$$

definiert man die Länge des Vektors $|\varphi\rangle$. Im Hilbert-Raum lässt sich ein Vektor $|\varphi\rangle$ als Linearkombination von i.a. unendlich vielen, linear unabhängigen Basisvektoren $|u_n\rangle$ darstellen:

$$|\varphi\rangle = \sum_n c_n |u_n\rangle \quad (72)$$

Bilden die Basisvektoren wie die Eigenvektoren eines hermiteschen Operators ein orthonormiertes, vollständiges System, so dass gilt

$$\langle u_m | u_n \rangle = \delta_{nm}, \quad (73)$$

so erhält man durch Multiplikation von (72) mit $\langle u_m |$ die Entwicklungskoeffizienten

$$c_n = \langle u_n | \varphi \rangle. \quad (74)$$

2.2.2 Lineare Operatoren, ihre Matrixdarstellung und ihre Eigenwerte

Ein Operator \hat{A} bildet einen Vektor $|\varphi\rangle$ auf einen anderen Vektor $|\psi\rangle$ des Hilbert-Raumes ab:

$$\hat{A}|\varphi\rangle = |\psi\rangle \quad (75)$$

Im folgenden werden die Operatoren als linear angenommen, d.h. es gelte:

$$\hat{A}(|\varphi\rangle + |\psi\rangle) = \hat{A}|\varphi\rangle + \hat{A}|\psi\rangle$$

$$\hat{A}|a \cdot \varphi\rangle = a \cdot \hat{A}|\varphi\rangle$$

$$(\hat{A} + \hat{B})|\varphi\rangle = \hat{A}|\varphi\rangle + \hat{B}|\varphi\rangle \quad \text{Definition der Summe zweier Operatoren}$$

$$(\hat{A}\hat{B})|\varphi\rangle = \hat{A}(\hat{B}|\varphi\rangle) \quad \text{Definition des Produkts zweier Operatoren}$$

Im allgemeinen gilt:

$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$, d.h. es kommt auf die Reihenfolge der Anwendung von Operatoren an.

$\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \equiv [\hat{A}, \hat{B}]$ heißt **Kommutator** von \hat{A} und \hat{B} und ist i.a. nicht gleich dem Null-Operator. Verschwindet der Kommutator von \hat{A} und \hat{B} , so heißen \hat{A} und \hat{B} vertauschbar oder kommutierend. $\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} \equiv [\hat{A}, \hat{B}]_+$ bezeichnet den Antikommutator.

Im Gegensatz zum Skalarprodukt $\langle\psi|\varphi\rangle$ des Bra-Vektors $\langle\psi|$ und des Ket-Vektors $|\varphi\rangle$, das ja eine komplexe Zahl bildet, ist das Produkt des Ket-Vektors $|\varphi\rangle$ und des Bra-Vektors $\langle\psi|$ ein Operator und heißt $|\varphi\rangle\langle\psi|$ **dyadisches Produkt**, denn, wird es angewandt auf einen Vektor $|\chi\rangle$, entsteht ein neuer Vektor

$$(|\varphi\rangle\langle\psi|)|\chi\rangle = |\varphi\rangle\langle\psi|\chi\rangle = \langle\psi|\chi\rangle|\varphi\rangle$$

Damit führt die Entwicklung (72) unter Berücksichtigung von (74) zur Darstellung des **Einheitsoperators** (Identitätsoperators) \hat{I} , und zwar als unendliche Summe der dyadischen Produkte der orthonormierten Basisvektoren $|u_n\rangle$ mit sich selbst:

$$|\varphi\rangle = \sum_n \langle u_n|\varphi\rangle |u_n\rangle = \sum_n |u_n\rangle \langle u_n|\varphi\rangle = \left(\sum_n |u_n\rangle \langle u_n|\right) |\varphi\rangle = \hat{I}|\varphi\rangle \quad \text{mit}$$

$$\hat{I} = \sum_n |u_n\rangle\langle u_n| \quad (76)$$

Mit dem Einheitsoperator \hat{I} kann auch die Darstellung eines beliebigen linearen Operators \hat{A} im Hilbert-Raum erzeugt werden:

$$\hat{A} = \hat{I}(\hat{A}\hat{I}) = \sum_m |u_m\rangle\langle u_m| \left[\sum_n \hat{A}|u_n\rangle\langle u_n| \right] = \sum_{m,n} |u_m\rangle\langle u_m| \hat{A}|u_n\rangle\langle u_n| = \sum_{m,n} A_{mn} |u_m\rangle\langle u_n| \quad (77)$$

$$A_{mn} = \langle u_m | \hat{A} | u_n \rangle \quad (78)$$

heißten die **Matrixelemente des Operators** \hat{A} in der vollständigen, orthonormierten Basis der Vektoren $|u_n\rangle$. Den Operator \hat{A} kann man demnach auch als Matrix darstellen:

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdot & \cdot \\ A_{21} & A_{22} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad (79)$$

Das dyadische Produkt $|\varphi\rangle\langle\psi|$, gebildet mit den Vektoren (67) und (66), ist entsprechend seiner Bedeutung als Operator als Matrix darstellbar:

$$|\varphi\rangle\langle\psi| = \begin{pmatrix} c_1 b_1 & c_1 b_2 & \cdot & \cdot \\ c_2 b_1 & c_2 b_2 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad (80)$$

Sind gar die orthonormierten Basisvektoren $|u_n\rangle$ die Eigenvektoren des Operators \hat{A}

$$\hat{A}|u_n\rangle = a_n |u_n\rangle, \quad (81)$$

wobei a_n die zugehörigen Eigenwerte sind, so folgt aus (78)

$$A_{nm} = a_n \delta_{nm}, \quad (82)$$

d.h. die Matrixdarstellung des Operators \hat{A} ist im Basissystem seiner Eigenvektoren eine Diagonalmatrix mit den Eigenwerten a_n in der Diagonalen. Die Darstellung von \hat{A} durch die Summe dyadischer Produkte ist dann:

$$\hat{A} = \sum_n a_n |u_n\rangle \langle u_n| \quad (83)$$

Der zu \hat{A} **adjungierte Operator** \hat{A}^+ ist analog (55) definiert:

$$\langle \psi | \hat{A} | \varphi \rangle = \langle \psi | \hat{A} \varphi \rangle = \langle \hat{A}^+ \psi | \varphi \rangle = \langle \varphi | \hat{A}^+ \psi \rangle^* = \langle \varphi | \hat{A}^+ | \psi \rangle^* \quad (84)$$

Hieraus folgt

$$\langle \hat{A}^+ \psi | = \langle \psi | \hat{A} \quad (85)$$

und mit (69)

$$\begin{aligned} (\hat{A}^+ | \psi \rangle)^+ &= \langle \psi | \hat{A} \\ (\hat{A} | \varphi \rangle)^+ &= \langle \varphi | \hat{A}^+ \end{aligned} \quad (86)$$

Dem Bildungsgesetz für adjungierte Ausdrücke folgend ist bei der Adjunktion jedes Symbol durch das adjungierte Symbol zu ersetzen und die Reihenfolge der Symbole umzukehren. Die Matrixelemente des zu \hat{A} adjungierten Operators \hat{A}^+ sind gemäß (84) aus den Matrixelementen A_{mn} von \hat{A} , dargestellt durch (78), erzeugbar:

$$A_{mn}^+ = \langle u_m | \hat{A}^+ | u_n \rangle = \langle u_n | \hat{A} | u_m \rangle^* = \hat{A}_{nm}^* \quad (87)$$

Die den Observablen zugeordneten Operatoren sind hermitesch, d.h. es gilt (54) und damit:

$$A_{mn} = A_{nm}^* \quad (88)$$

\hat{A}^{-1} heißt der zu \hat{A} **inverse Operator** und ist definiert durch:

$$| \psi \rangle = \hat{A} | \varphi \rangle \Leftrightarrow | \varphi \rangle = \hat{A}^{-1} | \psi \rangle \quad (89)$$

Damit folgt:

$$\hat{A} \hat{A}^{-1} = \hat{A}^{-1} \hat{A} = I \quad (90)$$

Gilt insbesondere

$$\hat{A}^{-1} = \hat{A}^+ \quad (91)$$

so wird der **Operator** \hat{A} als **unitär** bezeichnet.

Analog (53) kann der **Erwartungswert eines Operators** \hat{A} statt im Funktionenraum im Hilbert-Raum gebildet werden. \hat{A} sei ein hermitescher Operator, der der Observablen A zugeordnet ist. Befindet sich das System oder Teilchen in einem Zustand, der (momentan) durch den Wellenvektor $|\psi\rangle$ beschrieben wird, so ergibt sich mit (83) der Erwartungswert von \hat{A}

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_n |\langle u_n | \psi \rangle|^2 a_n, \quad (92)$$

wobei a_n die Eigenwerte des Operators \hat{A} sind und $|u_n\rangle$ seine Eigenvektoren, die, da \hat{A} hermitesch ist, ein vollständiges System von orthonormierten Basisvektoren im Hilbert-Raum bilden. Wie das Betragsquadrat (65) des entsprechenden Funktionen-Skalarprodukts kann

$$w(a_n) = |\langle u_n | \psi \rangle|^2 \quad (93)$$

gedeutet werden als die Wahrscheinlichkeit, als Messwert der Observablen A den Wert a_n zu erhalten, wenn eine einzige Messung von A am System oder Teilchen im Zustand $|\psi\rangle$ durchgeführt wurde. Hier wird vorausgesetzt, dass das System vor der Messung als im Zustand $|\psi\rangle$ befindlich bekannt war. **Bei jeder Messung der Observablen A erhalten wir als Ergebnis einen der Eigenwerte a_n des zugehörigen Operators \hat{A} .** Erhalten wir als Messergebnis den Eigenwert a_m , so wissen wir, dass sich unmittelbar nach der Messung das System im Eigenzustand $|u_m\rangle$ befand, denn $w(a_m) = 1$ für $|\psi\rangle = |u_m\rangle$. Diese Aussage über die Wahrscheinlichkeit des Ausgangs einer Messung ist neben der Schrödinger-Gleichung und der Deutung ihrer Lösung (Wellenfunktion) sowie der Zuordnung zwischen Observablen und hermiteschen Operatoren eines der wichtigsten **Postulate der Quantenmechanik.**

Betrachten wir nun die gleichzeitige Messung zweier Observabler A und B, die zu den Operatoren \hat{A} bzw. \hat{B} gehören. Messen wir zunächst B, so wird das Messergebnis einer der Eigenwerte von \hat{B} , z.B. b_n sein. Das System oder Teilchen muss dann im zugehörigen Eigenzustand $|v_n\rangle$ sein. Ist $|v_n\rangle$ auch ein Eigenvektor des

Operators \hat{A} , so wird eine unmittelbar folgende Messung von A mit Sicherheit a_n als Ergebnis haben, wobei a_n ein Eigenwert von \hat{A} ist, der zum Eigenvektor $|v_n\rangle$ gehört:

$$\hat{A}|v_n\rangle = a_n |v_n\rangle.$$

Messen wir nun erneut B, so erhalten wir b_n . Wir können also A und B gleichzeitig ohne Einschränkung der Genauigkeit durch die Unschärferelation messen und ohne dass die eine Messung die andere beeinflusst, wenn die Operatoren \hat{A} und \hat{B} die gleichen Eigenvektoren besitzen. Es lässt sich nun zeigen, dass zwei hermitesche Operatoren \hat{A} und \hat{B} genau dann mindestens einen Satz gemeinsamer Eigenvektoren haben, wenn sie kommutieren. Gilt nämlich

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0, \text{ so auch } \langle v_m | \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} | v_n \rangle = 0$$

Dieses Vektor-Skalarprodukt lässt sich auswerten mit Hilfe der voranstehenden Eigenwertgleichung des Operators \hat{A} und damit, dass \hat{A} (natürlich auch \hat{B}) hermitesch, d.h. selbstadjungiert ist, d.h. $\hat{B} = \hat{B}^+$ gilt:

$$\langle v_m | \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} | v_n \rangle = \langle v_m | \hat{A}\hat{B} | v_n \rangle - \langle v_m | \hat{B}\hat{A} | v_n \rangle = \langle \hat{A}^+ v_m | \hat{B} | v_n \rangle - \langle v_m | \hat{B} | \hat{A} v_n \rangle = (a_m - a_n) \langle v_m | \hat{B} | v_n \rangle = 0$$

Da $a_m \neq a_n$ ist, müssen die Nichtdiagonal-Elemente der Matrixdarstellung von \hat{B} verschwinden, d.h. die Matrix des Operators \hat{B} diagonal sein und folglich die Eigenvektoren $|v_n\rangle$ von \hat{A} auch die Eigenvektoren von \hat{B} sein. Daraus kann nun der folgende Schluss gezogen werden. **Kommutieren die hermiteschen Operatoren \hat{A} und \hat{B} , so lassen sich die zugehörigen Observablen A und B gleichzeitig mit beliebiger Genauigkeit ohne Einschränkung der Heisenbergschen Unschärferelation messen.**

2.2.3 Schrödinger- und Heisenberg-Bild der Quantenmechanik

Im bisher präsentierten Schrödinger-Bild werden die Zustände des Systems durch zeitunabhängige Vektoren im Hilbert-Raum beschrieben. Operatoren sind nur dann zeitabhängig, wenn die durch sie beschriebenen Observablen explizit von der Zeit abhängen. Den physikalischen Messgrößen Ort, Impuls, Bewegungsenergie werden also hermitesche zeitunabhängige Operatoren zugeordnet; der zur Gesamtenergie

gehörige Hamilton-Operator ist allerdings nur dann zeitunabhängig, wenn das Potential V nicht von der Zeit explizit abhängt, d.h. die auf das Teilchen wirkenden Kräfte konservativ sind. Jeder zeitunabhängige hermitesche Operator besitzt jeweils ein vollständiges System orthonormierter, zeitunabhängiger Eigenvektoren. Jede solche Menge von Eigenvektoren bildet daher eine stationäre Basis im Hilbert-Raum.

Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$j\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (94)$$

lässt sich durch den Ansatz

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (95)$$

lösen, wenn wir den Hamilton-Operator \hat{H} und die Wellenfunktion $|\psi(t_0)\rangle$, die den Anfangszustand des Systems zur Zeit t_0 beschreibt, kennen. Der sog. **Zeitentwicklungsoperator** $\hat{U}(t, t_0)$ bildet den Zustandsvektor $|\psi(t_0)\rangle$ zur Zeit t_0 in den Zustandsvektor $|\psi(t)\rangle$ zur Zeit t ab. Setzt man (95) in (94) ein, so erhält man die Operator-Gleichung:

$$j\hbar \frac{\partial \hat{U}}{\partial t} = \hat{H} \hat{U} \quad (96)$$

(96) hat, wenn der Hamilton-Operator nicht explizit von der Zeit abhängt, die formale Lösung

$$\hat{U}(t, t_0) = \exp \left[-\frac{j}{\hbar} \hat{H}(t - t_0) \right] \quad (97)$$

Die voranstehende Exponentialfunktion ist durch ihre Reihenentwicklung definiert. Die Adjungierte \hat{U}^+ des Zeitentwicklungsoperators \hat{U} , ist, da \hat{H} hermitesch ist, gleich der Inversen \hat{U}^{-1} von \hat{U} :

$$\hat{U}^+(t, t_0) = \exp \left[\frac{j}{\hbar} \hat{H}(t - t_0) \right] = \hat{U}^{-1} \quad (98)$$

Der Zeitentwicklungsoperator ist also unitär. Ferner gilt offensichtlich:

$$\hat{U}(t, t_0) \hat{U}^{-1}(t, t_0) = \hat{I} \quad (99)$$

$$\hat{U}(t, t_1) \hat{U}(t_1, t_2) = \hat{U}(t, t_2) \quad (100)$$

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t_0) | \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{U}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle = \langle \psi(t_0) | \psi(t_0) \rangle \quad (101)$$

Die zeitliche Änderung des durch $|\psi(t)\rangle$ beschriebenen quantenmechanischen Zustands eines Teilchens unter der Einwirkung konservativer Kräfte führt nicht zu einer Änderung der Norm, d.h. der Länge des Vektors $|\psi(t)\rangle$

$$\|\psi(t)\| = \text{const}$$

Der Zustandsvektor $|\psi(t)\rangle$ ändert im Schrödinger-Bild nur seine Richtung, er rotiert.

Der Erwartungswert eines Operators \hat{A}

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \langle \psi(t_0) | \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A} \hat{U}(t, t_0) | \psi(t_0) \rangle \quad (102)$$

ist im Schrödinger-Bild, auch wenn \hat{A} nicht explizit von der Zeit abhängt, dadurch von der Zeit t abhängig, dass der Zustandsvektor $|\psi(t)\rangle$ von der Zeit abhängt. Im sog. Heisenberg-Bild wird dagegen ein zeitabhängiger Operator

$$\hat{A}_H(t) = \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{A} \hat{U}(t, t_0) \quad (103)$$

eingeführt. Die Eigenvektoren eines solchen Operators bilden daher eine dynamische Basis. Der Zustand des quantenmechanischen Systems wird dagegen im Heisenberg-Bild durch einen stationären Vektor im Hilbert-Raum beschrieben

$$|\psi_H\rangle = |\psi_S(t_0)\rangle \quad (104)$$

und der Erwartungswert gemäß

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi_H | \hat{A}_H(t) | \psi_H \rangle \quad (105)$$

gebildet. Für konservative Systeme hängt der Hamilton-Operator nicht explizit von der Zeit ab und ist daher mit dem Zeitentwicklungsoperator (97) vertauschbar

$$[\hat{H}, \hat{U}] = 0 \text{ für konservative Systeme} \quad (106)$$

Daraus ergibt sich in Anbetracht, dass der Zeitentwicklungsoperator unitär ist,:

$$\hat{H}_H = \hat{U}^\dagger \hat{H}_S \hat{U} = \hat{U}^\dagger \hat{U} \hat{H}_S = \hat{H}_S = \hat{H} \quad \text{und} \quad \frac{d\hat{H}_H}{dt} = 0 \quad \text{für konservative Systeme} \quad (107)$$

Differenzieren wir (103) total nach der Zeit und berücksichtigen dabei die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (96) mit einem selbstadjungierten Hamilton-Operator sowie wegen (98) die Beziehung $\hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{I}$

$$\begin{aligned} j\hbar \frac{d\hat{A}_H}{dt} &= j\hbar \frac{\partial \hat{U}^\dagger}{\partial t} \hat{A}_S \hat{U} + j\hbar \hat{U}^\dagger \frac{\partial \hat{A}_S}{\partial t} \hat{U} + j\hbar \hat{U}^\dagger \hat{A}_S \frac{\partial \hat{U}}{\partial t} \\ &= -\hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U} \hat{U}^\dagger \hat{A}_S \hat{U} + j\hbar \hat{U}^\dagger \frac{\partial \hat{A}_S}{\partial t} \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{A}_S \hat{U} \hat{U}^\dagger \hat{H} \hat{U} \end{aligned}$$

so erhalten wir die Bewegungsgleichung des Operators \hat{A} im Heisenberg-Bild:

$$j\hbar \frac{d\hat{A}_H}{dt} = [\hat{A}_H, \hat{H}_H] + j\hbar \hat{U}^\dagger \frac{\partial \hat{A}_S}{\partial t} \hat{U} \quad (108)$$

Differenziert man den Erwartungswert $\langle \psi | \hat{A}_S | \psi \rangle$ total nach der Zeit, so ergibt sich unter Beachtung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (94) die Bewegungsgleichung des Operators \hat{A} im Schrödinger-Bild:

$$j\hbar \frac{d\hat{A}_S}{dt} = [\hat{A}_S, \hat{H}_S] + j\hbar \frac{\partial \hat{A}_S}{\partial t} \quad (109)$$

Ist der Operator \hat{A} nicht explizit von der Zeit abhängig, so verbleiben auf den rechten Seiten der Gleichungen (108) und (109) nur die Kommutatoren von \hat{A}_H und \hat{H}_H bzw. von \hat{A}_S und \hat{H}_S . Für konservative Systeme kann zudem gemäß (107) \hat{H}_H und \hat{H}_S durch \hat{H} ersetzt werden. Kommutiert zusätzlich der Hamilton-Operator mit dem Operator \hat{A} , so ändert sich der Operator \hat{A} nicht mit der Zeit.

3 Stationäre Quantenzustände bei Einwirkung konservativer Kräfte

Im folgenden werden Lösungen der Schrödinger-Gleichung für die Situationen vorgestellt, in denen die potentielle Energie eines Elektrons oder eines anderen Quants nicht von der Zeit abhängt. Dies ist in brauchbarer Näherung der Fall, wo wie

in Festkörpern Elektronen durch Potentialbarrieren auf eng begrenzte Gebiete räumlich beschränkt werden, wo Elektronen an Atome und Moleküle gebunden sind, wo Atome in Kristallgittern um ihre Ruhelage schwingen, etc. Gesucht werden Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung (41), d.h. Energieeigenwerte und stationäre Wellenfunktionen bei gewissen Randbedingungen. Im Gegensatz zur klassischen Newtonschen Mechanik ergeben sich Quanteneffekte, wie diskrete Energieniveaus, Tunneleffekte und Ortsunschärfen. Damit können viele Erscheinungen gedeutet werden wie z.B. die chemischen, elektrischen und optischen Eigenschaften von Materialien. Unter anderem können damit die elektronischen Vorgänge und Unterschiede zwischen Isolatoren, Halbleitern und Metallen beschrieben werden.

3.1 Potentialtöpfe, Potentialbarrieren

3.1.1 Potentialtöpfe mit unendlich hohen Wänden

Ein Teilchen sei von Potentialwänden umgeben, die es auf einen engen Raum beschränken. Die Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind für unendliche hohe Wände von denen für endliche hohe Wände verschieden. Betrachten wir zunächst das eindimensionale Problem des Potentialtopfs mit unendlich hohen Wänden:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } -a \leq x \leq a \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

Im Gebiet $-a \leq x \leq a$ hat daher die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung die Darstellung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u(x)}{dx^2} - Eu(x) = 0 \Rightarrow \frac{d^2 u}{dx^2} + k^2 u = 0 \quad \text{mit } k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (110)$$

Die allgemeine Lösung der Differentialgleichung ist

$$u(x) = Ae^{jkx} + Be^{-jkx}$$

Da das Potential für $|x| \rightarrow a$ unendlich wird, muss die Wellenfunktion für $|x| \rightarrow a$ verschwinden. Dies entspricht der Vorstellung, dass die

Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens außerhalb eines Potentialtopfs mit unendlich hohen Wänden gleich Null ist.

$$u(-a) = Ae^{-jka} + Be^{jka} = 0$$

$$u(a) = Ae^{jka} + Be^{-jka} = 0$$

Diese Randbedingung ist für nicht verschwindende Amplituden A und B erfüllt, wenn

$$A = B \text{ und zugleich } \cos(ka) = 0 \text{ und folglich } k = (2n+1) \frac{\pi}{2a} \text{ mit } n=0,1,2,..$$

oder wenn

$$A = -B \text{ und zugleich } \sin(ka) = 0 \text{ und daher } k = 2n \frac{\pi}{2a} \text{ mit } n=1,2,..$$

Damit erhalten wir die geraden Lösungen

$$u_n(x) = 2A \cos \left[(2n+1) \frac{\pi}{2a} x \right]$$

und die ungeraden Lösungen

$$u_n(x) = 2jA \sin \left(2n \frac{\pi}{2a} x \right)$$

Die Normierungsbedingung (100% Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo im Bereich $-a \leq x \leq a$ zu finden)

$$\int_{-a}^a u_n^*(x) u_n(x) dx = 1$$

ermöglicht im Fall gerader und ungerader Funktion die jeweilige Konstante A zu bestimmen. Als Ergebnis erhalten wir

$$u_l(x) = \frac{1}{\sqrt{2a}} \cos \left(l \frac{\pi}{2a} x \right) \text{ mit } l=1,3,5,... \quad (111)$$

$$u_l(x) = \frac{1}{\sqrt{2a}} \sin \left(l \frac{\pi}{2a} x \right) \text{ mit } l=2,4,6,... \quad (112)$$

Hier wurde in (111) $l=2n+1$ und in (112) $l=2n$ gesetzt. Die zugehörigen Energieeigenwerte ergeben sich mit (110):

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(l \frac{\pi}{2a} \right)^2 = l^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} \text{ mit } l=1,2,3,4,\dots \quad (113)$$

Der Impuls

$$p = \hbar k = l \frac{\pi}{2a} \hbar \quad (114)$$

des Teilchens im Potentialtopf erscheint also **quantisiert mit der Quantenzahl l** , die **Energie quantisiert dagegen mit l^2** . Die niedrigste Energie gehört zu $l=1$; die zugehörige Eigenfunktion ist gerade und wird durch (111) beschrieben. Der nächst höheren Energie mit $l=2$ ist eine ungerade Eigenfunktion gemäß (112) zugeordnet. Mit wachsender Energie alternieren Eigenfunktionen gerader und ungerader Symmetrie (Parität). Dies ist auch in den Bildern 8 und 9 dargestellt.

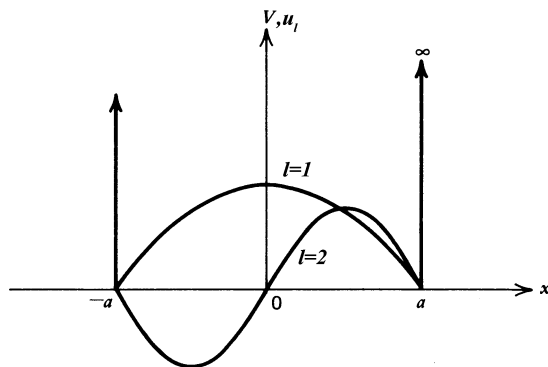


Bild 8: Unendlich hoher Potentialtopf mit den Eigenfunktionen der Bewegungsenergie

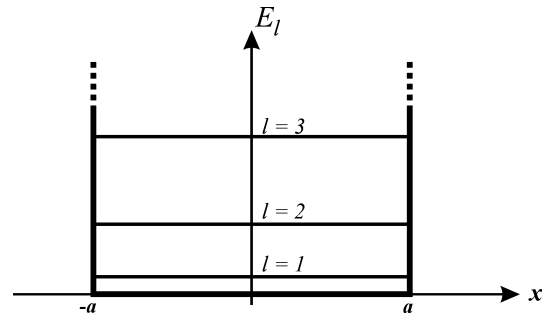


Bild 9: Energieeigenwerte eines im Potentialtopf gefangenen Partikels

Die zugeordnete de Broglie Wellenlänge der das Teilchen repräsentierenden Welle ergibt sich mit (114):

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{4a}{l} \quad (115)$$

Bei der Bewegung eines makroskopischen Teilchens ist die örtliche Breite $2a$ des Potentialtopfs groß gegen die de Broglie Wellenlänge, d.h. es ist $l \gg 1$. Da dann

$\frac{(l \pm 1)^2}{l^2} \approx 1$ gilt, liegen die Energieniveaus E_l gemäß (113) in einem Abstand

voneinander, der klein gegen E_1 ist; wir erhalten also dann ein **Quasikontinuum von Energieniveaus**. Für $l \gg 1$ oszillieren auch die Eigenfunktionen gemäß (111) und (112) sehr stark und daher auch die zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichten $u_n^2(x)$. Bei einer makroskopischen Ortsmessung ist die Messunsicherheit groß gegen die Wellenlänge, so dass für die Makrowelt nur mehr der Mittelwert von $u_n^2(x)$ über mehrere Wellenlängen interessiert. Dieser ist aber unabhängig vom Ort innerhalb des erlaubten Ortsbereichs.

3.1.2 Zustandsdichte quasifreier Elektronen

Die Eigenfunktionen des 3-dimensionalen Potentialtopfs, bei dem ein Teilchen auf den Bereich $-a \leq x_1 \leq a$, $-b \leq x_2 \leq b$, $-c \leq x_3 \leq c$, in dem das Potential konstant ($V=0$) ist, beschränkt ist, sind Produkte von Funktionen der Darstellung (111) und (112) mit jeweils den Koordinaten x_1 , x_2 bzw. x_3 :

$$\begin{aligned} u_{l_1 l_2 l_3}(x_1, x_2, x_3) &= \frac{1}{(2a)^{3/2}} \cos\left(l_1 \frac{\pi}{2a} x_1\right) \cos\left(l_2 \frac{\pi}{2b} x_2\right) \cos\left(l_3 \frac{\pi}{2c} x_3\right) \\ u_{l_1 l_2 l_3}(x_1, x_2, x_3) &= \frac{1}{(2a)^{3/2}} \sin\left(l_1 \frac{\pi}{2a} x_1\right) \sin\left(l_2 \frac{\pi}{2b} x_2\right) \sin\left(l_3 \frac{\pi}{2c} x_3\right) \end{aligned} \quad (116)$$

Ein durch die drei Quantenzahlen l_1, l_2, l_3 gekennzeichneteter Eigenzustand hat die Energie

$$E_{l_1 l_2 l_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8m} \left(\frac{l_1^2}{a^2} + \frac{l_2^2}{b^2} + \frac{l_3^2}{c^2} \right) = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}_{l_1 l_2 l_3}|^2 \quad \text{mit } l_1, l_2, l_3 = 1, 2, 3, \dots \quad (117)$$

$$\begin{aligned} k_1 &= l_1 \frac{\pi}{2a} \\ |\mathbf{k}_{l_1 l_2 l_3}|^2 &= (k_1^2 + k_2^2 + k_3^2)_{l_1 l_2 l_3} \quad \text{mit } \mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3) \quad \text{und } k_2 = l_2 \frac{\pi}{2b} \\ k_3 &= l_3 \frac{\pi}{2c} \end{aligned} \quad (118)$$

Es liegt also eine einfache Überlagerung der Vorgänge dreier Dimensionen vor. \mathbf{k} ist der Wellenvektor, der die räumlichen Frequenzen in x_1 - bzw. x_2 - bzw. x_3 -Richtung beinhaltet. Jedem durch die Quantenzahlen l_1, l_2, l_3 bestimmten Zustand eines quasifreien Teilchens in einem 3-dimensionalen Potentialkasten mit den Kantenlängen $2a$, $2b$ und $2c$ und Volumen $V = 8abc$ ist also eindeutig ein

Wellenvektor $\mathbf{k}_{l_1 l_2 l_3}$ sowie ein Impuls $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}_{l_1 l_2 l_3}$ zugeordnet. Da sich benachbarte Quantenzahlen l_i nur um Eins unterscheiden, können wir jedem Eigenzustand gemäß (116) im \mathbf{k} -Raum ein Volumen

$$\delta^3 \mathbf{k} = \frac{\pi}{2a} \frac{\pi}{2b} \frac{\pi}{2c} = \frac{\pi^3}{V} \quad (119)$$

zuordnen.

Bei der Behandlung von Teilchenkollektiven wie z.B. Elektronen in einem Festkörper entsteht oft die Frage (Siehe Quantenstatistik, unten!), wieviele Teilchenzustände gibt es mit Energie zwischen E und $E+dE$. Wegen der Verknüpfung (117) von E mit \mathbf{k} ist dies gleichbedeutend mit der Frage, wie viele \mathbf{k} -Vektoren haben Längen zwischen k und $k+dk$. Berücksichtigt man nur positive Werte der Koordinaten von k , so ergibt sich die Anzahl dZ solcher Teilchenzustände als die Zahl der Gitterpunkte in einer Kugelschale im ersten Oktanten mit Radius zwischen k und $k+dk$:

$$dZ = \frac{(4\pi/8)k^2 dk}{\delta^3 \mathbf{k}}$$

Setzt man gemäß (117) $|\mathbf{k}|^2 \equiv k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$ und also $dk = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{dE}{2E^{1/2}}$ und verwendet man (119), so erhält man die sog. **Zustandsdichte** $g(E)$ quasifreier Elektronen

$$g(E) = \frac{dZ}{dE} = V \frac{m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} E^{1/2} \quad (120)$$

Diese energiebezogene Größe gibt die Anzahl der Teilchenzustände in Energieintervall von E bis $E+dE$ an.

3.1.3 Potentialtöpfe mit endlich hohen Wänden

Betrachtet werde nun die Bewegung eines Partikels, z.B. Elektrons, in einem Potentialtopf (Kasten) mit endlich hohen Wänden:

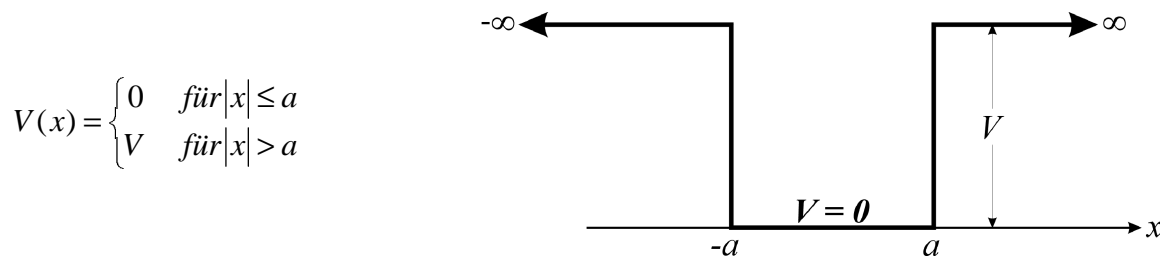


Bild 10: Endlich hoher Potentialtopf

Wir können wegen der endlichen Potentialhöhe im Bereich $|x| > a$ nun nicht mehr annehmen, dass die Wellenfunktion für $|x| > a$ verschwindet. Es müssen daher zwei Schrödinger-Gleichungen gelöst werden, die für $|x| \leq a$ und die für $|x| > a$:

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + k^2 u = 0 \quad \text{mit } k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad \text{für } |x| \leq a \quad (121)$$

$$\frac{d^2 u}{dx^2} - \kappa^2 u = 0 \quad \text{mit } \kappa^2 = \frac{2m(V-E)}{\hbar^2} \quad \text{für } |x| > a$$

Hier wird zunächst einmal vorausgesetzt, dass

$$E < V$$

d.h. die Teilchenenergie kleiner als die Höhe des Potentialtopfs ist, das Teilchen also gebunden ist. Wegen der Symmetrie des Potentials

$$V(x) = V(-x)$$

gibt es **Lösungen mit ungerader Parität** (Symmetrie)

$$u(-x) = -u(x)$$

und solche **mit gerader Parität**

$$u(-x) = u(x).$$

Im Inneren $|x| \leq a$ des Potentialtopfs erwarten wir Lösungen ähnlich den Lösungen (111) und (112) für den unendlich hohen Potentialtopf: $u(x) = A \cos(kx)$ und $u(x) = B \sin(kx)$, im **Äußeren** $|x| > a$ **exponentiell abfallende Lösungen**

$u(x) = C \exp(-\kappa x)$. An den Rändern des Potentialtopf müssen die Lösungen stetig und auch stetig differenzierbar sein. Es muss also für die geraden Lösungen gelten

$$A \cos(ka) = C \exp(-\kappa a)$$

$$-kA \sin(ka) = -\kappa C \exp(-\kappa a)$$

und folglich

$$\kappa a = ka \tan(ka) \quad (122)$$

$$u_g(x) = \begin{cases} A \cos(kx) & \text{für } |x| \leq a \\ A \cos(ka) \exp[\kappa(a - |x|)] & \text{für } |x| > a \end{cases} \quad (123)$$

und für die ungeraden Lösungen

$$B \sin(ka) = C \exp(-\kappa a)$$

$$kB \cos(ka) = -\kappa C \exp(-\kappa a)$$

und daher

$$\kappa a = -ka \cot(ka) \quad (124)$$

$$u_u(x) = \begin{cases} B \sin(kx) & \text{für } |x| \leq a \\ B \sin(ka) \exp[\kappa(a - |x|)] & \text{für } |x| > a \end{cases} \quad (125)$$

Ferner sind k und κ gemäß (121) über die Energie E verknüpft, so dass

$$(ka)^2 + (\kappa a)^2 = \frac{2mVa^2}{\hbar^2} \quad (126)$$

Die Tangensgleichung (122) in Verbindung mit der Kreisgleichung (126) ist ein Gleichungssystem zur Bestimmung von ka und κa für die geraden Lösungen und aus (124) und (126) können ka und κa für die ungeraden Lösungen bestimmt werden.

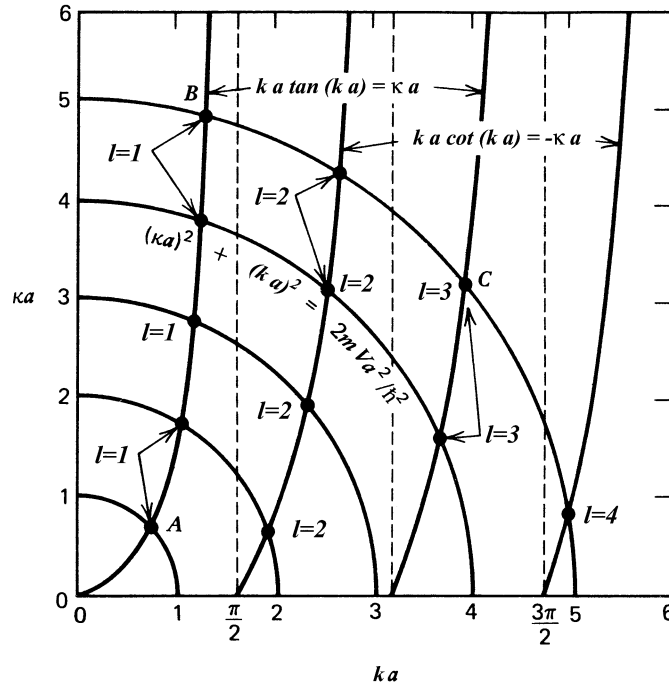


Bild 11: Graphische Bestimmung der Wellenzahl k und der Dämpfungskonstanten κ von Eigenfunktionen, die die möglichen Partikelzustände in einem endlich hohen Potentialtopf beschreiben. Aufgetragen sind κa als Funktion von ka gemäß (122), (124) und (126).

Die Bestimmung von ka und κa erfolgt graphisch gemäß Bild 11. Die Schnittpunkte der Viertelkreise (126) im ersten Quadranten mit den Tangensfunktionen (122) ergeben die Werte von ka und κa für die geraden Eigenfunktionen (123) mit $n=0, 2, 4, \dots$ bzw. $l=1, 3, 5$; die Schnittpunkte von (126) mit den Kotangensfunktionen (124) liefern die Paare von ka und κa für die ungeraden Eigenfunktionen mit $n=1, 3, 5$ bzw. $l=2, 4, 6$. Für jede Größe des Potentials V entsprechend einem bestimmten Kreis in Bild 11 gibt es eine bestimmte Anzahl von Schnittpunkten, wobei jeder Schnittpunkt einen gewissen gebundenen Zustand des Teilchens repräsentiert, beschrieben durch eine gerade oder ungerade Eigenfunktion u_l (Bild 12) mit der Energie

$$E_l = \frac{\hbar^2 k_l^2}{2m}. \quad (127)$$

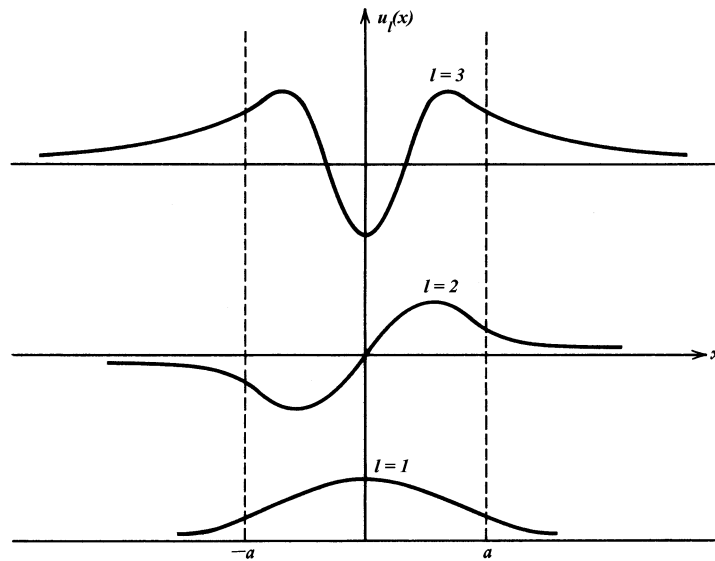


Bild 12: Eigenfunktionen der ersten drei gebundenen Zustände eines Partikels in einem Potentialtopf endlicher Höhe

k_l ist jeweils eine Lösung des obigen Verfahrens der Bestimmung von k (bzw. ka). **Je höher der Potentialtopf ist, um so mehr Lösungen (Schnittpunkte), d.h. gebundene Zustände** gibt es. Wie man Bild 12 entnimmt, bestimmt n bzw. $l-1$ die Zahl der Nulldurchgänge der Eigenfunktionen. Je größer n bzw. l ist, um so größer sind die Energieeigenwerte E_l und gemäß (121) damit um so kleiner die Werte von κ . Die zugehörige Eigenfunktion u_l dringt dementsprechend tiefer in das Gebiet $|x| > a$ ein. Ein klassisch behandeltes Partikel mit Energien $E < V$ würde nicht in das Gebiet $|x| > a$ gelangen. **Quantenmechanisch existiert eine endliche, gewisse Wahrscheinlichkeit $|u_l(x)|^2 dx$ für den Aufenthalt des Teilchens im Intervall $[x, x + dx]$, das außerhalb des Potentialtopfs liegt.**

Der bisher nicht behandelte Fall, dass

$$E > V ,$$

modifiziert (121) derart, dass außerhalb des Potentialtopfes nunmehr gilt:

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + \kappa'^2 u = 0 \quad \text{mit} \quad \kappa'^2 = \frac{2m(E-V)}{\hbar^2} \quad \text{für} \quad |x| > a \quad (128)$$

Diese Differentialgleichung ist gleichartig der Schrödinger-Gleichung, die für das Innere des Potentialtopfes gilt. Es werden daher gleiche Lösungen (außerhalb des Topfes wie die innerhalb des Potentialtopfes) erwartet, nämlich Sinus- und Kosinusfunktionen mit $\kappa'x$ als Argument. Nur hat jetzt κ' die Bedeutung einer Wellenzahl und nicht die einer Dämpfungskonstanten. Dementsprechend ist die Wahrscheinlichkeitsdichte über den ganzen Raum verteilt. Das Teilchen ist also nicht gebunden, sondern es breitet sich auch außerhalb des Potentialtopfes aus, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die kleiner ist als die im Inneren des Topfes.

3.1.4 Potentialbarrieren

Eine dem Potentialtopf ähnliche Erscheinung ist die Potentialbarriere (Potentialwall) der Höhe V und der Breite a :

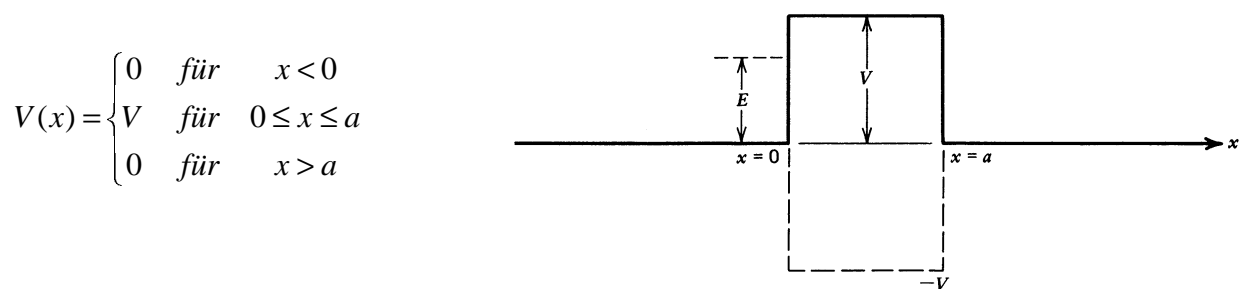


Bild 13: Potentialbarriere

Die Ergebnisse vom Potentialtopf lassen sich übertragen, wenn V durch $-V$ ersetzt wird. Wir betrachten zunächst den Fall

$$E < V,$$

bei dem von links ein Teilchen gegen eine Potentialbarriere läuft. Bei diesem an und für sich instationären Problem würde man bei klassischer Betrachtungsweise erwarten, dass für $E < V$ das Teilchen bei $x=0$ reflektiert wird. Zu Beginn des Stoßes der Teilchenwelle mit dem Potentialwall können wir analog zum Potentialtopf die folgende Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung ansetzen:

$$u(x) = \begin{cases} e^{jkx} + Ae^{-jkx} & \text{für } x < 0 \\ Be^{-\kappa x} + Ce^{\kappa x} & \text{für } 0 \leq x \leq a \\ De^{jk(x-a)} & \text{für } x > a \end{cases} \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} k &= \sqrt{2mE/\hbar^2} \\ \kappa &= \sqrt{2m(V-E)/\hbar^2} \end{aligned} \quad (129)$$

Im Lösungsansatz (129) stellt $\exp(jkx)$ die einlaufende Welle dar, deren Amplitude zu 1 normiert wurde. $A\exp(-jkx)$ ist die reflektierte Welle mit negativem Impuls(eigenwert) von $-\hbar k$. Im Gebiet $0 \leq x \leq a$ des Potentialwalls existiert eine evaneszente, gedämpfte Welle mit einem hin- und rücklaufendem Teil. Hinter der Potentialbarriere ($x > a$) gibt es quantenmechanisch eine nach rechts fortschreitende Welle. An den Rändern $x=0$ und $x=a$ sollte die Teilchenwelle stetig und stetig differenzierbar sein. Daraus ergeben sich vier Gleichungen für die unbekannten Wellenamplituden A, B, C und D:

$$1 + A = B + C$$

$$jk(1 - A) = \kappa(C - B)$$

$$Be^{-\kappa a} + Ce^{\kappa a} = D$$

$$\kappa(Ce^{\kappa a} - Be^{-\kappa a}) = jkD$$

Die Lösungen werden hier nicht alle wiedergegeben. Von besonderer Bedeutung ist jedoch die Amplitude D der durchgelassenen Welle, da der mit D berechnete Transmissionsgrad $T(E < V)$

$$T(E < V) \equiv |D|^2 = \left(1 + \frac{\sinh^2(\sqrt{2m(V-E)/\hbar^2}a)}{4(E/V)(1-E/V)}\right)^{-1} \quad (130)$$

die Wahrscheinlichkeit angibt, dass das mit der Energie E auftreffende Teilchen die Barriere V durchdringt und ins Gebiet $x > a$ gelangt, was klassisch wegen $E < V$ nicht möglich ist. Der Effekt, dass ein Teilchen mit einer Energie $E < V$ eine Barriere der Höhe V passiert, heißt **Tunneleffekt**. Mit zunehmendem Wert von $\kappa a = \sqrt{2m(V-E)/\hbar^2}a$ sinkt die Durchlässigkeit der Barriere. Für $\kappa a \gg 1$, also für sehr kleine Tunnelwahrscheinlichkeiten kann (130) genähert werden durch

$$T(E < V) \approx 4 \frac{E}{V} \left(1 - \frac{E}{V}\right) \exp(-\sqrt{8m(V-E)/\hbar^2}a) \quad (131)$$

Die Amplitude A bestimmt den Reflexionsgrad

$$R = |A|^2$$

Die Auswertung der aus dem obigen Gleichungssystem berechneten Wellenamplituden A und D liefert

$$R + T = 1 \quad (132)$$

(132) beinhaltet die Aussage, dass das Teilchen entweder am Potentialwall zurückgeworfen oder durchgelassen wird. Mit dem durch (130) gegebenen Transmissionsgrad T kann so auch der Reflexionsgrad R bestimmt werden. Je größer also κa ist, d.h. je höher und um so breiter die Potentialbarriere ist, desto wahrscheinlicher wird das Teilchen reflektiert. Die **Potentialstufe** mit

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } x < 0 \\ V & \text{für } x \geq 0 \end{cases}$$

ist ein Sonderfall der Potentialbarriere mit $a \rightarrow \infty$. Wie in der klassischen Mechanik verschwindet für $E < V$ gemäß (131) die Transmission und die **Reflexion** wird **total** ($R=1$). Dennoch existiert ein wesentlicher Unterschied zur klassischen Betrachtungsweise. Die einlaufende Welle dringt ein wenig in die Stufe ein; die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines auftreffenden Teilchens verschwindet nicht völlig am Stufenrand. Für $E > V$ tritt nur eine Teilreflexion auf.

Die mit (129) und den ermittelten Amplituden A , B und D berechnete Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|u(x)|^2$ ist in Bild 14 in Abhängigkeit vom Ort für den Fall $\kappa a \gg 1$ dargestellt.

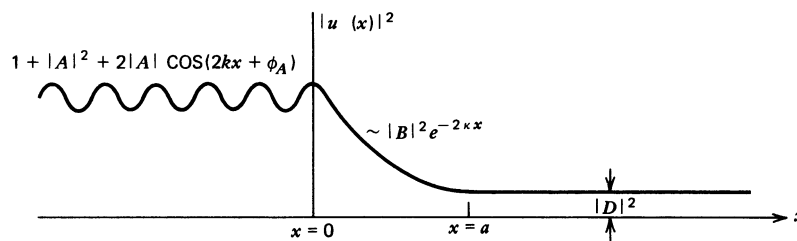


Bild 14: Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung für ein Teilchen der Energie E auftreffend auf eine Potentialbarriere $V > E$

Vor der Barriere $x < 0$ kommt es zur Interferenz von einfallender und reflektierter Welle; die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung ist dort

$$|u(x)|^2 = |e^{jkx} + A e^{-jkx}|^2 = 1 + |A|^2 + 2|A| \cos(2kx + \phi_A) \quad \text{für } x < 0 \quad (133)$$

mit $|A| = \sqrt{R}$ und $\phi_A = -\arctan\left[\frac{\text{Im}(A)}{\text{Re}(A)}\right]$

Betrachtet werde nun noch der Fall, dass

$$E > V.$$

Der Lösungsansatz

$$u(x) = \begin{cases} e^{jkx} + Ae^{-jkx} & \text{für } x < 0 \\ Be^{-jk'x} + Ce^{jk'x} & \text{für } 0 \leq x \leq a \\ De^{jk(x-a)} & \text{für } x > a \end{cases} \quad \text{mit } \begin{cases} k = \sqrt{2mE/\hbar^2} \\ k' = \sqrt{2m(E-V)/\hbar^2} \end{cases} \quad (134)$$

unterscheidet sich von (129) nur insofern, dass im Gebiet $0 \leq x \leq a$ der Potentialbarriere nun oszillierende Lösungen $\sin(k'x)$ und $\cos(k'x)$ erhalten werden, wobei k' eine Wellenzahl darstellt und $k' < k$ gilt. Die Amplituden A, B, C und D werden wieder aus den Randbedingungen gewonnen, dass an den Rändern bei $x=0$ und $x=a$ die Wellenfunktion $u(x)$ stetig und stetig differenzierbar sein muss. Insbesondere ist der durch D bestimmte Transmissionsgrad für $E > V$:

$$T(E > V) \equiv |D|^2 = \left(1 + \frac{\sin^2(\sqrt{2m(E-V)/\hbar^2} a)}{4(E/V)(E/V - 1)}\right)^{-1} \quad (135)$$

Für $k'a = n\pi$ mit $n=1,2,3,..$ oder

$$E = V + n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (136)$$

wird der Transmissionsgrad gleich 1 und damit der Reflexionsgrad $R=1-T$ Null. Bei solchen Transmissionspeaks interferieren die bei $x=0$ und die bei $x=a$ reflektierte Welle destruktiv. Bild 15 zeigt den Transmissionsgrad T und den Reflexionsgrad R in Abhängigkeit von der Teilchenenergie $E (>V)$. Die Potentialbarriere wirkt also für $E > V$ wie ein optisches Fabry-Perot Interferometer (Etalon), eine Anordnung zweier paralleler teildurchlässiger Spiegel.

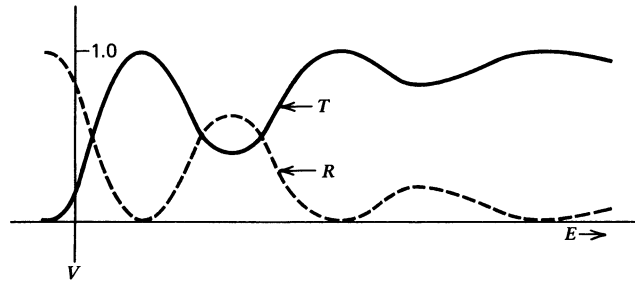


Bild 15: Transmission und Reflexion einer rechteckigen Potentialbarriere für $E > V$

3.1.5 Tunneleffekte an diversen Barrieren

3.1.5.1 Radioaktiver Kernzerfall unter Aussendung von α -Strahlung

Instabile Atomkerne senden Heliumkerne, sog. α -Teilchen aus. Bild 16 zeigt die potentielle Energie eines α -Teilchens als Funktion seines Abstandes r von der restlichen Kernmasse. Bei kleinen Abständen $r < R$ ($\approx 10^{-17}$ m) wirken die anziehenden Kernkräfte, bei größeren Abständen die abstoßenden Coulomb-Kräfte (gleichnamiger positiver Protonen). Im Kern können wir das α -Teilchen mit der Energie E uns als gefangen vorstellen in einem Potentialtopf der Höhe $V_R > E$ und mit Wänden der Breite $r_0 - R$, die als Potentialbarriere wirken. Im Kerninneren (Potentialtopf) bewegt sich das α -Teilchen gemäß (114) mit dem Impuls $p = \hbar k \approx \pi \hbar / (2R)$. Wenn man annimmt, dass das Teilchen ständig zwischen gegenüberliegenden Wänden hin- und herpendelt, beträgt die Stoßfrequenz des Teilchens mit der Wand

$$\nu = \frac{p}{2mR} = \frac{\pi \hbar}{4mR^2}$$

Bei jedem Wandstoß besteht eine durch (131) gegebene Wahrscheinlichkeit des Durchtunnelns durch die Wand (Potentialwall):

$$T(E) \approx 4 \frac{E}{V_R} \left(1 - \frac{E}{V_R}\right) \exp\left(-\sqrt{8m(V_R - E)/\hbar^2} (r_0 - R)\right)$$

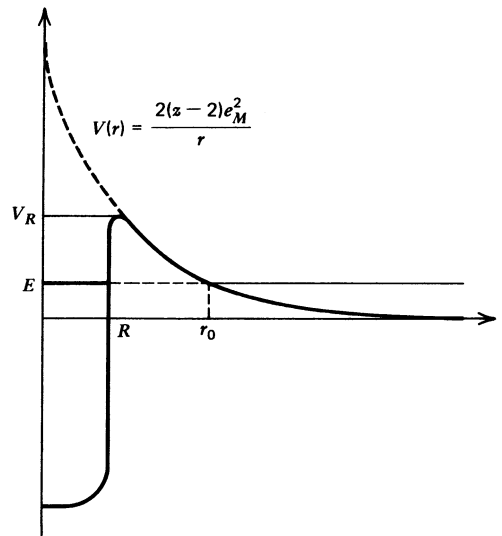


Bild 16: Potentialkurve eines α -Teilchens in Wechselwirkung mit dem Restkern

Die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für einen **radioaktiven α -Zerfall** ist

$$P = \nu T(E) .$$

Wie man sieht, ist die Zerfallsrate i.w. durch den Exponentialfaktor von $T(E)$ bestimmt, also von der Form der Potentialkurve, die sich von Kern zu Kern stark (um Größenordnungen) unterscheidet.

3.1.5.2 Tunneln in Festkörpern

Sind zwei Metalle (Bild 17) oder Halbleiter durch eine sehr dünne isolierende Schicht voneinander getrennt, so können bei zwischen den Leitern angelegter Spannung kleine Tunnelströme durch die Isolatorbarriere fließen, wenn die Spannung groß genug und die isolierende Trennschicht dünn (\approx nm) genug ist. Auch hier hängt der Tunnelstrom wieder exponentiell von der Breite der Isolatorschicht ab.

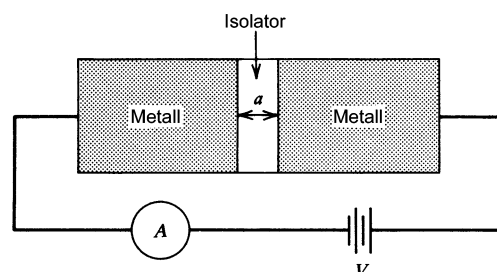


Bild 17: Metall-Isolator-Metall Sandwich

Tunneleffekte findet man auch in hochdotierten Halbleitern an sog. p-n-Übergängen. Bei der **Zener-Dioden** fließen bei Polung in Sperrrichtung Valenzbandelektronen (Siehe periodische Potentiale, unten!) von der löcherleitenden p-Seite durch die Energielücke (Potentialbarriere) E_g in unbesetzte Zustände im Leitungsband der elektronenleitenden n-Seite. Die Tunnelstromdichte

$$j \propto F_{\max} \exp\left(-\text{const} \frac{E_g^{3/2}}{F_{\max}}\right)$$

hängt wesentlich von der maximalen elektrischen Feldstärke F_{\max} im pn-Übergang und der Energielücke E_g ab.

Einen ähnlichen Tunneleffekt hat man auch in **Tunnel-Dioden** (Esaki-Dioden). Hier wird ein Halbleiterübergang von einer hohen n-Dotierung zu einer hohen p-Dotierung in Flussrichtung vorgespannt und es fließt ein Tunnelstrom vom Leitungsband der n-Seite zum Valenzband der p-Seite.

3.2 Bändermodell der Elektronen in Kristallen

3.2.1 Kronig-Penney Modell – eindimensionales periodisches Potential

In kristallinen Festkörpern, in denen die Atome in einem Gitter regelmäßig angeordnet sind, erfährt ein einzelnes Elektron, wenn es sich längs einer Gitterlinie bewegt, eine potentielle Energie, die mit der Gitterperiode schwankt. Geringste potentielle Energie entsprechend stärkster Bindung eines Elektrons an ein Ion (Atom, das ein Elektron abgegeben hat) herrscht in den Gitterpunkten, größte zwischen zwei Gitterpunkten.

Zunächst soll unter der Voraussetzung idealer Gitterstruktur eine wesentliche Eigenschaft der Wellenfunktion eines Elektrons, das einem eindimensionalen, streng periodischen, zeitlich konstanten Potential mit der Periodenlänge l

$$V(x) = V(x + l) \tag{137}$$

ausgesetzt ist, hergeleitet werden. Zu diesem Zweck definieren wir den Translationsoperator \hat{T}_l :

$$\hat{T}_l u(x) = u(x + l), \tag{138}$$

wobei $u(x)$ eine Eigenfunktion des Hamiltonoperators

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

mit obigem, periodischem Potential $V(x)$ oder eine Linearkombination solcher Eigenfunktionen sei. \hat{H} und \hat{T}_l kommutieren offensichtlich miteinander

$$[\hat{H}, \hat{T}_l] = 0, \quad (139)$$

denn es gilt:

$$\begin{aligned} \hat{H}\hat{T}_l u(x) &= \hat{H}u(x+l) = Eu(x+l) \\ \hat{T}_l\hat{H}u(x) &= E\hat{T}_l u(x) = Eu(x+l) \end{aligned}$$

Da kommutierende Operatoren gleiche Eigenfunktionen haben, ist $u(x)$ auch eine Eigenfunktion des Operators \hat{T}_l :

$$\hat{T}_l u(x) = \Lambda u(x), \quad (140)$$

wobei Λ der zu $u(x)$ gehörige Eigenwert des Operators \hat{T}_l ist. (138) und (140) ergeben daher die Beziehung

$$u(x+l) = \Lambda u(x) \quad (141)$$

Zur Bestimmung der Eigenwerte Λ wird die Randbedingung

$$u(x) = u(x+L) \text{ mit } L = N \cdot l, \quad (142)$$

eingeführt. Die Wellenfunktion des Elektrons hat an den gegenüberliegenden Enden des eindimensionalen Kristalls der Länge L denselben Wert. Mit (141) wird aus (142)

$$u(x) = u(x+N \cdot l) = \Lambda^N u(x) \Rightarrow \Lambda^N = 1 \Rightarrow$$

$$\Lambda = e^{j2\pi m / N} \text{ mit } m = 0, 1, 2, \dots, N-1 \quad (143)$$

Eine Lösung der Eigenwertgleichung (140) mit dem Eigenwert Λ gemäß (143) ist, wie man sich durch Einsetzen überzeugen kann, die Eigenfunktion

$$u(x) = v(x) e^{j2\pi \frac{m}{N} x} \text{ mit } v(x) = v(x+l)$$

unter der Bedingung, dass $v(x)$ mit der Länge l periodisch ist. Führt man dementsprechend die Wellenzahl K ein, die dem Elektron im Kristall zuzuordnen ist,

$$K = \frac{2\pi m}{N \cdot l} = m \frac{2\pi}{L} \text{ mit } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (144)$$

so stellt sich die Eigenfunktion des Hamilton-Operators (wie auch die des Translationsoperators), wie folgt, dar:

$$u_K(x) = v_K(x) e^{jKx} \quad (145)$$

Diese Darstellbarkeit der Wellenfunktion eines Elektrons in einem periodischen Potential wird als **Bloch-Theorem** bezeichnet. Die Wellenfunktion des Elektrons stellt eine laufende Welle dar, die mit der Periodizität des Kristalls moduliert ist.

Im Rahmen des sog. **Kronig-Penney Modells** wird nun ein spezielles periodisches Potential betrachtet (Bild 18):

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für } n \cdot l \leq x < n \cdot l + a \\ V_0 & \text{für } n \cdot l - b < x \leq n \cdot l \end{cases} \text{ mit } a + b = l \quad (146)$$

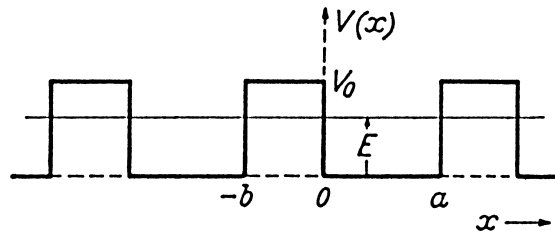


Bild 18: Eindimensionales periodisches Potential

Behandeln wir zunächst den Fall $E < V$, so können wir im Intervall $-b \leq x \leq a$ analog dem Vorgehen beim Potentialtopf mit endlich hohen Wänden als Lösung der zeitunabhängigen, eindimensionalen Schrödinger-Gleichung ansetzen:

$$u(x) = \begin{cases} A_1 e^{\kappa x} + B_1 e^{-\kappa x} & \text{für } -b \leq x \leq 0 \\ A_2 e^{jkx} + B_2 e^{-jkx} & \text{für } 0 \leq x \leq a \end{cases} \text{ mit} \quad (147)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E)} \text{ und } k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E} \quad (148)$$

Da nach dem Bloch-Theorem (145) $u(x+l) = e^{jKl} u(x)$ gilt, stellt sich $u(x)$ in der folgenden Periode $a \leq x \leq a+l$ folgendermaßen dar:

$$u(x) = \begin{cases} e^{jKl} (A_1 e^{\kappa(x-l)} + B_1 e^{-\kappa(x-l)}) & \text{für } a \leq x \leq l \\ e^{jKl} (A_2 e^{jk(x-l)} + B_2 e^{-jk(x-l)}) & \text{für } l \leq x \leq a+l \end{cases} \quad (149)$$

Innerhalb der ersten Periode $-b \leq x \leq a$ muss die Wellenfunktion $u(x)$, dargestellt durch (147), bei $x=0$ stetig und stetig differenzierbar sein. Ferner muss zu Beginn der nächsten Periode bei $x=a$ die Wellenfunktion und ihre Ableitung, gegeben einmal durch die zweite Funktion von (147) und zum anderen durch die erste Funktion von (149), stetig sein. Diese Fortsetzungsbedingungen liefern vier lineare Gleichungen für die unbekannten Wellenamplituden A_1 , B_1 , A_2 und B_2 :

$$\begin{aligned} A_1 + B_1 &= A_2 + B_2 \\ \kappa(A_1 - B_1) &= jk(A_2 - B_2) \\ A_2 e^{jka} + B_2 e^{-jka} &= e^{jKl} (A_1 e^{-\kappa b} + B_1 e^{\kappa b}) \\ jk(A_2 e^{jka} - B_2 e^{-jka}) &= \kappa e^{jKl} (A_1 e^{-\kappa b} - B_1 e^{\kappa b}) \end{aligned} \quad (150)$$

Dieses homogene Gleichungssystem besitzt nur dann nichttriviale, von Null verschiedene Lösungen, wenn die Determinante, gebildet mit den Koeffizienten von A_1 , B_1 , A_2 und B_2 , verschwindet. Dies liefert die Dispersionsrelation für die Ausbreitung der Wellenfunktion

$$\cos(Kl) = \cos(ka) \cosh(\kappa b) + \frac{\kappa^2 - k^2}{2\kappa k} \sin(ka) \sinh(\kappa b), \quad (151)$$

d.h. eine Verknüpfung der Wellenzahl K (Betrag des Wellenvektors der Elektronenwelle) mit der Elektronenenergie E . Man beachte, dass κ und k gemäß (148) von E abhängen. Bei gegebener rechter Seite kann Kl nur bis auf eine Konstante $m2\pi$, wobei m eine ganze Zahl ist, bestimmt werden. Man nennt den K -Bereich

$$-\frac{\pi}{l} < K < +\frac{\pi}{l} \text{ die } \mathbf{erste \text{ Brillouin-Zone}} \quad (152)$$

und den K -Bereich

$$-\frac{2\pi}{l} < K < -\frac{\pi}{l} \text{ und } \frac{\pi}{l} < K < \frac{2\pi}{l} \text{ die } \mathbf{zweite \text{ Brillouin-Zone}} \quad (153)$$

usw. Die Eigenfunktion $u_K(x)$ zur Wellenzahl K ist wegen des Bloch-Theorems auch Eigenfunktion zu $K + m \frac{2\pi}{l}$. Man kann sich daher zunächst einmal auf die erste Brillouin-Zone beschränken; in solchem Fall spricht man vom reduzierten Ausbreitungsvektor (Wellenvektor).

Die Gleichung (151) für den $E(K)$ -Zusammenhang liefert nur dann reelle Werte für die Wellenzahl K und damit eine fortschreitende Welle(nfunktion), wenn

$$|\cos(Kl)| < 1 \quad (154)$$

Wird nämlich $|\cos(Kl)| \geq 1$, so muss K komplex sein: $K = K_r + jK_i$. Da die rechte Seite von (151) und damit auch

$$\cos(Kl) = \cos(K_r l + jK_i l) = \cos(K_r l) \cosh(K_i l) - j \sin(K_r l) \sinh(K_i l)$$

eine reelle Zahl ≥ 1 ist, muss $K_r l = m\pi$ sein; $m = \pm 1, \pm 2, \dots$. K hat also die komplexe Darstellung

$$K = \frac{m\pi}{l} + jK_i, \text{ wenn } |\cos(Kl)| \geq 1 \quad (155)$$

Eine zu solchem komplexen K gehörige Eigenfunktion des Hamilton-Operators stellt sich nach dem Bloch-Theorem (145), wie folgt, dar:

$$u_K(x) = v_K(x) e^{j \frac{m\pi}{l} x} \exp(-K_i x) \quad (156)$$

Dies ist (bei positivem K_i) eine exponentiell abklingende Welle, die kaum in den Kristall eindringt, an Grenzflächen oder Kristalldiskontinuitäten höchstens einige reziproke Dämpfungskonstanten K_i . Energiewerte $E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$, die zu komplexem K bzw. $|\cos(Kl)| \geq 1$ führen, sind daher verboten, weil keine Elektronen mit solchen verbotenen Energien im Inneren eines großen Kristalls existieren können. Erlaubte Energiebereiche mit $|\cos(Kl)| < 1$, sog. **Energiebänder** wechseln also mit verbotenen Zonen, sog. **Energielücken**, mit $|\cos(Kl)| \geq 1$ ab. Die zu erlaubten K -Werten bzw. Energien gehörigen Wellenfunktionen gehen ungedämpft durch den Kristall durch.

Entsprechend bewegt sich ein Elektron in erlaubten Bändern unendlich lange fort; seine mittlere freie Weglängen ist im idealen Kristall unendlich.

Das Zustandekommen von Energiebändern sei an einem speziell dimensionierten Potential demonstriert: Es sei $a = b$ und $\xi^2 = \frac{2m}{\hbar^2} V_0 a^2$. Dann gestaltet sich die für $E < V_0$ gültige Dispersionsrelation (151), wie folgt:

$$f(\eta) = \cos(\eta) \cosh(\sqrt{\xi^2 - \eta^2}) + \frac{\xi^2 - 2\eta^2}{2\eta\sqrt{\xi^2 - \eta^2}} \sin(\eta) \sinh(\sqrt{\xi^2 - \eta^2}) \quad \text{für } \eta < \xi \quad (157)$$

mit $\eta = ka$ und $f(\eta) = \cos(Kl)$.

Für $E > V_0$ genügt es, in (151) $\kappa = j\sigma$ zu setzen. (151) geht dann über in

$$\cos(Kl) = \cos(ka) \cos(\sigma b) - \frac{\sigma^2 + k^2}{2\sigma k} \sin(ka) \sin(\sigma b) \quad (158)$$

Mit der obigen Dimensionierung und den voranstehend gewählten Abkürzungen gewinnt man die folgende Darstellung von (158):

$$f(\eta) = \cos(\eta) \cos(\sqrt{\eta^2 - \xi^2}) - \frac{2\eta^2 - \xi^2}{2\eta\sqrt{\eta^2 - \xi^2}} \sin(\eta) \sin(\sqrt{\eta^2 - \xi^2}) \quad \text{für } \eta > \xi \quad (159)$$

Bild 19 zeigt die graphische Darstellung von $\cos(Kl) \equiv f(\eta = ka)$ gemäß (157) und (159) mit $\xi = 2$. Die erlaubten η -Bereiche, entsprechend Energiebereichen

$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\eta}{a} \right)^2$, in denen $|f(\eta)| < 1$, sind durch fett markierte Linien auf der η -Achse markiert.

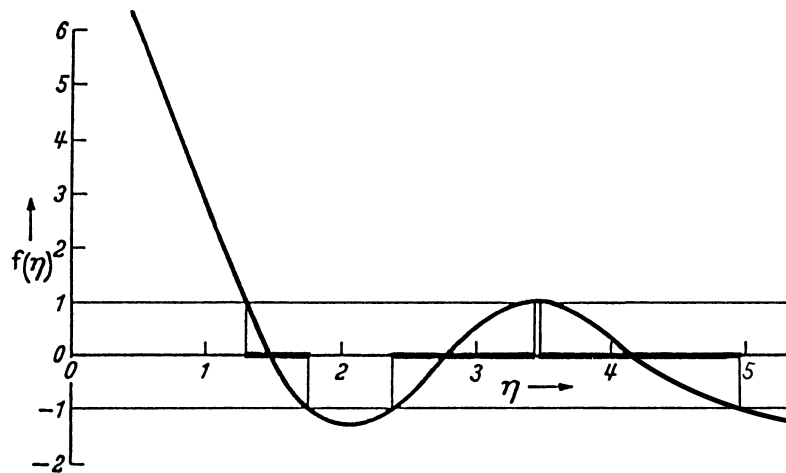


Bild 19: $\cos(Kl) \equiv f(\eta)$ als Funktion von $\eta = ka = a\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} E$.

Das erste erlaubte Energieband liegt im Bereich $E < V_0$ bei $1,295 < \eta < 1,77$. Die folgenden Bänder gehören bereits zu $E > V_0$; das zweite Band liegt bei $2,38 < \eta < 3,45$. Dann folgt eine schmale verbotene Zone (Energilücke) und sodann das dritte Band mit $3,46 < \eta < 4,91$. $\cos(Kl)$ durchläuft in jedem erlaubten Energieband mit zunehmender Energie die Werte von $+1$ bis -1 oder von -1 bis $+1$; gemäß (152) nimmt der reduzierte Ausbreitungsvektor dem Betrage nach dann Werte von 0 bis $\pm\pi/l$ oder von $\pm\pi/l$ bis 0 an. Wird der Ausbreitungsvektor nicht auf die erste Brillouin-Zone reduziert, so kann man K im untersten Band bis zu den Grenzen der ersten Brillouin-Zone, im zweiten Band bis zu denen der zweiten Brillouin-Zone, usw. monoton wachsen lassen.

Den Zusammenhang zwischen der Elektronenenergie $E \propto k^2$ und der Wellenzahl K der Elektronenwelle liefert (151) für $E < V_0$ und (158) für $E > V_0$. Er ist schematisch im Bild 20 für drei Brillouin-Zonen dargestellt.

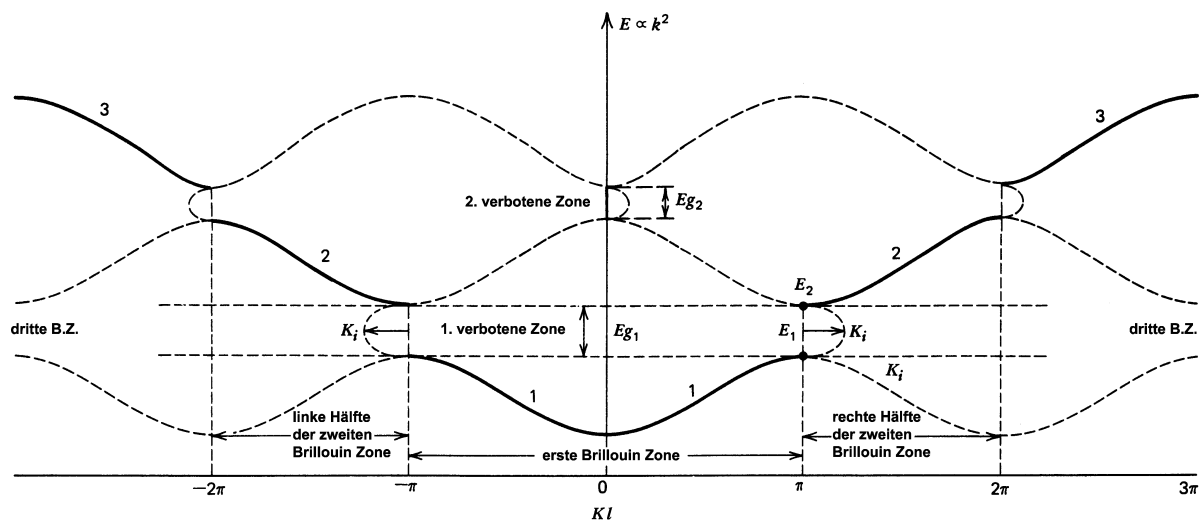


Bild 20: E(K)-Zusammenhang für Elektronen in einem Potentialfeld nach Kronig-Penney

Bild 21 zeigt das Bänderschema für reduziertes K. Es entsteht aus Bild 20, indem die durchgezogenen Kurventeile, die außerhalb der ersten Brillouin-Zone liegen horizontal um ein ganzzahliges Vielfaches von 2π in die erste Brillouin-Zone verschoben werden; dies berücksichtigt, dass Kl nur bis auf ein ganzzahliges Vielfaches von 2π bestimmbar ist.

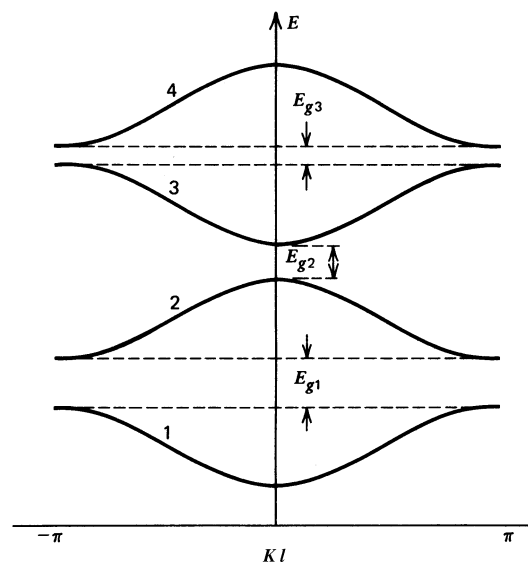


Bild 21: E(K)-Zusammenhang für reduzierten „Ausbreitungsvektor“ K

Die Bedingung

$$|\cos(Kl)| = 1 \text{ oder } Kl = m\pi, \quad m = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (160)$$

legt gemäß (155) die Bandkanten, d.h. die Energiegrenzen zwischen erlaubtem und verbotenem Energiebereich fest. (160) ist gleichbedeutend mit der Bedingung $2Kl = m2\pi$ für die Bragg-Reflexion einer Welle, denn der Gangunterschied (Phasendifferenz) zwischen einer bei $x = -b$ und einer bei $x = a$ reflektierten Welle beträgt $2Kl$ und führt zu einer konstruktiven Interferenz der beiden reflektierten Wellen, wenn er ein Vielfaches von 2π beträgt. Die Wellenfunktion kann so nicht in den Kristall eindringen und sich fortpflanzen. Die vollständige Reflexion der Elektronenwelle für $Kl = m\pi$ ergibt eine Überlagerung einer einlaufenden Welle e^{jKx} und einer reflektierten Welle e^{-jKx} und resultiert daher in einer stehenden Welle(nfunktion). Verschiebt man das Potential um $b/2$ bzw. ersetzt man $V(x)$ durch $V(x + b/2)$, so gilt $V(x) = V(-x)$ und existiert daher zu demselben $K = m\pi/l$ eine stehende Welle gerader Parität sowie eine ungerader Parität. Solche Lösungen sind in Bild 22 wiedergegeben. Innerhalb der Potentialbarrieren hat die ungerade Wellenfunktion ψ_1 ihre Nulldurchgänge, die gerade Wellenfunktion ψ_2 aber ihre Maxima bzw. Minima. Der Eigenwert der Energie E_1 zu ψ_1 ist also kleiner als der Eigenwert der Energie E_2 zu ψ_2 . E_1 ist also das Maximum des unteren Energiebandes und E_2 das Minimum des oberen Bandes und $E_2 - E_1$ die minimale Bandlücke (Gap).

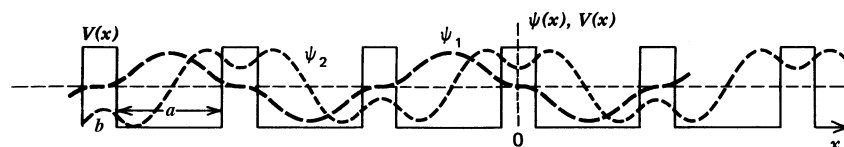


Bild 22: Eigenfunktion ψ_1 ungerader Parität und Eigenfunktion ψ_2 gerader Parität zu gleichem Wert von $K = m\pi/l$ an den Rändern der verbotenen Energiezone

Bild 23 zeigt die Darstellung der Elektronenergien als Funktion einer Ortskoordinate. In diesem Bänderschema sind die erlaubten Energiebänder schraffiert gezeichnet. Die Bandkanten gehören zu K-Werten, bei denen die Energie minimal bzw. maximal ist, d.h. die gezeichneten Bandabstände sind die kleinsten Abstände, die sich für bestimmte K-Werte, $K = 0, \pm\pi/l, \dots$, ergeben. Schematisch ist auch das periodische Potential, das die im regelmäßigen Gitter platzierten Ionen erzeugen, wiedergegeben.

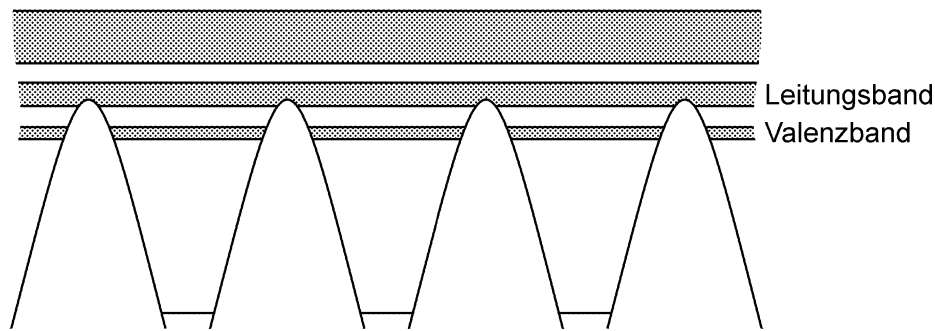


Bild 23: $E(x)$ -Darstellung der erlaubten Energiebänder, resultierend aus einem periodischen Potential

3.2.2 Bewegung von Elektronen in den Energiebändern eines Kristalls

Die voranstehend hergeleitete Bloch-Funktion $u_K(x) = v_K(x)e^{jKx}$ ist die Eigenfunktion des Hamilton-Operators eines einzelnen Elektrons in einem periodischen Potential und gehört zur Energie E_K . Tatsächlich finden sich in einem Kristall sehr viele Elektronen. Wie weiter unten ausgeführt wird, sind Elektronen Fermionen – identische nicht unterscheidbare Teilchen mit einem Eigendrehimpuls (Spin), der ein ungeradzahliges Vielfaches von $\hbar/2$ ist (Elektronenspin = $\hbar/2$) – für die das **Ausschlussprinzip von Pauli** gilt: Es darf sich nicht mehr als ein Teilchen in demselben Quantenzustand befinden, hier beschrieben durch die Energie-Eigenfunktion eines einzelnen Elektrons gehörig zu dem Wellenvektor \mathbf{K} . Die vielen Elektronen eines Kristalls unterscheiden sich also durch ihre K -Werte; zu jedem erlaubten Wert von K kann es genau ein Elektron geben. Wenn in einer Dimension N Perioden (Einheitszellen) existieren, sind die erlaubten Werte von K durch (144) bestimmt und sind benachbarte K -Werte um $\Delta K = 2\pi/L$ voneinander getrennt. In einer Brillouin-Zone der Länge $2\pi/l$ gibt es also

$$\frac{2\pi/l}{\Delta K} = \frac{L}{l} = N \quad (161)$$

erlaubte, voneinander verschiedene K -Werte. Da sich ein Elektron mit gegebenem Wert von K in zwei verschiedenen Spinzuständen mit unterschiedlicher Orientierung des Spins ($\pm \hbar/2$) befinden kann, **kann jede Brillouin-Zone also maximal $2N$ Elektronen aufnehmen.**

Ein Kristall ist aus lauter identischen geometrischen Anordnungen (Gruppen) von Atomen aufgebaut. Die kleinste solche Zelle, aus der der Kristall durch vielfache Wiederholung gebildet werden kann, heißt **Einheitszelle**. Eine Einheitszelle geht durch Verschiebung um eine Periode in die nächste deckungsgleich über. Die Einheitszelle enthält also ein Atom oder mehrere Atome sowie ein oder mehrere Valenzelektronen pro Atom, die sich im Gegensatz zu den fest gebundenen Elektronen in den inneren Schalen eines Atoms im Kristall als Elektronenwellen ausbreiten. Beinhaltet die Einheitszelle 2 Valenzelektronen, so ist jeder erlaubte Zustand der ersten Brillouin-Zone mit einem Elektron besetzt; das zugehörige Band also ganz gefüllt. Bei nur einem Valenzelektron pro Einheitszelle ist die erste Brillouin-Zone und folglich das unterste erlaubte Energieband nur zur Hälfte mit Elektronen gefüllt. Im allgemeinen führt eine gerade Anzahl von Valenzelektronen pro Einheitszelle zu voll besetzten Brillouin-Zonen und Bändern. Eine ungerade Anzahl von Valenzelektronen pro Einheitszelle ergibt dagegen, dass das höchste mit Elektronen besetzte Band nur halb gefüllt ist.

Wenn sich in einem Kristall in einer Richtung mehr Elektronen bewegen als in der entgegengesetzten Richtung, resultiert netto daraus ein elektrischer Strom; es tritt elektrische Leitung auf. Ein voll besetztes Band liefert daher keinen Leitungsbeitrag, da es genau so viele Elektronen mit $K > 0$ wie Elektronen mit dem Betrage nach gleichen, nur negativen $K < 0$ gibt. Umgekehrt trägt ein nur teilweise mit Elektronen besetztes Band zur Leitung bei. Die von einem Elektron aus dem angelegten elektrischen Feld F während der Zeit dt erhaltene Energie

$$-eFvdt = dE_K = \frac{dE_K}{dK} dK \quad (162)$$

führt zu einer Energieänderung und damit auch Änderung der Wellenzahl K und des Impulses p des Elektrons

$$\frac{d(p/\hbar)}{dt} = \frac{dK}{dt} = -\frac{eFv}{dE_K/dK} \quad (163)$$

Nur in teilweise besetzten Bändern kann diese feldbedingte Energieerhöhung aufgenommen werden, da es dort unbesetzte Zustände höherer Energie und

Wellenzahl gibt. Die in diese energetisch höheren Zustände gelangenden Elektronen driften (unkompensiert) in Feldrichtung.

Ein Kristall mit vollständig besetzten Bändern und darüber liegenden völlig leeren Bändern ist also ein **Isolator**. Man nennt das höchste vollständig besetzte Band **Valenzband** und das nächste darüber liegende leere Band **Leitungsband**. Allerdings ist das Leitungsband nur leer am absoluten Nullpunkt der Temperatur und ohne Einwirkung äußerer Kräfte und Einflüsse. Durch Zufuhr von Energie, die größer ist als das Energiegap, z.B. durch Aufheizen des Kristalls und damit Erzeugung thermischer Energie oder durch Einstrahlung genügend energiereicher Photonen, können Valenzelektronen über die Energielücke in Leitungsband gehoben werden.

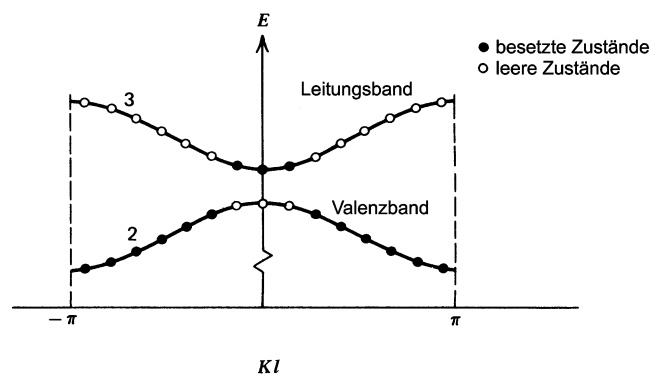


Bild 24: $E(K)$ -Darstellung eines Halbleiters. Mit Elektronen besetzte Zustände sind durch schwarz gefüllte Kreise, unbesetzte Zustände durch nicht gefüllte Kreise gekennzeichnet

Es entstehen nun, wie Bild 24 zeigt, mit Elektronen unbesetzte Zustände im Valenzband und mit Elektronen besetzte Zustände im Leitungsband. Sowohl die quasifreien Elektronen des Leitungsbandes als auch die fehlenden Elektronen im Valenzband, sog. **Löcher** (Defektelektronen), tragen zur elektrischen Leitung bei; die Löcher des Valenzbandes, weil sie von Elektronen des Valenzbandes besetzt werden können. Die Löcher verhalten sich wie positive Ladungen. Kristalle mit hinreichend kleiner Bandlücke wie z.B. Silizium (Si : $E_g=1,1 \text{ eV}$) erfahren bereits bei Zimmertemperatur eine nennenswerte thermische Anregung von Elektronen über das Gap und damit eine gewisse elektrische Leitfähigkeit; sie werden daher **Halbleiter** genannt. Beim Anheben von Elektronen über das Gap entstehen genau so viele Elektronen im Leitungsband wie Löcher im Valenzband; man spricht dann von einem **Eigenhalbleiter** und bezeichnet die elektrische Leitung als Eigenleitung

oder **intrinsische Leitung**. Durch Einbau von **Dotierungsatomen**, die bei Zimmertemperatur Elektronen ins Leitungsband abgeben (Donatoren) oder Elektronen vom Valenzband aufnehmen (Akzeptoren) kann das Gleichgewicht zwischen der Anzahl der Elektronen und der Anzahl der Löcher erheblich gestört werden. Man spricht vom **N-Halbleiter**, wenn hauptsächlich Elektronen die elektrische Leitung tragen, und vom **P-Halbleiter**, wenn dies die Löcher tun. Erst die Herstellung unterschiedlicher Leitungstypen ermöglicht den Bau von Transistoren und Halbleiter-Lasern.

Kristalle, die auch ohne thermische Anregung nur teilweise (halb) mit Elektronen besetzte Bänder besitzen, sind dagegen stark leitfähig. Gute **elektrische Leiter** sind vor allem die Metalle wie z.B. Kupfer, Silber, Nickel etc.

Will man die Bewegung von Elektronen und die elektrische Leitung in Kristallen beschreiben, so kann man dafür nicht direkt die Bloch-Eigenfunktionen der Energie (des Hamilton-Operators) verwenden, weil die Bloch-Funktionen gemäß (145) über den ganzen Kristall verteilt sind, also das Elektron nicht lokalisiert ist. Zustände im Kristall lokalisierter (quasi-punktförmiger) Elektronen werden durch Wellenpakete dargestellt und durch Überlagerung von Bloch-Funktionen mit eng benachbarten K-Werten erzeugt:

$$\psi(x,t) = \sum_K a_K u_K(x) \exp \left[j \left(Kx - \frac{E_K}{\hbar} t \right) \right] \quad (164)$$

(164) stellt eine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung $j\hbar \partial \psi / \partial t = \hat{H} \psi$ mit periodischem Potential dar. Da das periodische Potential des Kristalls nicht von der Zeit abhängt, konnte in (164) die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion, mit der die Ausbreitung des Wellenpakets mit der Zeit t beschrieben wird, durch den Faktor $\exp(-j\omega_K t)$ berücksichtigt werden, wobei $\omega_K = E_K / \hbar$. Unter Beachtung, dass die Bloch-Funktionen einen vollständigen Satz orthonormaler Funktionen bilden, ergeben sich folgende Entwicklungskoeffizienten

$$a_K = \int_0^L \psi(x,0) u_K^*(x) e^{-jKx} dx \quad (165)$$

Beim Wellenpaket sind die Wahrscheinlichkeitsamplituden $|\psi(x,0)|^2$ und $|a_K|^2$, dargestellt im Orts- bzw. im Impulsraum, anfänglich zur Zeit $t=0$ über einen schmalen Bereich um x_0 bzw. K_0 , wie Bild 25 zeigt, verteilt. Man kann daher die Elektronenenergie $E_K(K)$ in der Umgebung von K_0 nach K entwickeln und diese Taylor-Entwicklung nach dem in K linearen Glied abbrechen:

$$E_K \approx E_{K_0} + \left. \frac{dE_K}{dK} \right|_{K_0} (K - K_0) \quad (166)$$

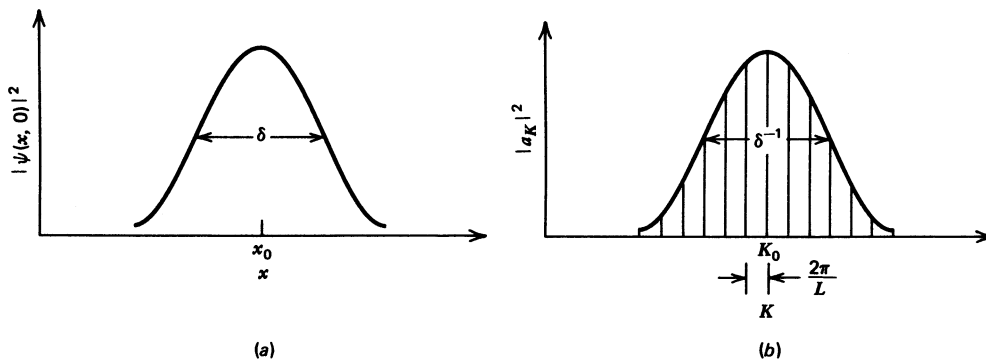


Bild 25a: Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung eines lokalisierten Elektrons über dem Ort

Bild 25b: Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung eines lokalen Elektrons über der Wellenzahl

Setzt man (166) in (164) und summiert über $\Delta K = K - K_0$ statt über K , so ergibt sich die folgende Darstellung eines Wellenpakets

$$\psi(x,t) = \exp \left[j \left(K_0 x - \frac{E_{K_0}}{\hbar} t \right) \right] \sum_{\Delta K} a_{K_0+\Delta K} u_{K_0+\Delta K}(x) e^{j \Delta K \left(x - \frac{1}{\hbar} \frac{dE_K}{dK} t \right)} \quad (167)$$

Für einen Beobachter, der sich mit der Geschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE_K}{dK} \equiv v_g \quad (168)$$

mit der Welle mitbewegt, ändert sich $|\psi(x,t)|^2$ nicht. Das heißt, für einen ruhenden Beobachter bewegt sich das Wellenpaket mit der Geschwindigkeit v_g . v_g heißt **Gruppengeschwindigkeit** und bezeichnet die Geschwindigkeit, mit der sich der Schwerpunkt des Wellenpakets bzw. das durch das Wellenpaket repräsentierte Teilchen bewegt. Setzt man in (163) für v die Gruppengeschwindigkeit v_g gemäß

(168) ein, so erhält man die zeitliche Änderung der Wellenzahl K durch Einwirkung eines elektrischen Feldes F :

$$\frac{dK}{dt} = -\frac{eF}{\hbar} \quad (169)$$

Beachtet man, dass eF die Kraft darstellt, die auf ein Elektron der Ladung e durch das elektrische Feld F ausgeübt wird und eine Kraft durch die Ableitung des Impulses p nach der Zeit t gegeben ist, so kann man offensichtlich dem Wellenpaket, das das sich im Kristall bewegende Elektron darstellt, den Impuls

$$p = \hbar K \quad (170)$$

zuordnen. Aus (168) kann auch die Beschleunigung berechnet werden, die das Wellenpaket durch das elektrische Feld F erfährt:

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{dE_K}{dK} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 E_K}{dK^2} \frac{dK}{dt} = -eF \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E_K}{dK^2} \right) = -\frac{e}{m_n} F \quad (171)$$

(171) stellt eine Newtonsche Bewegungsgleichung dar. Dementsprechend kann

$$m_n = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E_K}{dK^2} \right)^{-1} \quad (172)$$

als Masse gedeutet werden, hier als sog. **effektive Masse** des Elektrons im Kristall. Die effektive Masse des Elektrons im Kristall ist also um so kleiner, je stärker das Band gekrümmt ist, in dem sich das Elektron bewegt. Man beachte, dass sich bei der Bewegung des Elektrons im elektrischen Feld gemäß (169) die Wellenzahl des zugeordneten Wellenpakets dem Betrage nach erhöht. Die effektive Masse des Kristallelektrons ist meist kleiner als die Ruhemasse des freien Elektrons. Die folgende Tabelle liefert den Abstand E_g zwischen Leitungs- und Valenzband sowie das Verhältnis von effektiver Elektronenmasse m_n und Ruhemasse m_e des freien Elektrons für einige bedeutende in der Technik verwandte Halbleitermaterialien:

	Ge	Si	GaAs
$E_g(300K)/(eV)$	0,67	1,12	1,43
m_n/m_e	0,55	1,08	0,068

Wie voranstehend ausgeführt wurde, kann die Wellenfunktion eines lokalisierbaren Elektrons durch Überlagerung von Bloch-Funktionen mit eng benachbarten Wellenzahlwerten K dargestellt werden. Da Bloch-Funktionen zu erlaubten K -Werten keine Dämpfung beinhalten, geht also das Wellenpaket eines Elektrons durch ein starres und perfektes Gitter von Atomen bzw. Ionen ungehindert durch. Ein elektrisches Feld würde also den Elektronenstrom unbegrenzt wachsen lassen. Tatsächlich beobachtet man aber bei einer endlichen Spannung über einem Kristall einen endlichen Strom durch den Kristall. Die begrenzte Leitfähigkeit eines Kristalls wird durch jede Abweichung des Potentials vom Potential des idealen Gitters verursacht. Elektronen werden an Leerstellen, Versetzungen und Fremdatomen im Kristall sowie dadurch, dass die Atome um ihre Gleichgewichtslagen schwingen, gestreut. Ein **Streuprozess** bewirkt einen Übergang eines Elektrons von einem Bloch-Zustand $u_{\mathbf{K}}(\mathbf{r})\exp(j\mathbf{K}\mathbf{r})$ mit Wellenvektor \mathbf{K} in einen anderen Bloch-Zustand $u_{\mathbf{K}'}(\mathbf{r})\exp(j\mathbf{K}'\mathbf{r})$ mit anderem Wellenvektor \mathbf{K}' . Insgesamt entsteht, wie Bild 26 zeigt, durch Stöße, die meistens elastisch erfolgen, eine ungeordnete thermische Bewegung eines Elektrons, wobei das Elektron nahezu keine Energie verliert und in einer betrachteten Richtung im Mittel nicht vorankommt. Wird ein elektrisches Feld F angelegt, so ergibt sich dagegen in Richtung des Feldes netto ein Vorankommen des Elektrons, eine sog. **Drift**. Beträgt die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen, in der das Elektron im Feld driftet, τ_n , so ergibt die Integration von (171) über der Zeit t von 0 bis τ_n , die Geschwindigkeit, die das Elektron durch das elektrische Feld erhält:

$$v_n = -\frac{e\tau_n}{m_n}F \quad (173)$$

Hier wird angenommen, dass nach einem Stoß das Elektron mit einer im Mittel verschwindenden Geschwindigkeitskomponente in Feldrichtung startet. Die durch das Feld bedingte Gruppengeschwindigkeit v_n des das Elektron darstellenden Wellenpakets heißt **Driftgeschwindigkeit**. Das Verhältnis μ_n von Driftgeschwindigkeit und Feldstärke

$$\mu_n = \frac{e\tau_n}{m_n} \quad (174)$$

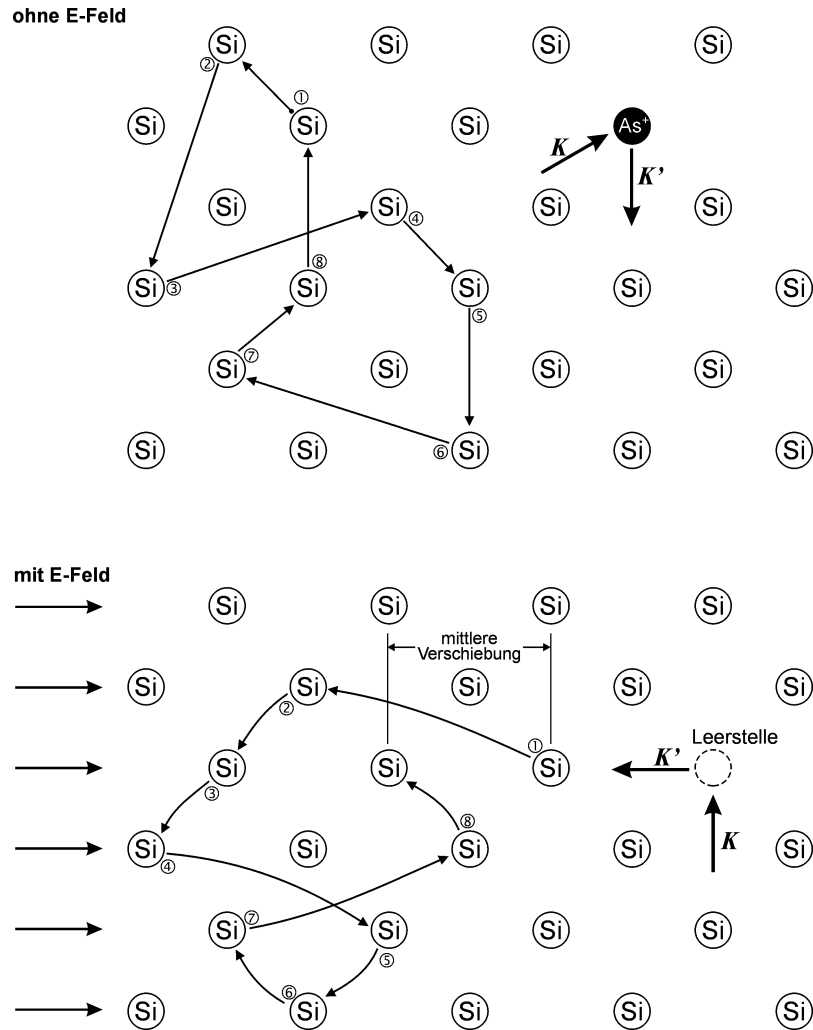


Bild 26: Thermisch ungeordnete Bewegung eines Elektrons und seine Driftbewegung unter Feldeinwirkung in einem nicht perfekten, nicht starren Gitter von Atomen (realen Kristall)

nennt man die **Beweglichkeit** des Elektrons. Die durch n Elektronen pro Volumeneinheit getragene Stromdichte j_n (Strom pro Flächeneinheit senkrecht zum Feld) ist

$$j_n = -env_n = e\mu_n nF = \sigma_n F, \quad (175)$$

wobei

$$\sigma_n = e\mu_n n = \frac{e^2 n \tau_n}{m_n} \quad (176)$$

die durch Elektronen bedingte **elektrische Leitfähigkeit** eines Kristalls bezeichnet. In Halbleitern beträgt die mittlere Zeit τ_n zwischen zwei Stößen bei einer Temperatur

von 300 K größenordnungsmäßig 10^{-13} s, die mittlere frei Weglänge, d.h. der mittlere Weg zwischen zwei Stößen etwa 10^{-8} m.

Auch die Löcher liefern einen Beitrag zur Leitfähigkeit, der ähnlich wie der der Elektronen zu formulieren ist:

$$\sigma_p = e\mu_p p = \frac{e^2 p \tau_p}{m_p}, \quad (177)$$

wobei p die Löcherdichte, m_p die effektive Masse der Löcher im Valenzband, τ_p die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen eines Lochs mit dem Gitter und μ_p die Beweglichkeit der Löcher im betrachteten Valenzband des Kristalls ist. Die gesamte Stromdichte beträgt daher:

$$j = j_n + j_p = (\sigma_n + \sigma_p)F = e(\mu_n n + \mu_p p)F \quad (178)$$

3.3 Harmonischer Oszillator

Es gibt zahlreiche Vorgänge in der Natur, bei denen ein gebundenes Teilchen ähnlich wie eine Masse m , die an einer Feder befestigt ist, schwingt (Bild 27). Diese Vorstellung ist u.a. brauchbar zur Beschreibung der Schwingungen, die die Atome eines Moleküls oder eines Festkörpers gegeneinander ausführen. Die Schwingungsenergien solcher Gebilde sind gequantelt. Auch die Energie eines räumlich begrenzten elektromagnetischen Strahlungsfeldes tritt quantenhaft auf wie die eines harmonischen Oszillators, d.h. einer Schwingung, für die die Rückstellkraft

$$F(x) = -Gx \quad (179)$$

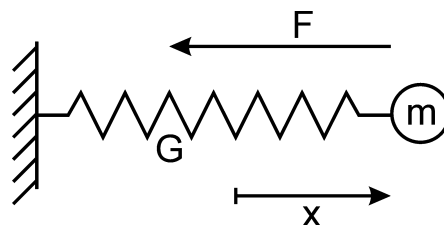


Bild 27: Masse m mit federartiger Bindung – harmonischer Oszillator

proportional der Auslenkung x aus der Gleichgewichtslage ist. Da für konservative Kräfte $F = -dV/dx$ gilt, ergibt die Integration der Hookschen Beziehung (179) über x die potentielle Energie einer solchen Schwingung

$$V(x) = \frac{G}{2} x^2 \quad (180)$$

Durch solch ein parabolisches Potential kann im Prinzip jedes Potential in der Umgebung seines Minimums genähert werden. Daraus resultiert mit der klassischen Newtonschen Bewegungsgleichung $F = m d^2 x / dt^2$ und dem Hookschen Gesetz (179) die klassische Schwingungsgleichung

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega^2 x = 0 \quad \text{mit} \quad \omega = \sqrt{\frac{G}{m}} \quad (181)$$

mit den Lösungen $x = x_0 \cos(\omega t + \varphi)$.

Bei der quantenmechanischen Behandlung ist die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung mit dem Oszillator-Potential $V(x) = \frac{m}{2} \omega^2 x^2$ und also dem Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 \hat{x}^2 \quad \text{mit} \quad \hat{p} = -j\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad (182)$$

zu lösen. Zunächst sollen die Energieeigenwerte E_n bestimmt werden. Dazu betrachten wir die Matrixelemente des Hamiltonoperators \hat{H} , gebildet mit den Eigenfunktionen von \hat{H} :

$$H_{mn} = \frac{1}{2m} \sum_k p_{mk} p_{kn} + \frac{m}{2} \omega^2 \sum_k x_{mk} x_{kn} = E_n \delta_{mn} \quad (183)$$

Hier sind die Regeln der Matrixmultiplikation (Multiplikation der Matrix von \hat{p} bzw. \hat{x} mit der Matrix von \hat{p} bzw. \hat{x}) und der Umstand, dass die Matrix eines Operators in seiner Eigendarstellung diagonal ist, herangezogen worden. Wie zur Übung hergeleitet werden kann, gilt:

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{x}} = \frac{j}{\hbar} [\hat{p}, \hat{H}] \quad \text{und} \quad \frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}} = -\frac{j}{\hbar} [\hat{x}, \hat{H}] \quad (184)$$

Mit \hat{H} gemäß (182) folgt damit

$$m\omega^2 x_{mn} = \frac{j}{\hbar} \sum_k (p_{mk} H_{kn} - H_{mk} p_{kn}) = \frac{j}{\hbar} (p_{mn} E_n - E_m p_{mn}) = \frac{j}{\hbar} (E_n - E_m) p_{mn}$$

$$\frac{1}{m} p_{mn} = -\frac{j}{\hbar} \sum_k (x_{mk} H_{kn} - H_{mk} x_{kn}) = -\frac{j}{\hbar} (x_{mn} E_n - E_m x_{mn}) = -\frac{j}{\hbar} (E_n - E_m) x_{mn}$$

und durch Umordnung das homogene lineare Gleichungssystem für die unbekannten Matricelemente x_{mn} und p_{mn} :

$$m\omega^2 x_{mn} - \frac{j}{\hbar} (E_n - E_m) p_{mn} = 0$$

$$\frac{j}{\hbar} (E_n - E_m) x_{mn} + \frac{1}{m} p_{mn} = 0 \quad (185)$$

Dieses ist nur dann nicht trivial lösbar, wenn die Koeffizientendeterminante verschwindet, und daher gilt

$$(E_n - E_m)^2 = (\hbar\omega)^2 \quad (186)$$

Die Differenz aufeinanderfolgender, der Größe nach geordneter Energieeigenwerte ist also $\hbar\omega$ oder

$$E_n = \hbar\omega(n + s) \text{ mit } n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \text{ und } s = \text{const für alle } n. \quad (187)$$

Setzt man solche Energiewerte in (185) ein, so erhält man für nicht verschwindende Matricelemente x_{mn} und p_{mn} :

$$n - m = \pm 1 \quad (188)$$

Mit (187) und der Verknüpfung von p_{nm} mit x_{mn} gemäß (185) lassen sich die durch (183) dargestellten Diagonalelemente $H_{nn} = E_n$ berechnen, wobei (188) zu berücksichtigen ist:

$$E_n = H_{nn} = \frac{1}{2m} \sum_k p_{nk} p_{kn} + \frac{m}{2} \omega^2 \sum_k x_{nk} x_{kn} = \frac{1}{2m} \frac{m^2}{\hbar^2} \sum_k (E_n - E_k)^2 x_{nk} x_{kn} + \frac{m}{2} \omega^2 \sum_k x_{nk} x_{kn} \Rightarrow$$

$$E_n = \frac{m}{2} \omega^2 \sum_k (n - k)^2 x_{nk} x_{kn} + \frac{m}{2} \omega^2 \sum_k x_{nk} x_{kn} = m\omega^2 \sum_k x_{nk} x_{kn} = m\omega^2 (x_{n,n-1} x_{n-1,n} + x_{n,n+1} x_{n+1,n})$$

Da \hat{x} hermitesch ist und daher $x_{n,n-1} = x_{n-1,n}^*$ und $x_{n,n+1} = x_{n+1,n}^*$, resultiert daraus

$$E_n = \hbar\omega(n + s) = m\omega^2(|x_{n-1,n}|^2 + |x_{n,n+1}|^2) \quad (189)$$

Mit der Abkürzung $\frac{m\omega}{\hbar}|x_{n-1,n}|^2 = f(n)$ stellt sich (189) als Funktionalgleichung dar:

$$n + s = f(n) + f(n+1)$$

Sie hat als Lösung (Beweis durch Lösungsansatz: $f(n) = \sum_k c_k n^k$!)

$$f(n) = \frac{1}{2}(n + s - \frac{1}{2})$$

Damit erhält man

$$x_{n-1,n} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}(n + s - \frac{1}{2})} \quad (190)$$

Der kleinste Energieeigenwert gehört zu $n = 0$. Matrixelemente gebildet mit Energieeigenfunktionen zu $n < 0$ müssen also verschwinden und deshalb auch

$$x_{-1,0} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}(s - \frac{1}{2})} = 0 \Rightarrow s = \frac{1}{2}$$

Damit ergeben sich nun die folgenden Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}) \text{ mit } n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (191)$$

Sie sind zusammen mit dem parabelförmigen Potential $V(x)$ in Bild 28 für verschiedene Schwingungsquantenzahlen n graphisch dargestellt. Man beachte die **äquidistanten Energieabstände**. Wesentlich ist auch der Unterschied zwischen quantenmechanischem und klassischem Oszillator hinsichtlich der Minimalenergie. Der klassische Oszillator hat als kleinste Energie die Energie gleich Null entsprechend dem Punkt $x = 0$ der Potentialkurve (Minimum der potentiellen Energie). Dagegen beträgt beim quantenmechanischen Oszillator die Minimalenergie $\hbar\omega/2$. Diese von Null verschiedene **Nullpunktenergie** wird für $n = 0$ angenommen. Sie hängt eng mit der Unschärferelation zusammen. Der klassische Oszillator mit der Amplitude $x = x_0 \sin(\omega t)$ hat die Gesamtenergie $E = (1/2)m\omega^2 x_0^2$ (Summe aus

kinetischer und potentieller Energie) und zur Zeit $t=0$ die Lage $x(0)=0$ und den Impuls $p(0)=m\omega x_0$. Mit $E=0$ wäre $x_0=0$ und damit auch $p(0)=0$. Mit $x=0$ wäre also auch der Impuls $p(0)=0$ festgelegt. Dies widerspricht der Unschärferelation. $E=\hbar\omega/2$ ist die kleinste mit der Unschärferelation verträgliche Energie. Beim quantenmechanischen Oszillator nimmt das Produkt $\delta x \delta p$ im Grundzustand mit $n=0$ tatsächlich seinen niedrigsten mit der Unschärferelation verträglichen Wert von $\hbar/2$ an, weil, wie unten noch gezeigt wird, die Wellenfunktion $u_0(x)$ des Grundzustandes eine Gauß-Funktion ist.

(191) beschreibt die Energieeigenwerte des linearen harmonischen Oszillators. Bei drei Dimensionen, wie sie z.B. bei den Schwingungen von Atomen im Kristallgitter vorliegen, sind die Schwingungsniveaus durch

$$E_n = \hbar\omega(n + 3/2) \text{ mit } n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

gegeben. Hier tritt als Nullpunktsenergie $3 \cdot \hbar\omega/2$ auf, weil sich die Nullpunktsenergien für die Schwingungen in x_1 -, x_2 - und x_3 -Richtung addieren.

Geht ein Oszillator, z.B. **Molekül**, von einem Schwingungszustand $|n\rangle$ in einen anderen Schwingungszustand $|n'\rangle$ mit $n' < n$ über, so kann die freiwerdende Energie als Strahlung im Infraroten emittiert werden, falls damit ein erlaubter Übergang eines elektrischen Dipols verbunden ist. Erlaubt ist ein mit Dipolstrahlung erfolgreicher Übergang dann, wenn $\Delta n = \pm 1$ gilt. $\hbar\omega$ bekommt dadurch noch eine zusätzliche Bedeutung, nämlich die der **Energie eines Photons**, das **beim Schwingungsübergang emittiert oder absorbiert** wird. Mit (190) und $s=1/2$ erhalten wir nun die folgenden Matrixelemente von \hat{x} und mit (185) auch die von \hat{p} in dem Funktionenraum, in dem die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators eine orthonormierte, vollständige Basis bilden:

$$x_{n-1,n} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} n \quad x_{n,n+1} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (n+1) \quad (192)$$

$$p_{n-1,n} = -j\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} n \quad p_{n,n+1} = -j\sqrt{\frac{m\hbar\omega}{2}} (n+1) \quad (193)$$

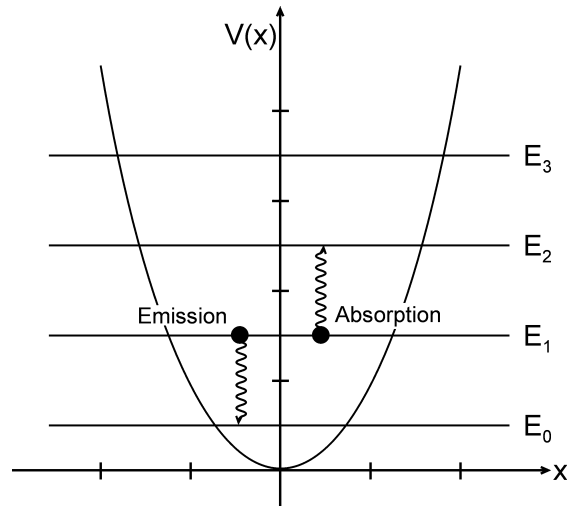


Bild 28: Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators, eingetragen in der Potentialkurve $V(x)$ und Absorption bzw. Emission eines Photons beim Übergang zwischen benachbarten Schwingungszuständen

Als nächstes wollen wir für den harmonischen Oszillator die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators zu den Energieeigenwerten $E_n = \hbar\omega(n+1/2)$ bestimmen. Aus der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung $Hu = Eu$ mit dem Hamilton-Operator H gemäß (182) leitet sich die folgende Differentialgleichung für die Eigenfunktionen $u(x)$ ab:

$$\frac{d^2u}{dx^2} + \left[\frac{2m}{\hbar^2} E - \left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^2 x^2 \right] u = 0 \quad (194)$$

Mit der Substitution

$$u(x) = \psi(\xi) \quad \text{mit} \quad \xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad \text{und der Abkürzung} \quad \gamma = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (195)$$

erhält man die neue Differentialgleichung

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} + (\gamma - \xi^2)\psi(\xi) = 0 \quad (196)$$

Da die Energieeigenwerte $E_n = \hbar\omega(n+1/2)$ sind, ist hier also

$$\gamma = 2n + 1 \quad (197)$$

zu setzen. Für große Auslenkungen, so dass $\xi^2 \gg \gamma$ ist, verhalten sich die Lösungen asymptotisch wie $\exp(-\xi^2/2)$, so dass es Sinn gibt, anzusetzen:

$$\psi_n(\xi) = C_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad (198)$$

wobei $H_n(\xi)$ ein Polynom n-ten Grades ist und C_n eine Normierungskonstante.

$$H_n(\xi) = \sum_{k=0}^n a_k \xi^k \quad (199)$$

Mit dem Lösungsansatz (198), eingesetzt in (196), erhält man eine Differentialgleichung für die Polynome $H_n(\xi)$:

$$\frac{d^2 H_n}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH_n}{d\xi} + 2nH_n = 0 \quad (200)$$

Setzt man (199) in (200) ein, so ergibt sich eine rekursive Bestimmungsgleichung für die Koeffizienten a_k ; man setzt die Summe der Koeffizienten von ξ^k , die sich nach dem Differenzieren gemäß (200) ergibt und zu derselben Potenz von ξ gehört, für jedes k gleich Null. Dabei findet man das folgende Bildungsgesetz für die Polynome $H_n(\xi)$:

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2} \quad (201)$$

Die Polynome, gebildet gemäß (201), heißen **Hermiteische Polynome**. Die Polynome bis zum Grad 5 sind

$$\begin{aligned} H_0(\xi) &= 1 \\ H_1(\xi) &= 2\xi \\ H_2(\xi) &= 4\xi^2 - 2 \\ H_3(\xi) &= 8\xi^3 - 12\xi \\ H_4(\xi) &= 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12 \\ H_5(\xi) &= 32\xi^5 - 160\xi^3 + 120\xi \end{aligned} \quad (202)$$

Die Energieeigenfunktionen des harmonischen Oszillators bilden ein orthonormales Funktionensystem, für das gilt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} u_m^*(x) u_n(x) dx = \delta_{nm}$$

Damit hier für $m = n$ das Skalarprodukt gleich 1 wird, entsprechend einer Normierung der Wellenfunktionen, muss die Normierungskonstante geeignet dimensioniert werden. Resultierend erhält man mit obiger Normierungsvorschrift, dem Ansatz (198)

mit den Hermiteschen Polynomen gemäß (201) bzw. (202) und mit $\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$ die

Energieeigenfunktionen des harmonischen Oszillators:

$$u_n(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{2^n n! \pi^{1/2}}} H_n(\alpha x) e^{-\frac{1}{2} \alpha^2 x^2} \quad \text{mit } \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \quad (203)$$

Sie sind für die drei niedrigsten Energieniveaus des harmonischen Oszillators im Bild 29 eingetragen. In diesem Bild ist auch dargestellt die quantenmechanische Wahrscheinlichkeitsdichte $|u_n(x)|^2$ und die klassische Wahrscheinlichkeitsdichte P_n des klassischen Oszillators, der dieselbe Energie wie der quantenmechanische Oszillator

besitzt. Auf der Abzisse ist nicht x sondern $\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$ aufgetragen, auf der Ordinate

$\alpha^{-1/2} u_n$. Man erkennt, dass für große Quantenzahlen n die quantenmechanische

Wahrscheinlichkeitsdichte $|u_n(x)|^2$ sich der klassischen Wahrscheinlichkeitsdichte

$$P(x) = \frac{d}{dx} \left(\frac{t}{T/2} \right) = \frac{d}{dx} \left(\frac{\arcsin(x/x_0)}{\omega T/2} \right) = \frac{1}{\pi \sqrt{x_0^2 - x^2}} \quad (204)$$

eines klassischen Oszillators mit der Amplitude $x(t) = x_0 \sin(\omega t)$ nähert. Dies wird

offenbar, indem man über die Oszillationen von $|u_n(x)|^2$ gleitend mittelt. Man beachte

auch, dass an den klassischen Grenzen der Schwingung, angedeutet in Bild 29 durch senkrechte Linien, die Wellenfunktionen nicht verschwinden, sondern darüber hinausgehen, dann aber schnell (exponentiell) abklingen.

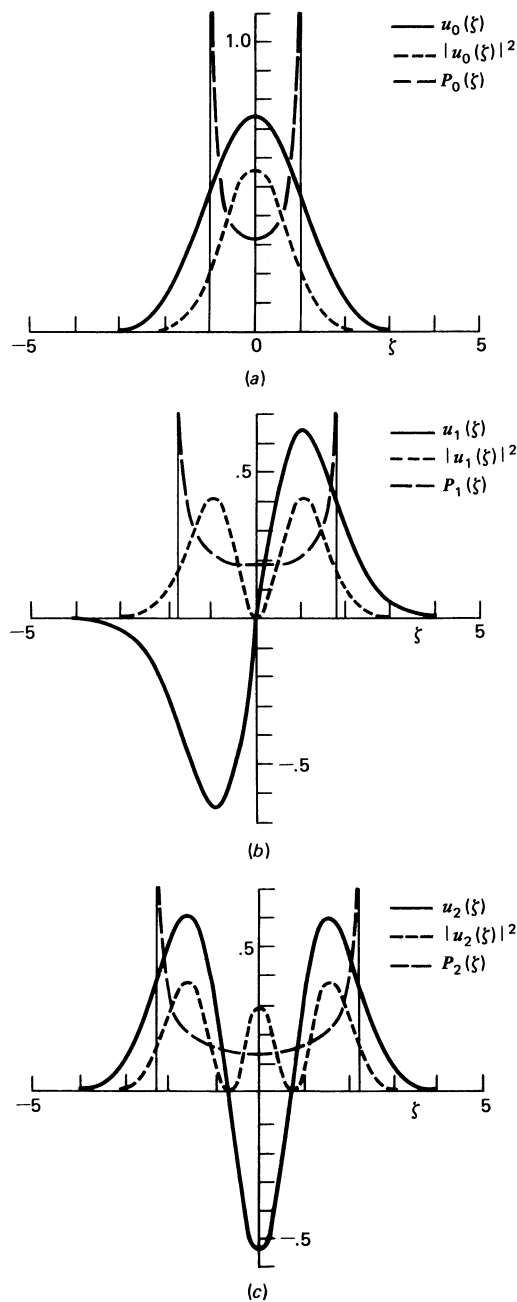


Bild 29: Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen des klassischen und des quantenmechanischen harmonischen Oszillators sowie die Energieeigenfunktionen

3.4 Lineare Kette gekoppelter harmonischer Oszillatoren – Phononen

Wichtige wärmetechnische Eigenschaften eines Festkörpers sind seine Wärmekapazität und Wärmeleitung. Maßgebend tragen hierzu die **Gitterschwingungen** bei, d.h. Schwingungen der Atome, die in einem regelmäßigen

Gitter angeordnet sind, um ihre Gleichgewichtslagen $q \cdot l$ mit $q=0,1,2,\dots,N$. Der Einfachheit halber wird nur ein lineares Gitter identischer Atome zunächst betrachtet, die einen nächsten Abstand l voneinander haben (Bild 30). Durch die Auslenkung x_q des Atoms q aus seiner Gleichgewichtslage $q \cdot l$ ändert sich sein Abstand zu seinen Nachbarn; der Abstand zu seinem linken Nachbarn $q-1$ verringert sich um $ql + x_q - [(q-1)l + x_{q-1}]$, der Abstand zu seinem rechten Nachbarn vergrößert sich um $ql + x_q - [(q+1)l + x_{q+1}]$. Die damit veränderte Wechselwirkung mit den Nachbarn

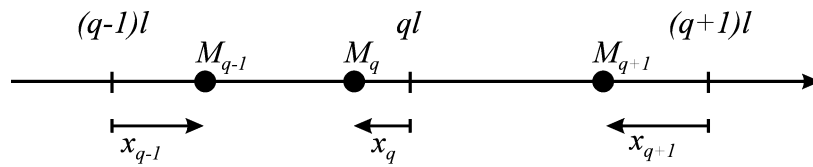


Bild 30: Gleichgewichtspositionen $q \cdot l$ von Atomen im Gitter und Auslenkungen x_q aus den Gleichgewichtslagen

beinhaltet Kräfte, die das Atom q wieder auf seine Gleichgewichtsposition $q \cdot l$ zurücktreiben. Nehmen wir wieder die Rückstellkraft proportional der Auslenkung, aber entgegengesetzt gerichtet der Auslenkung an, so können wir die Rückstellkraft, die auf das Atom q durch seine beiden nächsten Nachbarn wirkt, folgendermaßen ansetzen:

$$\begin{aligned} F_q &= -\alpha \{ql + x_q - [(q-1)l + x_{q-1}]\} - \alpha \{ql + x_q - [(q+1)l + x_{q+1}]\} \\ &= -\alpha(2x_q - x_{q-1} - x_{q+1}) \end{aligned} \quad (205)$$

Hier wurde vorausgesetzt, dass linke und rechte Nachbarn gleichartige Rückstellkräfte ausüben. Da ja mit zunehmendem Abstand der Nachbaratome vom betrachteten Atom q die Wechselwirkung schwächer wird, kann vereinfachend angenommen werden, dass das Atom q nur mit den beiden nächsten Nachbarn $q-1$ und $q+1$ wechselwirkt, so dass (205) die ganze Rückstellkraft auf das Atom q beschreibt. Die potentielle Energie, die durch die Wechselwirkungen aller Atome mit jeweils nur den nächsten Nachbarn entsteht, ist offensichtlich

$$V(\dots, x_{-1}, x_0, x_1, \dots) = \frac{\alpha}{2} \sum_{q=-\infty}^{\infty} (x_q - x_{q+1})^2, \quad (206)$$

denn $-\partial V / \partial x_q = F_q$. Der Hamilton-Operator der Schwingungen aller Atome – hier ist die lineare Kette als unendlich lang und jedes Atom mit der Masse M angenommen – lautet daher

$$H = \sum_q \left[\frac{p_q^2}{2M} + \frac{\alpha}{2} (x_q - x_{q+1})^2 \right] \quad (207)$$

Dies ist der Hamilton-Operator eines Systems von gekoppelten harmonischen Oszillatoren. Durch Einführung der Fouriertransformierten $\xi(K, t) = \sum_{-\infty}^{\infty} x_q(t) e^{-jqKl}$ und

$\pi(K, t) = \sum_{-\infty}^{\infty} p_q(t) e^{-jqKl}$ kann die unendlich lange, diskrete Kette gekoppelter harmonischer Oszillatoren zu einem System fiktiver unabhängiger Oszillatoren reduziert werden. Dies soll aber hier der Übersichtlichkeit wegen nicht durchgeführt werden und stattdessen nur die klassische Newtonsche Bewegungsgleichung mit F_q gemäß (205)

$$M \frac{d^2 x_q}{dt^2} = -\alpha(2x_q - x_{q-1} - x_{q+1}) \quad (208)$$

gelöst werden. Wie man sich durch Einsetzen überzeugt, ist

$$x_q(t) = A e^{j(qKl - \Omega t)} + A^* e^{-j(qKl - \Omega t)} \quad (209)$$

eine reelle Lösung, falls Ω und K verknüpft sind durch

$$-M\Omega^2 = -\alpha(2 - e^{jKl} - e^{-jKl}),$$

also die folgende Dispersionsrelation gilt:

$$\Omega = 2\omega_{\max} \sin\left(\frac{Kl}{2}\right) \text{ mit } \omega_{\max} = \sqrt{\frac{\alpha}{M}} \quad (210)$$

Gemäß (209) schwingen alle Oszillatoren mit derselben Frequenz Ω und Amplitude, aber mit unterschiedlicher, vom Schwingungsort q abhängiger Phase. Eine Schwingung am Ort q_1 , die zur Zeit $t=0$ die Phase $q_1 Kl$ hat, findet man am Ort q_2

mit derselben Phase nach der Zeit $t = \frac{q_2 - q_1}{\Omega / K}$. Offensichtlich pflanzen sich die Schwingungen (Auslenkungen) wie eine Welle mit der **Phasengeschwindigkeit**

$$v = \frac{\Omega}{K} \quad (211)$$

fort. Für gegebenes Ω ist Kl nur bis auf ein ganzzahliges Vielfachfaches von 2π bestimmbar; Kl und $Kl + 2m\pi$ führen zu derselben Bewegung der Oszillatoren und sind nicht unterscheidbar. Man beschränkt sich daher auf die erste Brillouin-Zone

$$-\frac{\pi}{l} < K \leq \frac{\pi}{l}$$

Da nur eine Schwingung mit der Frequenz Ω gemäß (210) ausbreitungsfähig ist, muss Ω , wie man Bild 31 entnimmt, in dem (erlaubten) Frequenzband

$$0 \leq \Omega \leq 2\omega_{\max} \quad (212)$$

liegen. Es gibt also eine untere und eine obere **Grenzfrequenz** für solche Wellen im Festkörper. Die obere Grenzfrequenz liegt für die meisten Substanzen in der Größenordnung von 10^{15} Hz.

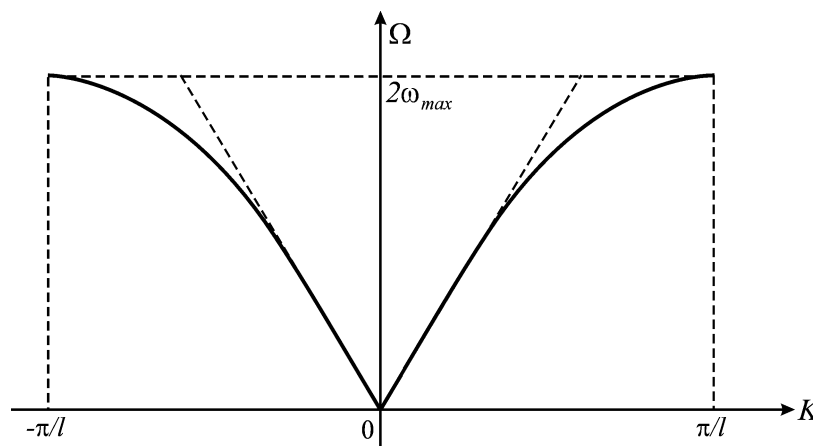


Bild 31: Abhängigkeit der Frequenz Ω normaler Schwingungsmoden von der Wellenzahl K in der ersten Brillouin-Zone

Für $\Omega = 0$ ist $K = 0$ und es schwingen daher alle Oszillatoren in Phase. Für $\Omega = 2\omega_{\max}$ ist $Kl = \pm\pi$ und zwei benachbarte Oszillatoren schwingen dann gegenphasig. Für sehr kleine Werte von K können wir nähern:

$$\Omega \approx \omega_{\max} |Kl| \text{ für } |K| \ll 1/l \quad (213)$$

$\frac{2\pi}{\lambda} = |K| \ll 1/l$ bedeutet, dass die Wellenlänge λ , mit der sich die Schwingung periodisch wiederholt, sehr groß gegen die Gitterperiode l ist. Dann ist gemäß (211) die Phasengeschwindigkeit unabhängig von K :

$$v = \omega_{\max} l \quad (214)$$

Ein Wellenpaket mit einer solchen Geschwindigkeit v schreitet im Kristall voran, ohne verformt zu werden. Da für akustische Wellen $|K| \ll 1/l$ erfüllt ist, stellt v gemäß (214) die **Schallgeschwindigkeit im Kristall** dar.

Besteht wie beim Ionenkristall (z.B. Na^+Cl^-) das Gitter aus zwei Atomarten mit den Massen M_1 und M_2 , die abwechselnd angeordnet sind, so ergibt sich die folgende Dispersionsrelation:

$$\Omega^2 = \beta \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \beta \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4 \sin^2(Kl)}{M_1 M_2}} \quad (215)$$

Wie im Bild 32 dargestellt, gibt es nun zu jedem Wert von K zwei Frequenzen Ω . Die höheren Frequenzen bilden den sog. optischen Zweig des Frequenzspektrums des Gitters, die niedrigeren Frequenzen den sog. akustischen Zweig. Beim akustischen Schwingungstyp schwingen die beiden Ionenarten in Phase; beim optischen Schwingungstyp tritt eine Phasendifferenz von π auf.

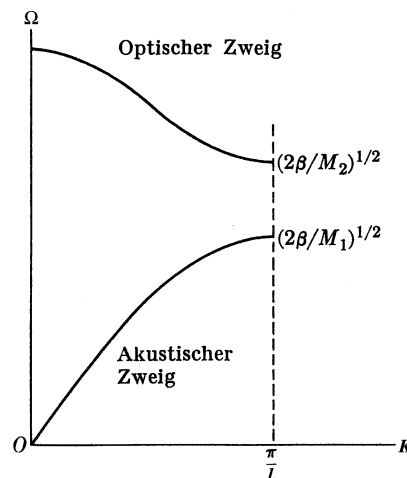


Bild 32: Akustischer und optischer Zweig des Frequenzspektrums von Gitterschwingungen

Überlagert man Gitterwellen mit eng benachbarten Werten der Wellenzahl K , so repräsentiert das daraus resultierende Wellenpaket ein Quant, das **Phonon** genannt wird. Dem Phonon ordnet man einen Impuls $\hbar K$ und eine Energie $\hbar\Omega(K)$ zu, wobei, wie voranstehend gezeigt wurde, eine feste Verknüpfung zwischen Energie und Impuls besteht. Quantenmechanisch ist die Energie eines Systems gekoppelter harmonischer Oszillatoren diskretisiert und, sieht man einmal von der Nullpunkts-Schwingungsenergie des Festkörpers ab, ein Vielfaches von $\hbar\Omega$. Ein Schwingungsmode gegebener Frequenz Ω , der sich im Kristall mit dem Wellenvektor \mathbf{K} ausbreitet, beinhaltet also mehrere Phononen derselben Frequenz. Phononen sind also Bosonen, d.h. nicht unterscheidbare Quanten, wovon es beliebig viele mit derselben Energie geben kann. Als Wellenpaket breitet sich ein Phonon mit der Gruppengeschwindigkeit (Siehe auch (168)!)

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dK} = \frac{d\Omega}{dK} \quad (216)$$

aus. An den Rändern der Brillouin-Zone, wenn also eine Grenzfrequenz erreicht wird, geht diese Ausbreitungsgeschwindigkeit gegen Null. Wie die Elektronenwellen werden die Gitterwellen an Unregelmäßigkeiten des Gitters gestreut. Dies erfolgt bei den Gitterwellen meist inelastisch, d.h. es tritt eine Dämpfung auf, wie man sie bei der Ausbreitung von hochfrequenten Schallwellen im Festkörper beobachtet. Im Phononenbild bedeutet ein Streuprozess die Vernichtung eines Phonons und die Erzeugung eines neuen Phonons mit anderer, in der Regel kleinerer Energie, und mit anderem Impuls. Es besteht also ein wesentlicher Unterschied in der Wellendarstellung eines Phonons und eines Elektrons. Ein Elektron kann nicht erzeugt oder vernichtet werden. Ein Phonon ist ein Quasi-Teilchen und sein Hamilton-Operator kann durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren dargestellt werden.

3.5 Kugelsymmetrische Potentiale

Im folgenden suchen wir Lösungen der Schrödinger-Gleichung, bei denen das Potential $V(\mathbf{r})=V(r)$ nur vom Abstand r des betrachteten Teilchens von einem festen Zentrum abhängt. Trotz dieser eingeschränkten Abhängigkeit des Potentials von den Lagekoordinaten werden wir Wellenfunktionen erwarten, die von drei

Dimensionen abhängen. Ein Beispiel für solch ein Potential ist das Coulomb-Potential, das ein positiver Atomkern am Ort eines den Kern umlaufenden negativen Elektrons erzeugt; u.a. liegt solch ein Potential beim zu behandelnden Wasserstoffatom vor. Zentralsymmetrische Potentiale trifft man auch beim Kugeloszillator und beim Rotator (Molekülrotationen) an. Wegen der Zentralsymmetrie stellt man die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] u_E = E u_E \quad (217)$$

zweckmäßigerweise in Kugelkoordinaten (sphärischen Polarkoordinaten) dar. Mit den Transformationsgleichungen

$$x_1 = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$x_2 = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$x_3 = r \cos \theta$$

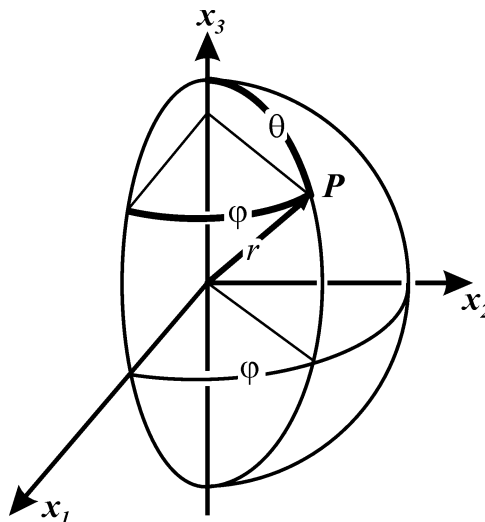


Bild 33: Kartesische und Kugelkoordinaten

wird der Laplace-Operator $\Delta = \nabla^2$, der in kartesischen Koordinaten die Darstellung

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \text{ hat, überführt in}$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \hat{A}(\theta, \varphi), \quad (218)$$

wobei

$$\hat{A} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (219)$$

den Winkelanteil des Laplace-Operators darstellt.

3.5.1 Quantisierung des Bahndrehimpulses und des Spins

\hat{A} ist verknüpft mit dem Drehimpuls der Drehbewegung um das Zentrum

$$\hat{\mathbf{I}} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}} = \begin{vmatrix} \mathbf{e}_1 & \mathbf{e}_2 & \mathbf{e}_3 \\ x_1 & x_2 & x_3 \\ \hat{p}_1 & \hat{p}_2 & \hat{p}_3 \end{vmatrix} \quad (220)$$

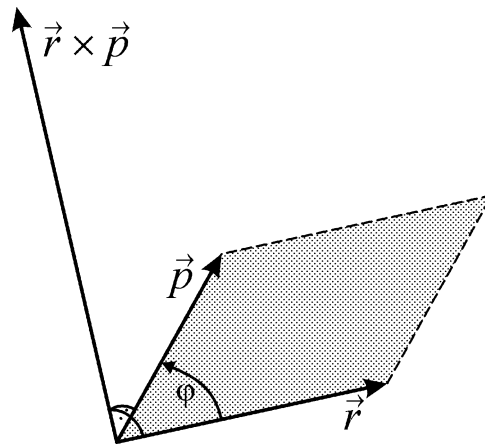


Bild 34: Darstellung des Vektorprodukts $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$

Hier ist \mathbf{e}_i der Einheitsvektor in x_i -Richtung. Indem für \hat{p}_i der Operator $-j\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}$ eingesetzt wird, entsteht der Drehimpulsoperator $\hat{\mathbf{I}}$. Wesentlich für die folgenden Problemlösungen sind die hier nicht hergeleiteten Darstellungen der x_3 -Komponente (z-Komponente) und des Quadrates des Drehimpulsoperators $\hat{\mathbf{I}}$ in Kugelkoordinaten:

$$\hat{l}_3 = -j\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (221)$$

$$\hat{\mathbf{I}}^2 = \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{I}} = -\hbar^2 \hat{A} \quad (222)$$

Damit stellt sich der Hamilton-Operator eines Teilchens in einem kugelsymmetrischen Feld wie folgt dar:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{\mathbf{I}}^2(\theta, \varphi)}{2mr^2} + V(r) \quad (223)$$

Offensichtlich kommutiert \hat{H} mit $\hat{\mathbf{I}}^2$:

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{I}}^2] = 0 \quad (224)$$

Wie sich zeigen lässt, kommutiert auch \hat{l}_3 mit $\hat{\mathbf{I}}^2$:

$$[\hat{l}_3, \hat{\mathbf{I}}^2] = 0 \quad (225)$$

$\hat{\mathbf{I}}^2$, \hat{l}_3 und \hat{H} besitzen also gemeinsame Eigenfunktionen. Lösungen der Eigenwertgleichung von $\hat{\mathbf{I}}^2$, die in keiner Richtung θ, φ singular werden, ergeben sich für die Eigenwerte

$$\mathbf{I}^2 = |\mathbf{l}|^2 = l(l+1)\hbar^2 \text{ mit } l = 0, 1, 2, \dots \quad (226)$$

l heißt **Drehimpulsquantenzahl** und ist ein Maß für die Länge des Drehimpulsvektors. Beachten Sie, dass genau genommen $|\mathbf{l}| \neq l \cdot \hbar$ und dass das Bohrsche Postulat (11) nur für $l \gg 1$ näherungsweise gilt! Zu jedem l gehören $2l+1$ voneinander linear unabhängige, normierte Eigenfunktionen

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{jm\varphi} \quad (227)$$

$$\text{mit } m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l \quad (228)$$

Diese Funktionen heißen **Kugelflächenfunktionen** und erfüllen die Eigenwertgleichung des Betragsquadrates des Drehimpulses

$$\hat{\mathbf{I}}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1)\hbar^2 Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (229)$$

wie auch die Eigenwertgleichung

$$\frac{\hat{\mathbf{I}}^2}{2\Theta} Y_l^m(\theta, \varphi) = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\Theta} Y_l^m(\theta, \varphi) \text{ mit } \Theta = mr^2 \quad (230)$$

$\frac{\hat{\mathbf{I}}^2}{2\Theta}$ ist der Teil des Hamilton-Operators (223), der die Rotationsbewegung einer Masse m mit festem Abstand r von einem Zentrum beschreibt; Θ ist das zugehörige Trägheitsmoment der Rotation. Gemäß (231) sind die Energieeigenwerte der Rotation, die sog. **Rotationsenergien**

$$E_{rot} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\Theta} = hcBl(l+1) \text{ mit } B = \frac{\hbar}{4\pi c\Theta} \quad (231)$$

B heißt Rotationskonstante. Benachbarte Rotationsniveaus haben einen energetischen Abstand

$$E_{rot}(l) - E_{rot}(l-1) = 2hcBl \quad (232)$$

Zweiatomige Moleküle führen Rotationen um Drehachsen senkrecht und parallel zu der Verbindungslinie der Atome A und B durch. Ihre Rotationsenergien sind gemäß (231) gequantelt. Erniedrigt sich die Rotationsenergie beim Übergang von $l \rightarrow l-1$, so kann die freigesetzte Energie $h\nu$ in Form von linienhafter IR-Strahlung der Frequenz

$$\nu_{l \rightarrow l-1} = 2cBl \quad (233)$$

emittiert werden. Für das Trägheitsmoment Θ der Drehbewegung um eine Achse senkrecht zur Verbindungslinie ist beim zweiatomigen Molekül das Produkt aus reduzierter Masse und dem Quadrat des Abstands R der beiden Atome einzusetzen:

$$\Theta = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} R^2 \quad (234)$$

Die Eigenfunktion (227) der Drehbewegung, die Kugelflächenfunktion, wird aus der sog. zugeordneten Kugelfunktion

$$P_l^m(\zeta) = (1-\zeta^2)^{m/2} \frac{d^m P_l(\zeta)}{d\zeta^m} \quad (235)$$

erzeugt, wobei $\zeta = \cos\theta$ zu setzen ist und $P_l(\zeta)$ das **Legendresche Polynom** darstellt. Die Legendreschen Polynome sind durch die Differentialgleichung

$$(1-\zeta^2) \frac{d^2 P_l}{d\zeta^2} - 2\zeta \frac{dP_l}{d\zeta} + l(l+1)P_l = 0 \quad (236)$$

und die Randbedingungen

$$\begin{aligned} P_l(+1) &= 1 \\ P_l(-1) &= (-1)^l \end{aligned} \quad (237)$$

definiert. Sie sind entweder gerade oder ungerade Funktionen von ζ ; dementsprechend hat $Y_l^m(\theta, \varphi)$ gerade (ungerade) Parität, wenn l eine gerade (ungerade) Zahl ist. Die ersten vier Polynome lauten:

$$\begin{aligned}
P_0 &= 1 \\
P_1 &= \zeta \\
P_2 &= \frac{3}{2}\zeta^2 - \frac{1}{2} \\
P_3 &= \frac{5}{2}\zeta^3 - \frac{3}{2}\zeta
\end{aligned} \tag{238}$$

In Bild (35) sind die Abhängigkeiten der Betragsquadrate $|Y_l^m(\theta, \varphi)|^2$ der Kugelflächenfunktionen vom Winkel θ für Werte von $l=0,1$ in Polardiagrammen dargestellt. Die Verteilungen sind kreissymmetrisch um die x_3 - bzw. x_1 -Achse. Zustände mit $l=0,1,2,3,\dots$ werden mit den Buchstaben s bzw. p bzw. d bzw. f bzw. bezeichnet.

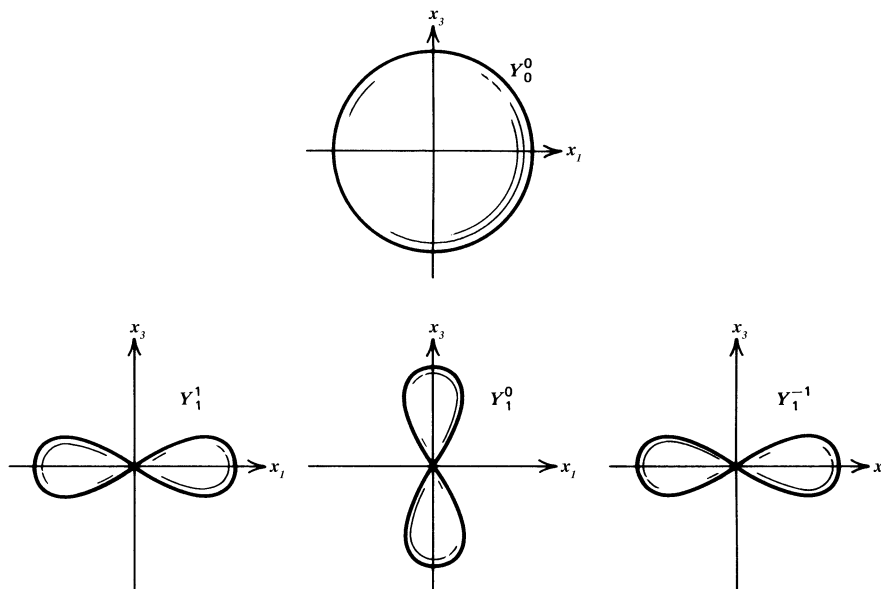


Bild 35: Kugelflächenfunktionen für niedrige Werte von l

Die in (227) als freier Parameter enthaltene Quantenzahl m , die für gegebenes l $2l+1$ Werte annehmen kann, ist ein Eigenwert von \hat{l}_3/\hbar , der x_3 -Komponente von $\hat{\mathbf{l}}/\hbar$, denn

$$\hat{l}_3 u = -j\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} u(\varphi) = l_3 u(\varphi) \tag{239}$$

hat als Lösung

$$u(\varphi) = e^{j(l_3/\hbar)\varphi} \tag{240}$$

Hier sollte der Eindeutigkeit wegen gelten:

$$u(\varphi + 2\pi) = u(\varphi) \quad (241)$$

Daraus folgt:

$$l_3 = m\hbar \text{ mit } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (242)$$

$$u_m(\varphi) = e^{jm\varphi} \quad (243)$$

ist also eine Eigenfunktion von \hat{l}_3 zum Eigenwert $m\hbar$ und, vergleicht man mit (227), so ist $Y_l^m(\theta, \varphi)$ auch eine Eigenfunktion von \hat{l}_3 :

$$\hat{l}_3 Y_l^m(\theta, \varphi) = m\hbar Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (244)$$

Die Beschränkung von m auf Werte, so dass $|m| \leq l$, kann man sich an der folgenden graphischen Darstellung des Drehimpulserwartungswerts im Eigenzustand $Y_l^m(\theta, \varphi)$ veranschaulichen (Bild 36). Der Erwartungswert des Drehimpulsvektors $\langle \hat{\mathbf{l}} \rangle$ hat gemäß (226) die Länge $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ und der Erwartungswert $\langle \hat{l}_3 \rangle$ der Projektion dieses Vektors auf die x_3 -Richtung (z-Richtung) hat gemäß (242) den Wert $m\hbar$. Der maximal bzw. minimal für gegebenes l mögliche Wert von m ist also l bzw. $-l$. Da in den Eigenzuständen $|l, m\rangle$, wie man zeigen kann, gilt

$$\begin{aligned} \langle \hat{l}_1 \rangle &= 0 \\ \langle \hat{l}_2 \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (245)$$

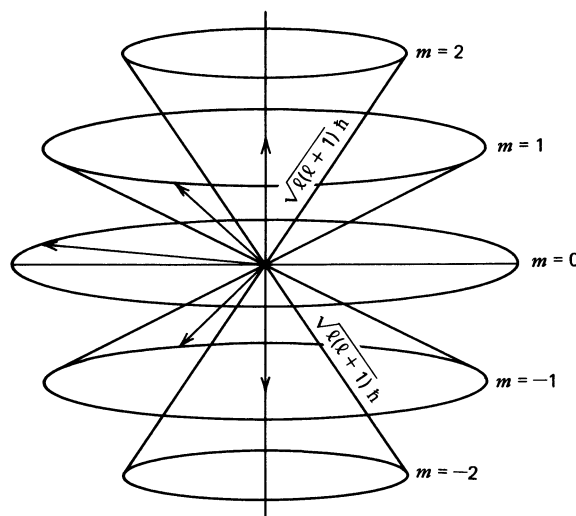


Bild 36: Graphische Darstellung des Drehimpulses im Eigenzustand mit $l = 2$

kann man sich vorstellen, dass der Drehimpulsvektor auf dem Mantel eines so geöffneten Kegels rotiert, dass die Projektion auf die Kegelachse $m\hbar$ beträgt und die Projektion auf die x_1, x_2 -Ebene im Mittel verschwindet. Unterschiedliche Orientierungen des Drehimpulses im Raum beinhalten keine unterschiedlichen Rotationsenergien (Entartung!). Dies ändert sich, wenn ein umlaufendes Elektron mit dem Drehimpulsvektor senkrecht zur Bahnebene des Elektrons in ein Magnetfeld gebracht wird. Das Elektron erhält dann eine zusätzliche magnetische Energie und der Drehimpulsvektor präzediert dann um das Magnetfeld, so dass die Projektion auf den Magnetfeldvektor $m\hbar$ beträgt. m heißt daher **magnetische Quantenzahl**.

Es gibt einige Erscheinungen, die darauf hinweisen, dass Quanten, insbesondere Elektronen, nicht nur, soweit sie um ein Zentrum umlaufen, einen Bahndrehimpuls haben, sondern auch einen Eigendrehimpuls, den sog. Spin. Man beobachtet beim Stern-Gerlach-Experiment eine Aufspaltung eines Strahls von Wasserstoffatomen, die sich im s-Zustand ($l=0$) befinden, im inhomogenen Magnetfeld in zwei diskrete Strahlen. Ferner emittiert das wasserstoffähnliche Natrium zwei gelbe Spektrallinien bei 589,0 nm und 589,6 nm beim Übergang von einem 2p-Zustand ($n=2, l=1$) in den 1s-Grundzustand ($n=1, l=0$). Letzteres wird durch die sog. Spin-Bahnkopplung erklärt. Das magnetische Moment μ_s , das das negativ geladene Elektron aufgrund seines Spins (Eigendrehung) hat, beinhaltet im Magnetfeld \mathbf{H}_{nl} , das das Elektron durch seinen Bahnumlauf („Kreisstrom“) erzeugt, je nach Orientierung beider zueinander verschiedene magnetische Energien $\mu_s \cdot \mathbf{H}_{\text{nl}}$. Das 2p-Niveau des Natriums spaltet so in zwei Niveaus auf (Dublett). Der Elektronenspin hat offensichtlich im Magnetfeld zwei Einstellungsmöglichkeiten, den Spin parallel oder antiparallel dem Magnetfeld. Die Spinkomponente s_3 in Richtung des Magnetfelds, hier angenommen in x_3 -Richtung, hat, wie man experimentell fand, die beiden Werte $+\hbar/2$ und $-\hbar/2$:

$$s_3 = m_s \hbar \text{ mit } m_s = \pm 1/2 \quad (246)$$

Benutzt man für den Spin dieselben Regeln wie die für den Bahndrehimpuls, u. a. $-s \leq m_s \leq s$, wobei s die Quantenzahl zum Betragsquadrat des Spins ist, so folgt:

$$s^2 = |\mathbf{s}|^2 = s(s+1)\hbar^2 \text{ mit } s = 1/2 \quad (247)$$

Die Eigenfunktion des Hamilton-Operators ist nun zusätzlich von s_3 abhängig:

$$\psi = \psi(r, \theta, \varphi, s_3) \quad (248)$$

Separiert man in (248) die Abhängigkeit vom Spin als Faktor, so erhält man eine zweiwertige Spinfunktion. Dementsprechend kann man im Hilbert-Raum die folgenden zwei Eigenvektoren des Spin-Operators \hat{s}_3 ansetzen:

$$|m_s = 1/2\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ und } |m_s = -1/2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (249)$$

Mit diesen Eigenvektoren als Basisvektoren stellt sich der Spin-Operators \hat{s}_3 als Diagonalmatrix mit $\pm \hbar/2$ als Diagonalelementen dar:

$$\hat{s}_3 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (250)$$

Wendet man auf die Komponenten des Spinoperators $\hat{\mathbf{s}} = (\hat{s}_1, \hat{s}_2, \hat{s}_3)$ die Vertauschungsrelationen für die Bahndrehimpulsoperatoren \hat{l}_i (Ersetze \hat{l}_i durch \hat{s}_i !)

$$[\hat{l}_1, \hat{l}_2] = j\hbar\hat{l}_3 \text{ und } [\hat{l}_2, \hat{l}_3] = j\hbar\hat{l}_1 \text{ und } [\hat{l}_3, \hat{l}_1] = j\hbar\hat{l}_2$$

an, so ergeben sich die folgenden Matrixdarstellungen für die beiden anderen Spinkomponenten:

$$\hat{s}_1 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ und } \hat{s}_2 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -j \\ j & 0 \end{pmatrix} \quad (251)$$

Die voranstehenden Matrizen werden Pauli-Spinmatrizen genannt. Es ist hier noch ergänzend anzumerken, dass man sich das Elektron nicht als eine Kugel mit gleichförmiger Verteilung seiner Ladung auf der Kugel vorstellen darf. Klassisch betrachtet hätte solch ein Gebilde keinen resultierenden Eigendrehimpuls und kein Spinmoment.

Bahndrehimpuls \mathbf{l} und Spin \mathbf{s} addieren sich vektoriell zum Gesamtdrehimpuls \mathbf{j} :

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s} \quad (252)$$

Die durch

$$\mathbf{j}^2 = |\mathbf{j}|^2 = j(j+1)\hbar^2 \quad (253)$$

bestimmte Gesamtdrehimpulsquantenzahl j nimmt die folgenden mit der Quantisierung der Drehimpulse verträglichen Werte an:

$$j = |l - s|, |l - s + 1|, \dots, |l + s - 1|, |l + s| \quad (254)$$

Bei mehreren Valenzelektronen sind zunächst die Bahndrehimpulse \mathbf{I}_i vektoriell zu addieren, dann die Spins \mathbf{s}_i und schließlich sind gemäß obigen Regeln Gesamtbahndrehimpuls $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{I}_i$ und Gesamtspin $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$ zu $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ zusammenzufassen (im Fall der sog. LS-Kopplung). \mathbf{L} , \mathbf{S} und \mathbf{J} sind analog (226), (247) bzw. (253) mit den Quantenzahlen L bzw. S bzw. J diskretisiert. Jeder Zustand eines Systems von Valenzelektronen, die zu einem gewissen Atom gehören, wird hinsichtlich seiner Drehimpulse durch den folgenden **Term** gekennzeichnet:

$$^{2S+1}L_J, \quad (255)$$

wobei für L die Buchstaben S, P, D, F,... entsprechend $L=0,1,2,3,\dots$, für J die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses und für S die Quantenzahl des Gesamtspins eingesetzt werden. $2S+1$ gibt die sog. Multiplizität an, d.h. die Zahl möglicher Orientierungen von \mathbf{S} gegen \mathbf{L} und damit die Zahl der energetischen Aufspaltungen eines Zustands mit gegebenem L . S-Zustände ($L=0$) sind immer einfach, d.h. nicht energetisch aufgespalten, ebenso wie die sog. Singulett-Zustände mit $S=0$, weil das Bahnmagnetfeld bzw. der Gesamtspin und damit das Gesamtspinmoment verschwindet. Letzteres ($S=0$) kann bei 2 Valenzelektronen durch antiparallele Ausrichtung der beiden Spins erreicht werden.

3.5.2 Wasserstoffähnliche Atome und Mehrelektronensysteme

Die voranstehenden Ergebnisse zum Drehimpuls setzen nicht unmittelbar ein kugelsymmetrisches Potential voraus. Im folgenden wird ein spezielles kugelsymmetrisches Potential angesetzt, nämlich das Coulomb-Potential

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (256)$$

das ein Valenzelektron eines wasserstoffähnlichen Atoms im Coulomb-Feld eines Rumpfatoms mit der positiven Kernladung Ze im Abstand r besitzt. Das Wasserstoffatom besteht aus einem Proton als Kern und einem umlaufenden Elektron; $Z=1$. Wasserstoffähnliche Atome sind die Alkaliatome und Atome, die nach Ionisierung nur noch ein Valenzelektron haben; z.B. einfach ionisierte Erdalkaliatome. Da die restliche Elektronenhülle zum Teil das Coulomb-Feld des Kerns schirmt, ist bei wasserstoffähnlichen Atomen für Z die effektive Kernladungszahl einzusetzen.

Aufgrund der endlichen Kernmasse bewegt sich das Elektron nicht um einen starren Kern, sondern beide Teilchen bewegen sich um den gemeinsamen Massenschwerpunkt. Dies wird durch Einführung der reduzierten Masse

$$m_r = \frac{m_e m_K}{m_e + m_K} \quad (257)$$

anstelle der Elektronenmasse m_e berücksichtigt. m_K ist hier die Kernmasse.

Die Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator (223) des kugelsymmetrischen Feldes und dem Coulomb-Potential (256) lautet somit

$$-\frac{\hbar^2}{2m_r} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \left(\frac{\hat{\mathbf{I}}^2(\theta, \varphi)}{2m_r r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E \right) u = 0 \quad (258)$$

Da die Winkelabhängigkeit des Hamilton-Operators nur im Operator $\hat{\mathbf{I}}^2$ des Quadrats des Drehimpulses enthalten ist, wird zur Lösung der Gleichung (258) ein Separationsansatz

$$u(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (259)$$

mit der Kugelflächenfunktion $Y_l^m(\theta, \varphi)$, die ja Eigenfunktion von $\hat{\mathbf{I}}^2$ ist, als Faktor gewählt. Unter Berücksichtigung der Eigenwertgleichung (229) erhält man dann eine Differentialgleichung für den Radialteil der gesuchten Wellenfunktion $u(r, \theta, \varphi)$:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(\frac{2m_r E}{\hbar^2} + \frac{Ze^2 m_r}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R(r) = 0 \quad (260)$$

Mit den Substitutionen

$$\begin{aligned} \alpha^2 &= -\frac{8m_r E}{\hbar^2} \\ \gamma &= \frac{Ze^2 m_r}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 \alpha} \\ \rho &= \alpha r \\ R(r) &= P(\rho) \end{aligned} \quad (261)$$

wobei hier Zustände eines gebundenen Elektrons mit $E < 0$ angenommen werden, erhält man

$$\frac{d^2 P}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dP}{d\rho} + \left(\frac{\gamma}{\rho} - \frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) P(\rho) = 0 \quad (262)$$

Für $\rho \rightarrow \infty$ geht (262) über in die Gleichung $\frac{d^2 P}{d\rho^2} - \frac{1}{4}P = 0$. Die Lösungen der letzteren Gleichung sind $P(\rho) = e^{\rho/2}$ und $P(\rho) = e^{-\rho/2}$. Sie geben das asymptotische Verhalten der Lösungen von (257) wieder. Da $P(\rho) = e^{\rho/2} \rightarrow \infty$ für $\rho \rightarrow \infty$, ist nur die Lösung $P(\rho) = e^{-\rho/2}$ sinnvoll. Zur Lösung von (262) setzen wir daher an:

$$P(\rho) = \rho^s L(\rho) e^{-\rho/2}, \quad (263)$$

wobei $L(\rho)$ ein Polynom ist.

$$L(\rho) = \sum_{k=0}^p a_k \rho^k \quad (264)$$

Wird (263) in die Differentialgleichung (262) eingesetzt, so ergibt sich die folgende Gleichung

$$\rho^2 \frac{d^2 L}{d\rho^2} + \rho[2(s+1) - \rho] \frac{dL}{d\rho} + [\rho(\gamma - s - 1) + s(s+1) - l(l+1)]L = 0$$

Diese Gleichung sollte auch für $\rho=0$ nicht verschwindende Lösungen L liefern. Also muss $s(s+1) - l(l+1) = 0$ oder $s=l$ oder $s=-(l+1)$ sein. Da $s=-(l+1)$ gemäß (263) zu einer Lösung $P(\rho)$ führt, die für $\rho \rightarrow 0$ divergiert, ist $s=l$ zu verwenden. Dies ergibt die neue Differentialgleichung für das Polynom $L(\rho)$:

$$\rho \frac{d^2 L}{d\rho^2} + [2(l+1) - \rho] \frac{dL}{d\rho} + (\gamma - l - 1)L = 0 \quad (265)$$

Bringt man den Polynomansatz (264) in die Gleichung (265) ein und setzt für jedes k die sich ergebenden Koeffizienten von ρ^k , die zu demselben k gehören, gleich Null, wird die folgende Rekursionsformel zur Bestimmung der a_k gewonnen:

$$a_{k+1} = \frac{k+l+1-\gamma}{(k+1)(k+2l+2)} a_k \quad (266)$$

Für $k \rightarrow \infty$ gilt $a_{k+1} \rightarrow \frac{a_k}{k}$. Solch ein Verhalten zeigt auch $e^\rho = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\rho^k}{k!}$. Würde man also die Summe (264) nicht bei einem gewissen Wert von p begrenzen, würde $L(\rho)$ für $\rho \rightarrow \infty$ divergieren. Man wählt daher die höchste Potenz p von ρ in (264) so, dass

$$p+l+1 = \gamma \equiv n, \quad (267)$$

γ muss also eine positive ganze Zahl n sein, für die wegen $p > 0$ gilt:

$$n \geq l + 1 \quad (268)$$

In (265) ist daher auch für γ die positive ganze Zahl n einzusetzen. Mathematiker definieren das zugeordnete Laguerresche Polynom $L_t^q(\rho)$ durch die Differentialgleichung

$$\rho \frac{d^2 L_t^q}{d\rho^2} + (q+1-\rho) \frac{dL_t^q}{d\rho} + (t-q)L_t^q = 0 \quad (269)$$

Vergleicht man die Koeffizienten von (265) mit denen von (269), so erhält man unter Berücksichtigung, dass $\gamma = n$, $q = 2l+1$ und $t = n+l$. Der Lösungsansatz (263) stellt sich mit $s = l$ und $L(\rho) = L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ folgendermaßen dar:

$$P_{nl}(\rho) = \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) e^{-\rho/2} \quad (270)$$

Das zugeordnete Laguerresche Polynom $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ hat gemäß (267) den Grad

$$p = n + l - (2l + 1) = n - l - 1 \quad (271)$$

(261) kann mit $\gamma = n$ hinsichtlich der Energieeigenwerte ausgewertet werden:

$$n = \frac{Ze^2 m_r}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 \sqrt{-\frac{8m_r E}{\hbar^2}}} \Rightarrow E_n = -\frac{Z^2 e^4 m_r}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0'} \frac{1}{n^2} \quad (272)$$

Dieses Ergebnis hatte bereits schon Bohr mit der Annahme erhalten, dass der Drehimpuls ein Vielfaches von \hbar ist. $a_0' = a_0(1 + m_e/m_K)$ ist der mit der Beziehung (12) gegebene Bohrsche Radius, korrigiert hinsichtlich der reduzierten Masse. Bild (7) zeigte bereits das Energieniveauschema des Wasserstoffs. Gemäß (272) geht für $n \rightarrow \infty$ $E_n \rightarrow 0$. $E_n = 0$ bildet die sog. **Ionisierungsgrenze**, ab der das Elektron nicht mehr an den Kern gebunden, sondern frei ist, das Atom also nur noch aus dem positiven Kern bzw. Rumpf besteht und ein positives Ion darstellt. Die Energien E_n sind für endliche Werte von n negativ und stellen **Bindungsenergien** dar, d.h. Energien, die aufgebracht werden müssen, um das Elektron für gegebenes n abzutrennen. Man beachte, dass sich bei dem vorgegebenen kugelsymmetrischen Coulomb-Potential die Energieeigenwerte für verschiedene Drehimpulsquantenzahlen l bei gegebener Quantenzahl n , hier **Hauptquantenzahl** genannt, nicht unterscheiden. Diese **Entartung** wird u.U. dadurch aufgehoben, dass das elektrische Feld durch die Elektronen, die in verschiedenen Schalen zwischen Valenzelektron und Kern angeordnet sind, verändert (durch Polarisation geschwächt)

wird. Da gemäß (268) für gegebene Hauptquantenzahl n die Drehimpulsquantenzahlen $l=0,1,2,\dots,n-1$ möglich sind und für jedes l die Magnetquantenzahl die Werte $m=-l,-l+1,\dots,-1,0,1,\dots,l-1,l$, also $2l+1$ Werte annehmen kann, existieren für jedes n unter Berücksichtigung von 2 Spinstellungen

$$2 \cdot \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2 \cdot n^2 \quad (273)$$

Zustände $|n,l,m,s\rangle$. Bei Wasserstoff haben diese Zustände dieselbe Energie (Entartung!). Da die radiale Verteilung der Wellenfunktion und damit der „Abstand“

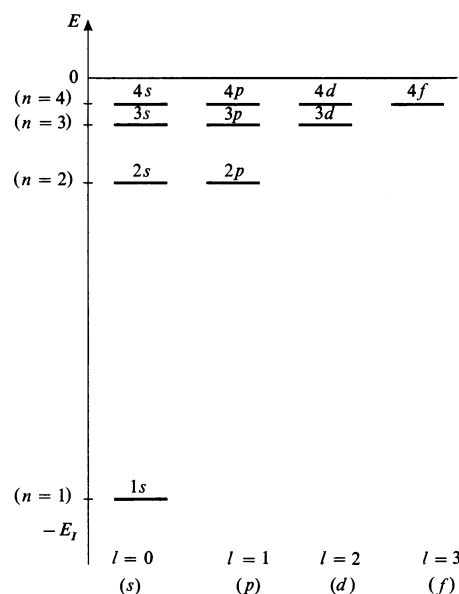


Bild 37: Termschema des Wasserstoffatoms. $E_I = -E_1$ Ionisierungsenergie (E_0 des Bildes 7!)

des Elektrons vom Kern maßgebend durch die Hauptquantenzahl bestimmt sind, unterscheidet man je nach Wert von n unterschiedliche Aufenthaltsbereiche. Man bezeichnet den Aufenthaltsbereich der Elektronen mit $n=1$ als **K-Schale**, den mit $n=2$ als L-Schale, den mit $n=3$ als M-Schale usw. Die Drehimpulsquantenzahl l bestimmt dagegen mehr die Bahnform (Kreis, Ellipsen mit unterschiedlichen Achsenverhältnissen), während die Magnetquantenzahl m die Orientierung der Elektronenbahn im Raum festlegt. Bild (37) zeigt noch einmal das Wasserstoff-Energieschema, diesmal mit den Drehimpulsen und den Energien bezogen auf die Ionisierungsgrenze. Da die Elektronen Fermionen sind, für die das Paulische Ausschlussprinzip gilt, darf sich in einem Zustand $|n,l,m\rangle$ nicht mehr als ein

Elektron befinden. Die K-Schale enthält also gemäß (273) höchstens 2 Elektronen, die L-Schale höchstens 8 Elektronen, die M-Schale höchstens 18 Elektronen usw. Dieses Ergebnis entspricht genau dem **Aufbau des Periodensystems**, in dem mit fortschreitender Kernladungszahl nach und nach von innen nach außen die Elektronenschalen der Elemente aufgefüllt werden.

Mit (272) und (12) ergibt sich aus (261)

$$\alpha = \frac{2Z}{na_0}, \quad (274)$$

Damit kann nun der Radialteil der Wellenfunktion endgültig dargestellt werden:

$$R_{nl}(r) = C_{nl} \left(\frac{2Z}{na_0}, r \right)^l e^{-(Z/(na_0))r} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Z}{na_0}, r \right) \quad (275)$$

Bild (38) präsentiert einige radiale Wellenfunktionen $R_{nl}(r)$ niedriger Ordnung. Die vollständige Wasserstoff-Wellenfunktion setzt sich gemäß (259) aus dem Radialteil und dem winkelabhängigen Teil zusammen. Sie lautet unter Einbeziehung eines Normierungsfaktors

$$u_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \left(\frac{2Z}{na_0}, r \right)^l e^{-(Z/(na_0))r} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Z}{na_0}, r \right) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

(276) Die Tabelle 1 listet die normierten Wasserstoff-Wellenfunktionen niederer Ordnung auf. Basierend auf den zuvor angestellten Betrachtungen über den Schalenbau der Elektronenhülle eines Atoms, über die vektorielle Addition von Drehimpulsen und die Multiplettaufspaltung von Energieniveaus durch Spin-Bahnwechselwirkung kann mit den um die Hauptquantenzahl n erweiterten Termbezeichnungen gemäß (255)

$$n^{2S+1}L_J \quad (277)$$

ein strukturiertes, geordnetes Energieniveauschema eines Atoms mit mehreren Valenzelektronen präsentiert werden. Bild (39) zeigt ein solches für das Quecksilberatom mit 2 Valenzelektronen. Der Gesamtspin kann für 2 Elektronen die Werte $S=0$ oder $S=1$ annehmen. Dementsprechend (Multiplizität= $2S+1$!) gibt es ein Singulettssystem mit einfachen Energieniveaus und ein Triplettssystem mit dreifach aufgespaltenen Energieniveaus. Innerhalb eines Singulett- bzw. Triplettsystems

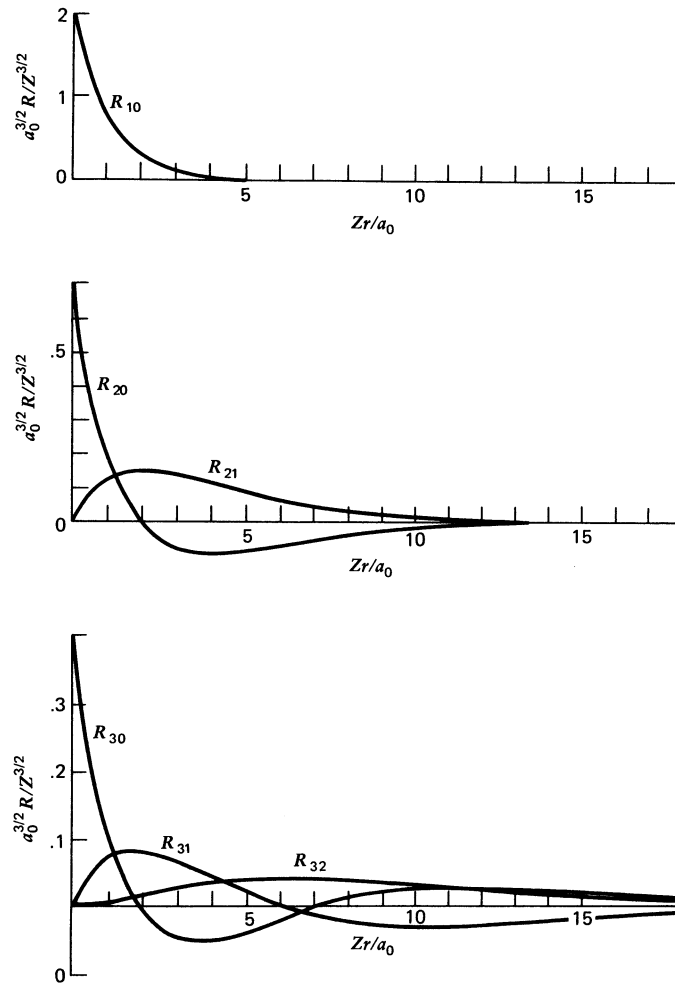


Bild 38: Radiale Wellenfunktionen $R_{nl}(r)$ für $n = 1, 2, 3$ und $l = 0, 1, 2$

werden die Terme in Form von Energieleitern nach dem Gesamtdrehimpuls L aufsteigend sortiert. Eine Energieleiter entsteht durch Ordnen der Energien nach der Hauptquantenzahl n . Terme höherer Hauptquantenzahl entsprechen größerem Abstand der Elektronen vom Kern bzw. geringerer Bindungsenergie und liegen daher in solch einem Schema höher als Terme mit niedriger Hauptquantenzahl. Da nunmehr Anregungsenergien dargestellt sind, liegt der 6^1S_0 -Grundzustand bei der Energie $E=0$. Wegen der Beziehung (268) beginnt eine Leiter (mit gegebenem L) um so höher, je größer L ist. Zusätzlich sind die wichtigsten Übergänge, die zur Aussendung oder auch Absorption von Dipolstrahlung führen, eingezeichnet. Technisch von großer Bedeutung ist der Übergang $6^3P_1 \rightarrow 6^1S_0$, der zur Emission von

$$\begin{aligned}
s: \quad u_{100} &= \pi^{-1/2} \left(\frac{Z}{a'_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a'_0} \\
s: \quad u_{200} &= (32\pi)^{-1/2} \left(\frac{Z}{a'_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a'_0} \right) e^{-Zr/2a'_0} \\
p: \quad u_{210} &= (32\pi)^{-1/2} \left(\frac{Z}{a'_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a'_0} e^{-Zr/2a'_0} \cos \theta \\
p: \quad u_{21\pm 1} &= (64\pi)^{-1/2} \left(\frac{Z}{a'_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a'_0} e^{-Zr/2a'_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \\
s: \quad u_{300} &= \frac{(Z/a'_0)^{3/2}}{81(3\pi)^{1/2}} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a'_0} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a'^2_0} \right) e^{-Zr/3a'_0} \\
p: \quad u_{310} &= \frac{2^{1/2} (Z/a'_0)^{3/2}}{81\pi^{1/2}} \left(6 - \frac{Zr}{a'_0} \right) \frac{Zr}{a'_0} e^{-Zr/3a'_0} \cos \theta \\
p: \quad u_{31\pm 1} &= \frac{(Z/a'_0)^{3/2}}{81\pi^{1/2}} \left(6 - \frac{Zr}{a'_0} \right) \frac{Zr}{a'_0} e^{-Zr/3a'_0} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \\
d: \quad u_{320} &= \frac{(Z/a'_0)^{3/2}}{81(6\pi)^{1/2}} \frac{Z^2 r^2}{a'^2_0} e^{-Zr/3a'_0} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
d: \quad u_{32\pm 1} &= \frac{(Z/a'_0)^{3/2}}{81\pi^{1/2}} \frac{Z^2 r^2}{a'^2_0} e^{-Zr/3a'_0} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi} \\
d: \quad u_{32\pm 2} &= \frac{(Z/a'_0)^{3/2}}{162\pi^{1/2}} \frac{Z^2 r^2}{a'^2_0} e^{-Zr/3a'_0} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}
\end{aligned}$$

Tabelle 1: Normierte Wasserstoff-Wellenfunktionen niederer Ordnung

Strahlung bei 254 nm führt. Diese Strahlung wird zur Lichterzeugung in Hunderten von Millionen von Leuchtstofflampen weltweit genutzt. Der Leuchtstoff konvertiert die UV-Strahlung in den sichtbaren Spektralbereich. Analysiert man die elektronischen Übergänge im Termschema eines Atoms (Siehe z.B. Termschema des Hg!), so stellt man fest, dass nur diejenigen Übergänge mit relativ hoher Wahrscheinlichkeit zur Aussendung bzw. Absorption von Strahlung führen – man nennt solche Übergänge „erlaubte“ Übergänge – für die gelten:

1. $\Delta L = \pm 1$ Bahndrehimpulsquantenzahl ändert sich um 1!
2. Parität wechselt von gerade (even) zu ungerade (odd) oder umgekehrt!
3. $\Delta J = 0, \pm 1$ Gesamtdrehimpuls ändert sich gar nicht oder um 1; aber es ist $J = 0 \rightarrow J = 0$ verboten!
4. $\Delta S = 0$! Dies gilt nur eingeschränkt. Ein Interkombinationsübergang mit $\Delta S \neq 0$ ist weniger wahrscheinlich und findet eher bei schwereren Atomen statt.

Man nennt diese Bedingungen die **Auswahlregeln für optische Übergänge**.

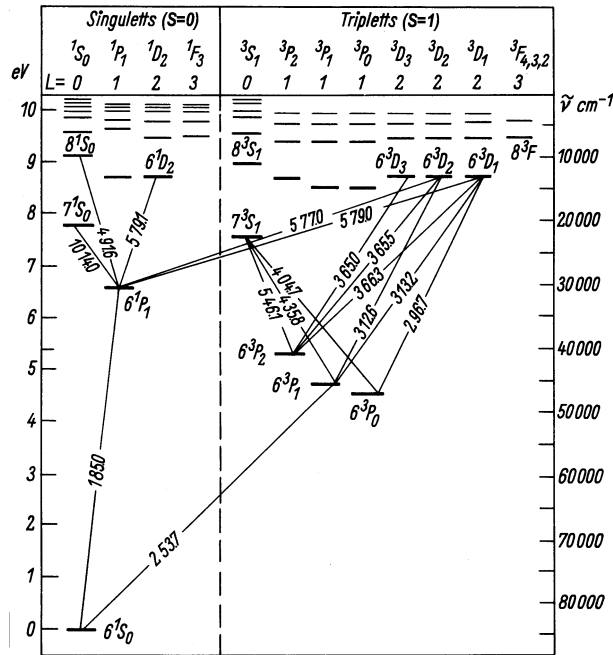


Bild 39: Termschema von Quecksilber mit einigen Strahlungsübergängen

3.5.3 Hybridwellenfunktionen und molekulare Bindung

Fügen sich Atome zu einem Molekül zusammen, so ist stets die Energie des Moleküls niedriger als die Summe der Energien der Atome. Diese Energieerniedrigung wird durch die Überlappung der atomaren Wellenfunktionen erreicht. Die Bindung zwischen zwei Atomen tritt in dem Gebiet auf, in dem die atomaren Wellenfunktionen, aus denen die Molekülwellenfunktion gebildet wird, konzentriert sind und sich überlappen; die Stärke der Bindung hängt vom Überlappingsgrad der atomaren Wellenfunktionen ab. Eine Überlappung der Wellenfunktionen zweier Atome bedeutet, dass sich die beiden Atome ihre Valenzelektronen „teilen“. Man spricht von einer Austauschwechselwirkung. Bei zweiatomigen Molekülen muss die Überlappung längs der Verbindungslinie der Kerne erfolgen. Bei Molekülen aus mehr als zwei Atomen müssen die Elektronenwellenfunktionen die geometrische Anordnung der Atome zueinander widerspiegeln, d.h. es muss im Sinne maximaler Überlappung eine Ausrichtung der Wellenfunktionen erfolgen. Dies sei am Beispiel des Methanmoleküls CH_4 erläutert. Ein Kohlenstoffatom bindet vier Wasserstoffatome in einer tetraedrischen Anordnung (Bild 40) mit Winkel von $109,28^\circ$ zwischen den Verbindungslinien vom Kohlenstoff mit jeweils einem Wasserstoffatom. Die Wasserstoffatome besitzen jeweils ein Valenzelektron in einem $1s$ -Zustand ($n=1, l=0, m=0$) mit kugelsymmetrischer

Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|u_{100}|^2$. Kohlenstoff hat in der äußersten L-Schale ($n=2$) zwei s-Elektronen und zwei p-Elektronen. Ohne Wechselwirkung würden die vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs durch die

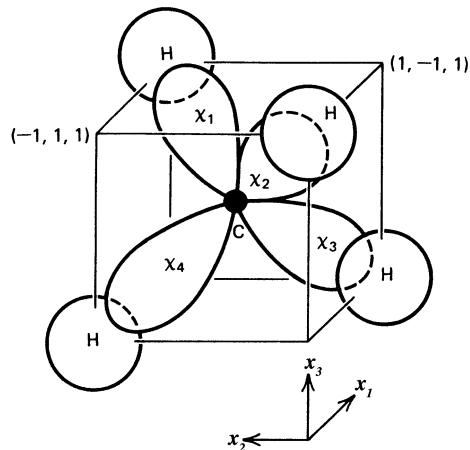


Bild 40: Struktur und Bindungen des Methanmoleküls CH_4

Wasserstoffwellenfunktionen beschrieben, und zwar die beiden 2s Elektronen durch u_{200} und die beiden 2p-Elektronen durch u_{210} , u_{211} und u_{21-1} . Die zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichten haben allerdings nicht die gewünschte Ausrichtung auf die Wasserstoffatome in den Ecken des Tetraeders. Die für eine tetraedrische Bindung erforderlichen Verteilungen der Wellenfunktionen der Elektronen des Kohlenstoffs werden durch Linearkombination, sog. **Hybridbildung von Wasserstoffwellenfunktionen** erzielt. Die folgenden Kombinationen von Wellenfunktionen führen zu Wellenfunktionen $|2p_i\rangle$ von 2p-Elektronen, die in die jeweilige x_i -Richtung vornehmlich orientiert sind (Bild 41).

$$\begin{aligned}
 |2p_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(u_{211} + u_{21-1}) = \sqrt{2}C \cdot x_1 \cdot e^{-r/(2a_0')} \\
 |2p_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}j}(u_{211} - u_{21-1}) = \sqrt{2}C \cdot x_2 \cdot e^{-r/(2a_0')} \\
 |2p_3\rangle &= u_{210} = \sqrt{2}C \cdot x_3 \cdot e^{-r/(2a_0')}
 \end{aligned} \tag{278}$$

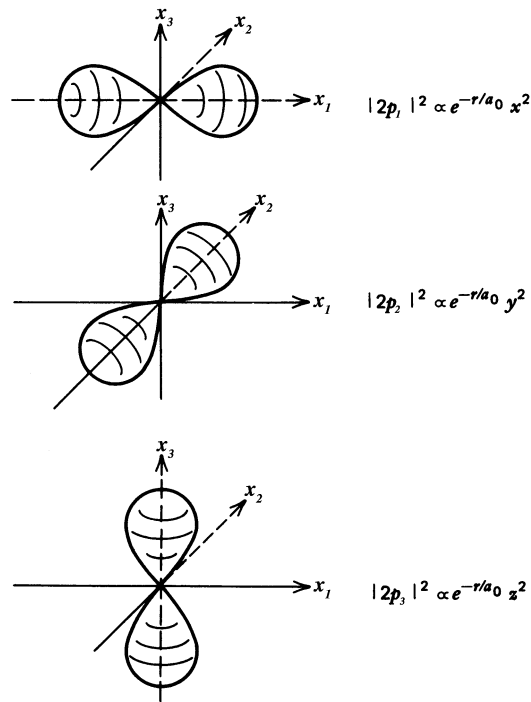


Bild 41: Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen der hybridisierten Zustände $|2p_i\rangle$

Sie sind Eigenfunktionen von $\hat{\mathbf{I}}^2$ und \hat{H} , nicht jedoch von \hat{I}_3 . Die Energieeigenwerte der 2p-Elektronen bleiben so zunächst unverändert. Kombiniert man nun diese Hybridwellenfunktionen der 2p-Elektronen geeignet mit der Wasserstoffwellenfunktion des 2s-Elektrons, so kann man vier neue Einzelelektronwellenfunktionen

$$\begin{aligned}
 |\chi_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4}}(|2s\rangle + |2p_1\rangle + |2p_2\rangle + |2p_3\rangle) \\
 |\chi_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4}}(|2s\rangle - |2p_1\rangle - |2p_2\rangle + |2p_3\rangle) \\
 |\chi_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4}}(|2s\rangle + |2p_1\rangle - |2p_2\rangle - |2p_3\rangle) \\
 |\chi_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{4}}(|2s\rangle - |2p_1\rangle + |2p_2\rangle - |2p_3\rangle)
 \end{aligned}
 \tag{279}$$

bilden, die die **hybridisierten Orbitale** (Bahnen) der vier äußeren Elektronen des Kohlenstoffs beschreiben und die nun die gewünschte Ausrichtung auf die Wasserstoffatome haben. Bild (40) gibt die damit erreichten Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen der Valenzelektronen des Kohlenstoffs in Richtungen auf die Wasserstoffatome des Methan wieder. Die Verteilungen haben Maxima längs der (1,1,1)- bzw. (-1,-1,1)- bzw. (1,-1,-1)- bzw. (-1,1,-1)-Richtung. Die räumliche

Ausrichtung der hybridisierten Wellenfunktionen ist die Basis für das Verständnis molekularer Bindung. Den obigen Typ der Hybridisierung bezeichnet man durch sp^3 . Die sp^3 -Hybridbildung ergibt keine Zustände mit scharfem Drehimpuls, weil die $|2s\rangle$ - und $|2p_i\rangle$ -Wellenfunktionen zu verschiedenen Werten des Drehimpulses gehören.

Die in organischen Molekülen sehr häufig anzutreffende, relativ stabile Kohlenstoffdoppelbindung $C=C$ entsteht in Äthylen $H_2C=CH_2$ durch den Überlapp einer sp^2 -Hybridwellenfunktion eines Kohlenstoffatoms mit einer gleichen Wellenfunktion eines anderen Kohlenstoffatoms längs der Verbindungslinie der beiden Kohlenstoffatome. Bei der sp^2 -Hybridbildung werden die $|2s\rangle$ -, $|2p_1\rangle$ - und $|2p_2\rangle$ -Wellenfunktion zu drei Wellenfunktionen

$$\begin{aligned} |\psi_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|2s\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |2p_1\rangle \right) \\ |\psi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |2p_1\rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} |2p_2\rangle \right) \\ |\psi_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |2p_1\rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} |2p_2\rangle \right) \end{aligned} \quad (280)$$

in der x_1, x_2 -Ebene linear kombiniert. Die Richtungen ihrer Maxima bilden gegeneinander Winkel von 120° . Die $|\psi_i\rangle$ repräsentieren drei Elektronen in nahezu einer Ebene. Das vierte Elektron des Kohlenstoffs ist in einem $|2p_3\rangle$ -Zustand mit hauptsächlicher x_3 -Ausrichtung. Bild (42) veranschaulicht die Elektronenverteilung in Äthylen.

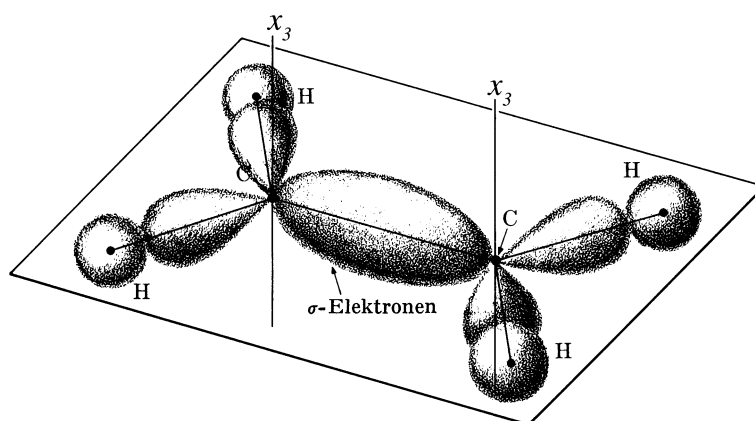


Bild 42: Elektronenverteilung in Äthylen

4 Quantenstatistik

Die bisherigen quantenmechanischen Betrachtungen hatten zum Ziel, die Zustände zu berechnen, die ein Quant bei gegebenem Potential grundsätzlich einnehmen kann. Quantenmechanische Zustände werden charakterisiert durch die Eigenwerte (möglichen Messwerte) und Eigenfunktionen der Operatoren, die zu den observablen Größen gehören. Energie-, Impuls und Drehimpulseigenwerte bzw. die zugehörigen Quantenzahlen, mit denen diese Werte diskretisiert und geordnet werden, sind geeignete quantenmechanische Zustandsgrößen. Geeignete Zustandsgrößen makroskopischer Teilchen sind die drei Lage- und die drei Impulskoordinaten. Im 6-dimensionalen Phasenraum, aufgespannt durch die drei Richtungsvektoren der Lage und drei Richtungsvektoren des Impulses wird der Bewegungszustand eines Teilchens zur Zeit t durch einen Punkt in diesem Phasenraum beschrieben.

Im folgenden sollen nun Systeme aus vielen, in der Regel identischen Teilchen betrachtet werden und dabei nicht nur der Frage nachgegangen werden, in welche der möglichen Zustände sich ein Teilchen begibt, sondern auch geklärt werden, wie sich viele identische Teilchen auf die möglichen Zustände verteilen. U.a. ist die Frage interessant, wie viele Quanten gibt es mit Energien zwischen E und $E + dE$. Zunächst könnte man geneigt sein, dies durch Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung für ein Ensemble von N Teilchen mit den (hier eindimensionalen) Lagekoordinaten q_1, q_2, \dots, q_N und Impulsen p_1, p_2, \dots, p_N (Operatoren)

$$\hat{H}(q_1, p_1, \dots, q_N, p_N, t) \psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t) = j\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (281)$$

bei gegebenem Anfangszustand $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N, 0)$ zu beantworten. Dies ist jedoch nicht praktikabel, weil meist der Anfangszustand nicht mit ausreichender Genauigkeit bekannt ist und vor allem, weil bei einer großen Zahl N von Teilchen der Rechenaufwand dafür immens wäre.

Man geht daher einen anderen Weg, nämlich den der Statistik eines großen Ensembles gleicher (einfacher) Teilchen. In diesem Modell besteht das quantenmechanische System aus N kaum miteinander wechselwirkenden Teilchen in einem Volumen V . Diese Teilchen können Atome, Elektronen, Kerne, Protonen,

harmonische Oszillatoren, elektromagnetische Strahlungsmoden, Phononen, Photonen etc. sein. Die Teilchendichte möge so gering sein, dass die makroskopisch beobachtbare Energie E des Systems die Summe der individuellen Teilchenenergie ε_k ist:

$$\begin{aligned}\sum_{k=1}^{\infty} n_k \varepsilon_k - E &= 0 \\ \sum_{k=1}^{\infty} n_k - N &= 0\end{aligned}\tag{282}$$

Bem.: Gibt es endlich viele Energiezustände, so ist die obere Summationsgrenze eine endliche Zahl!

wobei n_k die Anzahl der Teilchen mit derselben Energie ε_k ist und ε_k ein Energieeigenwert des Hamilton-Operators $\hat{H}(q_i, p_i)$ des Teilchens i ist, wenn dieses Teilchen alleine sich im Volumen V befände:

$$\hat{H}(q_i, p_i) \psi_k(i) = \varepsilon_k \psi_k(i)\tag{283}$$

$\psi_k(i)$ ist die Energieeigenfunktion des einzelnen Partikels i im k -ten Quantenzustand der Energie ε_k . Es gibt i.a. mehr als eine Möglichkeit die N Teilchen auf die Energieniveaus ε_k so zu verteilen, dass die Gesamtenergie konstant bleibt, d.h. bei konstanter Gesamtzahl N sich eine Verteilung in der Gesamtenergie von der anderen Verteilung um höchstens die Messtoleranz unterscheidet. Die Verteilung $(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots)$ individueller Teilchen über die Energien ε_k nennt man eine Mikroverteilung. Nun besagt ein fundamentales Postulat der Quantenstatistik, dass **im Gleichgewicht jede unterscheidbare Mikroverteilung** (mit vorgegebenen n_k), **die zu derselben Gesamtenergie E führt, gleich wahrscheinlich** ist. Unterscheidbare Mikroverteilungen zu derselben Gesamtenergie entstehen einerseits dadurch, dass sich die jeweilige Anzahl n_k der Teilchen mit derselben Energie ε_k ($k=1,2,\dots$) zwar nicht ändert, aber andere Kollektive k von n_k Teilchen aus N Teilchen zusammengestellt werden, und dadurch, dass sich die jeweiligen Anzahlen n_k bei derselben Gesamtanzahl N ändern, aber dabei die Gesamtenergie erhalten bleibt. Die Wahrscheinlichkeit für

eine Mikroverteilung $(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots)$ mit fest vorgegebenen Anzahlen $n_1, n_2, \dots, n_k, \dots$ ist entsprechend dem o.g. Postulat proportional der Anzahl der Mikroverteilungen, die sich alle mit derselben Gesamtenergie ergeben. Die wahrscheinlichste Mikroverteilung $(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots)$ ist diejenige, die die maximale Anzahl unterscheidbarer Mikroverteilungen ermöglicht. Sie wird im folgenden gesucht für Systeme von N identischen Teilchen mit der Gesamtenergie E .

Beim Abzählen der Möglichkeiten unter den Randbedingungen (282) müssen wir differenzieren zwischen Systemen mit unterscheidbaren und nicht unterscheidbaren Teilchen und bei den nicht unterscheidbaren Teilchen wiederum solche mit einem Spin, der ein ungeradzahlig oder geradzahlig Vielfaches von $\hbar/2$ ist:

Teilchengruppen	Eigenschaften	Spin	
Klassische Teilchen	Identisch, unterscheidbar	keiner	Schwere punktförmige Massen, harmonische Oszillatoren
Fermionen	Identisch, nicht unterscheidbar	Ungeradzahlig Vielfaches von $\hbar/2$	Elektronen Protonen Neutronen
Bosonen	Identisch, nicht unterscheidbar	Geradzahlig Vielfaches von $\hbar/2$	Photonen Phononen

Experimente zeigen, dass Systeme von identischen, nicht unterscheidbaren Teilchen mit einem Spin $s_3 = 1/2\hbar, 3/2\hbar, 5/2\hbar, \dots$, d.h. Ensembles von sog. **Fermionen**, eine **antisymmetrische Wellenfunktion** besitzen. Wie sich zeigen lässt, ist die Wellenfunktion von beispielsweise zwei nicht wechselwirkenden, identischen Quanten 1 und 2, wovon eines im Zustand ψ_α , das andere im Zustand ψ_β ist,

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\alpha}(1)\psi_{\beta}(2) \pm \psi_{\alpha}(2)\psi_{\beta}(1)], \quad (284)$$

entweder symmetrisch oder antisymmetrisch (bei Vertauschung von 1 gegen 2). $\psi(1,2)$ genügt der Schrödinger-Gleichung des 2-Teilchen-Systems

$$\hat{H}(1,2)\psi(1,2) = (E_1 + E_2)\psi(1,2) \quad (285)$$

wobei

$$\hat{H}(1,2) = \hat{H}(1) + \hat{H}(2) \quad (286)$$

der Hamilton-Operator des 2-Teilchen-Systems ist, während $\hat{H}(1)$ und $\hat{H}(2)$ die Hamilton-Operatoren der einzelnen Teilchen 1 und 2 und ψ_{α} und ψ_{β} zwei beliebige Eigenfunktionen der Hamilton-Operatoren der einzelnen Teilchen sind. Sind nun die Quanten Fermionen und ist daher die Wellenfunktion des Systems von Fermionen antisymmetrisch, dann gilt in (284) das Minuszeichen. Folglich verschwindet dann die Wellenfunktion $\psi(1,2)$, wenn beide Teilchen 1 und 2 sich in denselben Eigenzustand ψ_{α} oder ψ_{β} begeben. Diese Tatsache ist als das **Paulische Ausschlussprinzip** bekannt. Die Wahrscheinlichkeit für einen Gesamtzustand, in dem sich zwei Fermionen in Zuständen mit derselben Einzelteilchen-Wellenfunktion ($\alpha = \beta$) befinden, ist gleich Null. Ein- und derselbe Fermionenzustand (eines einzelnen Fermions) kann höchstens von einem Fermion eingenommen werden.

Systeme von identischen, nicht unterscheidbaren Teilchen mit einem Spin $s_3 = 0, \hbar, 2\hbar, 3\hbar, \dots$, d.h. Ensembles von sog. **Bosonen**, haben eine **symmetrische Gesamtwellenfunktion**. In (284) gilt dann das Pluszeichen. Man erhält nun eine nicht verschwindende Gesamtwellenfunktion auch für den Fall, dass die Quanten sich in denselben Eigenzuständen ($\alpha = \beta$) befinden. In einem bestimmten Einzelteilchenzustand können sich also beliebig viele Bosonen befinden.

Die Unterschiede einerseits zwischen Fermionen und Bosonen und andererseits zwischen klassischen Teilchen und Quanten, letztere hinsichtlich der Unterscheidbarkeit, bestimmen wesentlich, wieviele Mikroverteilungen realisiert werden können. Dies demonstriert deutlich Bild 43 für zwei Teilchen mit zwei

Energieeigenzuständen. Für Fermionen gibt es die geringste Anzahl von Mikroverteilungen, für klassische Teilchen die meisten Verteilungen.

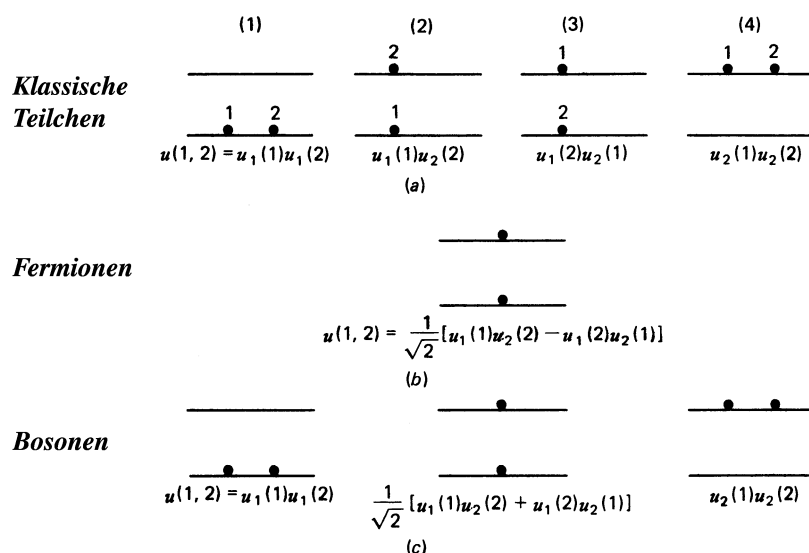


Bild 43: Für klassische Teilchen, Fermionen und Bosonen jeweils mögliche Mikroverteilungen und zugehörige Eigenfunktionen von Systemen mit 2 Quanten mit 2 Einzelteilchen-Energieeigenzuständen

4.1 Maxwell-Boltzmann, Fermi-Dirac und Bose-Einstein Statistiken

4.1.1 Klassische Teilchen

Betrachten wir nun zunächst unterscheidbare klassische Teilchen und berechnen die Zahl $P(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots)$ unterscheidbarer Mikroverteilungen für gegebene Anzahlen n_k , $k = 1, 2, \dots$. Zunächst sind von N Teilchen jeweils n_1 herauszugreifen, die die Energie ε_1 erhalten. Hierfür gibt es

$$\binom{N}{n_1} = \frac{N!}{n_1(N - n_1)!} \quad (287)$$

Auswahlmöglichkeiten, wobei innerhalb einer Auswahl die Reihenfolge keine Rolle spielt. Z.B. zählen die Auswahl 2,5,9 und alle Permutationen (z.B. 9,5,2) hiervon einfach. Die innere Verteilung über unterscheidbare g_1 Quantenzustände der Energie ε_1 gibt zusätzliche Verteilmöglichkeiten. Ist das Teilchen 1 in n_1 enthalten, so kann es in jeden der g_1 Quantenzustände gebracht werden. Dies gilt auch für alle

anderen Teilchen der ausgewählten n_1 Teilchen. Da hier die Teilchen unterscheidbar sind, kann mehr als ein Teilchen in demselben Quantenzustand sein. Insgesamt ergeben sich für eine bestimmte Auswahl von n_1 Teilchen aus N $g_1^{n_1}$ Möglichkeiten der Verteilung der n_1 Teilchen auf die Quantenzustände der Energie ε_1 . Damit gibt

$$P_1 = \frac{N! g_1^{n_1}}{n_1! (N - n_1)!} \quad (288)$$

die gesamte Anzahl unterscheidbarer Mikroverteilungen von n_1 Teilchen aus N auf g_1 Quantenzustände der Energie ε_1 . Nach der Verteilung von n_1 Teilchen kann die Verteilung von n_2 Teilchen auf g_2 Quantenzustände der Energie ε_2 nunmehr nur noch aus $N - n_1$ Teilchen erfolgen, so dass die damit verknüpfte Anzahl von Verteilungen

$$P_2 = \frac{(N - n_1)! g_2^{n_2}}{n_2! (N - n_1 - n_2)!} \quad (289)$$

ist. Die totale Anzahl $P(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots)$ unterscheidbarer Mikroverteilungen, die alle zu einer bestimmten Verteilung $(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots)$ führen, ist im Fall unterscheidbarer Teilchen daher

$$P(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots) = \prod_{k=1}^{\infty} P_k = N! \prod_{k=1}^{\infty} \frac{g_k^{n_k}}{n_k!} \quad (290)$$

4.1.2 Fermionen

Nun gelten die Teilchen als nicht unterscheidbar; man kann nicht feststellen, welches Teilchen einen bestimmten Zustand einnimmt. Da hier das Paulische Ausschließungsprinzip gilt, ist jeder Zustand entweder unbesetzt oder höchstens mit einem Teilchen besetzt. Betrachten wir wieder g_k Quantenzustände der Energie ε_k , die mit n_k Teilchen zu besetzen sind. Greift man ein Teilchen aus n_k Teilchen heraus, so existieren g_k Möglichkeiten, das Teilchen in einen der g_k Zustände zu bringen. Für das zweite der n_k Teilchen gibt es nur noch $g_k - 1$ Möglichkeiten der Besetzung unterschiedlicher Quantenzustände, da ein Zustand bereits vom ersten

Teilchen besetzt ist. Insgesamt bestehen $g_k \cdot (g_k - 1) \cdots (g_k - n_k + 1)$ Besetzungsmöglichkeiten. Dieser Ausdruck beinhaltet alle Permutationen der n_k Teilchen untereinander, die nicht zu neuen unterscheidbaren Verteilungen führen; er ist daher durch $n_k!$, die Zahl der Permutationen, zu dividieren:

$$P_k = \frac{g_k \cdot (g_k - 1) \cdots (g_k - n_k + 1)}{n_k!} = \frac{g_k!}{(g_k - n_k)! n_k!} \quad (291)$$

Insgesamt erhält man

$$P(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots) = \prod_{k=1}^{\infty} P_k = \prod_{k=1}^{\infty} \frac{g_k!}{(g_k - n_k)! n_k!} \quad (292)$$

unterscheidbare Mikroverteilungen von Fermionen auf g_1 Quantenzustände der Energie ε_1 , g_2 Quantenzustände der Energie ε_2 , ..., g_k Quantenzustände der Energie ε_k , usw. Hier muss natürlich die Bedingung

$$g_k \geq n_k$$

erfüllt sein. In (292) geht nicht die Gesamtanzahl N der Fermionen direkt ein.

4.1.3 Bosonen

Zwar sind die Bosonen wie auch die Fermionen nicht unterscheidbar – es ist daher wiederum nicht feststellbar, welches Boson sich in einen bestimmten Quantenzustand gegebener Energie begibt – aber in einem Quantenzustand der Energie ε_k können sich mehr als ein Boson, nämlich bis zu n_k Bosonen befinden. Diese Überlegungen führen zu der folgenden Anzahl $P(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots)$ unterscheidbarer Mikroverteilungen, die alle in derselben, bestimmten Verteilung $(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots)$ resultieren:

$$P(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots) = \prod_{k=1}^{\infty} \frac{(n_k + g_k - 1)!}{n_k! (g_k - 1)!} \quad (293)$$

4.2 Verteilungsgesetze und Verteilungstemperatur

Die Ausdrücke (290), (292) und (293) geben die Zahl mikroskopisch unterscheidbarer Möglichkeiten, zu einer bestimmten Verteilung $(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots)$ zu gelangen, so dass n_1 Teilchen die Energie ε_1 erhalten, n_2 Teilchen die Energie ε_2 , ..., n_k Teilchen die Energie ε_k usw. Gesucht ist nun die wahrscheinlichste Mikroverteilung $(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots)$. Sie ist diejenige, die die maximale Anzahl $P(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots)$ unterscheidbarer Mikroverteilungen ermöglicht. $P(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots)$ ist also zu maximieren, und zwar unter den Nebenbedingungen (282) konstanter Gesamtteilchenzahl N und konstanter Gesamtenergie E . Zur Vereinfachung der Rechnung wird nicht P , sondern $\ln P$ maximiert. Diese Optimierungsaufgabe der Variationsrechnung wird gelöst mit der Lagrangeschen Methode unbestimmter Multiplikatoren. Dazu wird mit $\ln P$ die folgende Funktion $F(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, \alpha, \beta)$ gebildet, die auch die Nebenbedingungen (282) mit unbekannten Multiplikatoren α und β beinhaltet:

$$F = \ln(P(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots)) - \alpha \left(\sum_{k=1}^{\infty} n_k - N \right) - \beta \left(\sum_{k=1}^{\infty} n_k \varepsilon_k - E \right) \quad (294)$$

Zur Maximierung sind die folgenden Ableitungen zu Null zu setzen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial n_k} &= 0 \\ \frac{\partial F}{\partial \alpha} &= 0 \quad \text{für alle } k \\ \frac{\partial F}{\partial \beta} &= 0 \end{aligned} \quad (295)$$

Für P ist im Fall klassischer Teilchen der Ausdruck (290), für Fermionen die Darstellung (292) und für Bosonen die Beziehung (293) in (294) einzusetzen. Man kann annehmen, dass $n_k \gg 1$ und auch $g_k - n_k \gg 1$ sind, so dass die Stirlingsche Formel

$$\ln(n!) \cong n \ln(n) - n$$

anwendbar ist. Damit werden für die drei statistischen Fälle die folgenden Ableitungen von F nach n_k gewonnen:

$$\frac{\partial F}{\partial n_k} = \ln g_k - \ln n_k - \alpha - \beta \varepsilon_k \text{ für klassische Teilchen}$$

$$\frac{\partial F}{\partial n_k} = -\ln n_k + \ln(g_k - n_k) - \alpha - \beta \varepsilon_k \text{ für Fermionen}$$

$$\frac{\partial F}{\partial n_k} = \ln(n_k + g_k) - \ln n_k - \alpha - \beta \varepsilon_k \text{ für Bosonen}$$

Setzt man diese Ausdrücke gleich Null und löst nach n_k auf, so erhält man die Besetzungszahlen n_k (für alle k) für die drei statistischen Ensembles:

$$n_k = \frac{g_k}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_k}} \text{ für klassische Teilchen} \quad (296)$$

$$n_k = \frac{g_k}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_k} + 1} \text{ für Fermionen} \quad (297)$$

$$n_k = \frac{g_k}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_k} - 1} \text{ für Bosonen} \quad (298)$$

Unbekannt sind noch die Faktoren α und β . In Anbetracht, dass im thermischen Gleichgewicht auf klassische Teilchen, beispielsweise schwere Atome mit verschwindendem Spin, die klassische statistische Mechanik anwendbar ist, kann β wie folgt aus der **Maxwell-Boltzmann-Verteilung** (296) gewonnen werden.

Quasifreie unterscheidbare Teilchen, die sich in einem dreidimensionalen Potentialkasten bewegen, können sich in verschiedene, diskrete Energiezustände bzw. Zustände mit verschiedenen Beträgen des Wellenvektors begeben. Gemäß (120) gibt es im Energieintervall von ε_k bis $\varepsilon_k + \delta\varepsilon$

$$g_k = V \frac{m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \varepsilon_k^{1/2} \delta\varepsilon \quad (299)$$

solche Quantenzustände. Aus der Bedingung (282) konstanter Teilchenzahl N erhält man mit (296) und (299) eine Bestimmungsgleichung für die Unbekannte β :

$$N = V \frac{m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\varepsilon_k^{1/2}}{e^{\alpha_1 + \beta \varepsilon_k}} \delta \varepsilon$$

Für große Zustandsdichten kann man die Summation durch eine Integration ersetzen:

$$N = V \frac{m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} e^{-\alpha_1} \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon = V \frac{m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} e^{-\alpha_1} \beta^{-3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \quad (300)$$

Hier ist Γ die durch

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} e^{-y} y^{x-1} dy$$

definierte Gammafunktion. Entsprechend stellt sich die Gesamtenergie

$$E = \sum_{k=1}^{\infty} n_k \varepsilon_k = V \frac{m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} e^{-\alpha_1} \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon = V \frac{m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} e^{-\alpha_1} \beta^{-5/2} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \quad (301)$$

dar. Mit (301) und (300) ergibt sich so als mittlere Energie

$$\frac{E}{N} = \frac{\Gamma(5/2)}{\Gamma(3/2)} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \quad (302)$$

Die klassische statistische Mechanik beinhaltet den **Gleichverteilungssatz**: Im thermischen Gleichgewicht beträgt die mittlere (kinetische) Teilchenenergie für jeden Freiheitsgrad $kT/2$. Bei drei Freiheitsgraden der Translation ist daher die mittlere Energie

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2} kT \quad (303)$$

Der Vergleich von (302) mit (303) ergibt

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (304)$$

β ist ein Parameter, der allen Verteilungen gemeinsam ist. α ist für klassische Teilchen, Fermionen und Bosonen dagegen verschieden. Bei einem Teilchengemisch ist für jede Teilchenart das jeweilige Verteilungsgesetz anzuwenden.

4.2.1 Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Aus $\sum_{k=1}^{\infty} n_k = N$ kann mit der durch (296) gegebenen Besetzungszahl n_k und $\beta = \frac{1}{kT}$

für klassische Teilchen der Parameter α_1 berechnet werden:

$$e^{-\alpha_1} = \frac{N}{Z} \quad (305)$$

$$Z = \sum_{k=1}^{\infty} g_k e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}} \approx \int_0^{\infty} g(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon \quad (306)$$

heißt **Zustandssumme** bzw. **Zustandsintegral** und $g_k / \delta\varepsilon$ **Zustandsdichte**.

Letzteres bezeichnet die Anzahl der Quantenzustände pro Energieeinheit. Wird die Zustandsdichte durch (299) beschrieben, so stellt (306) das Zustandsintegral des Kontinuums von Zuständen freier Teilchen dar und ist unter Berücksichtigung von

$$\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi} / 2$$

$$Z = V \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (307)$$

Mit (305) und (306) erhält man aus (296) die sog. **Besetzungswahrscheinlichkeit nach Maxwell-Boltzmann**

$$\frac{n_k}{N} = \frac{g_k}{Z} e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}} \quad (308)$$

Dieser Ausdruck gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T ein (klassisches) Teilchen die Energie ε_k besitzt bzw. annimmt. Setzt man anstelle von (299) eine quasikontinuierliche Verteilung der Quantenzustände an und substituiert in (308)

$$g_k \Rightarrow dg = V \frac{m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

$$n_k \Rightarrow dn$$

so erhält man mit der Zustandssumme Z des „Kontinuums“ gemäß (307), die Anzahl

$$dn = \frac{2\pi N}{(\pi kT)^{3/2}} \varepsilon^{1/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon \quad (309)$$

der (klassischen) Teilchen mit Energien zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$. Dies ist die **Maxwellsche Formel für die Energieverteilung**, z.B. der Moleküle in einem idealen Gas, und ist in Bild 44 für zwei Temperaturen dargestellt. Beachte, dass die Energieverteilung nach Maxwell unabhängig von der Molekülmasse ist. Mit der klassischen Verknüpfung zwischen Energie und Geschwindigkeit eines Moleküls

$$\varepsilon = \frac{m}{2} v^2 \quad (310)$$

ergibt sich die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle nach Maxwell

$$\frac{dn}{dv} = \frac{dn}{d\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dv} = mv \frac{dn}{d\varepsilon} = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (311)$$

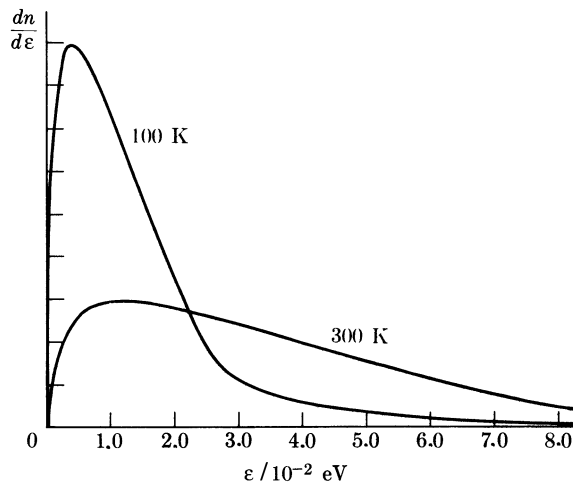


Bild 44: Molekulare Energieverteilung für zwei Temperaturen

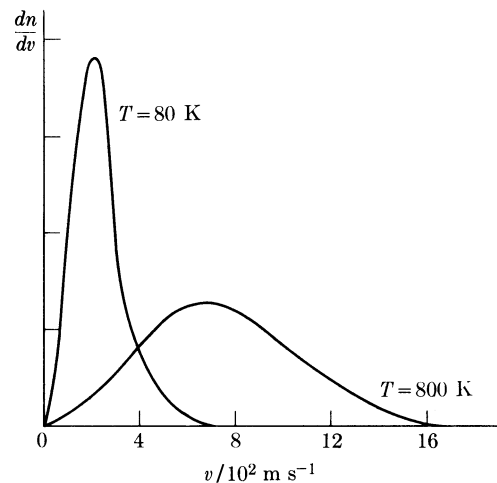


Bild 45: Molekulare Geschwindigkeitsverteilung für Sauerstoff bei zwei Temperaturen

Bild 45 zeigt eine solche Verteilung für Sauerstoff. Mit diesen Energie- und Geschwindigkeitsverteilungen können die mittlere und die wahrscheinlichste Energie sowie die mittlere Geschwindigkeit und die wahrscheinlichste Geschwindigkeit berechnet werden. Die Mittelwerte werden durch Gewichtung von E und v mit dn/dE bzw. dn/dv erhalten, die wahrscheinlichsten Werte durch Differenzieren der Verteilungen dn/dE und dn/dv nach E bzw. v und Nullsetzen der Ableitungen:

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} E \frac{dn}{dE} dE = \frac{3}{2} kT \quad (312)$$

$$E_w = \frac{kT}{2} \quad (313)$$

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v \frac{dn}{dv} dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (314)$$

$$v_w = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (315)$$

Die wahrscheinlichsten Werte markieren die Werte von E und v , bei denen die Verteilungen ihr Maximum haben; sie sind deutlich verschieden von den Mittelwerten. Aus $E = \frac{m}{2} v^2$ folgt mit (312) der Effektivwert der Geschwindigkeit

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (316)$$

Auch die **Besetzung atomarer oder molekularer Energieniveaus** wird durch die Maxwell-Boltzmann-Statistik geregelt. Die Anzahl n_k der Atome bzw. Moleküle, die sich im thermischen Gleichgewicht in einem Zustand der Energie ε_k befinden, wird durch den Ausdruck (308) beschrieben. Die Anzahl der Quantenzustände mit der Energie ε_k wird aber nun nicht durch den Ausdruck (299) beschrieben, sondern durch

$$g_k = 2J + 1, \quad (316)$$

das sog. **statistische Gewicht**. (316) beinhaltet die magnetische Entartung des Atomzustands der Energie ε_k , d.h. dass es $2J + 1$ diskrete Einstellungen des Gesamtdrehimpulses gegen eine ausgezeichnete x_3 -Richtung gibt und sich die Zustände unterschiedlicher Magnetquantenzahl m_J dabei nicht energetisch unterscheiden. Es gibt ohne Magnetfeld $2J + 1$ energetisch zusammenfallende atomare Quantenzustände. Dies ist auch bei der Berechnung der Zustandssumme Z gemäß (306) zu berücksichtigen.

Damit kann nun auch die Strahlungsleistung Φ_{21} berechnet werden, die entsteht, wenn n_2 Atome im Zustand mit der Energie ε_2 spontan in einen Zustand tiefer liegender Energie ε_1 übergehen:

$$\Phi_{21} = A_{21} n_2 h \nu_{21} \quad (317)$$

A_{21} ist der sog. Einstein-Koeffizient für **spontane Emission** und gibt die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit an, dass ein strahlender Übergang vom Zustand 2 in den Zustand 1 erfolgt.

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = h \nu_{21} \quad (318)$$

ist die Energie der emittierten Photonen. Damit und mit der Besetzungswahrscheinlichkeit nach Boltzmann gemäß (308) erhält man

$$\Phi_{21} = \frac{A_{21} g_2}{Z} h \nu_{21} N e^{-\frac{h \nu_{21}}{kT}} \quad (319)$$

Diese **linienhafte** (nur bei einer Frequenz emittierte) **Strahlungsleistung** wächst exponentiell mit der Temperatur T und linear mit der Gesamtzahl N der Atome. (319) beschreibt recht gut die Linienstrahlung, die aus optisch dünnen Lampenplasmen emittiert wird, u.a. diejenige aus Leuchtstofflampen. Leuchtstofflampen beinhalten Quecksilber-Niederdruckplasmen, die hauptsächlich bei 254 nm Strahlung erzeugen (Siehe Termschema von Quecksilber, Bild 39!).

4.2.2 Fermi-Dirac Verteilung

Setzt man in dem Ausdruck (297) der Besetzungszahl für Fermionen wiederum $\beta = 1/(kT)$ und definiert mit

$$\varepsilon_F \equiv -\alpha_2 kT \quad (320)$$

die sog. **Fermi-Energie**, so stellt sich die Verteilung für Fermionen, die sog. Fermi-Verteilung, folgendermaßen dar:

$$n_k = \frac{g_k}{e^{(\varepsilon_k - \varepsilon_F)/(kT)} + 1} \quad (321)$$

Die Fermi-Energie ε_F ist das elektrochemische Potential des Systems aus Fermionen. Liegt keine Entartung vor, d.h. gibt es nur einen Quantenzustand mit der Energie ε_k , so ist $g_k = 1$. Dann geht (321) über in

$$n(\varepsilon) \equiv f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/(kT)} + 1} \quad (322)$$

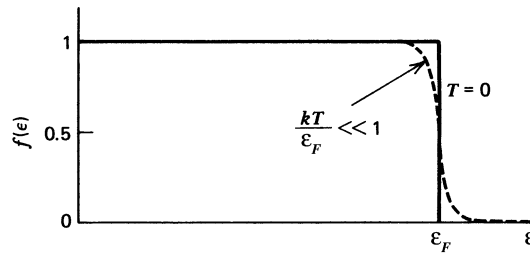


Bild 46: Fermi-Dirac-Verteilung der Besetzungswahrscheinlichkeit für $T \rightarrow 0$ und $T > 0$

Die so gewonnene Verteilungsfunktion $f(\varepsilon)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein (einfacher) Quantenzustand der Energie ε mit einem Fermion besetzt ist. Bild 46 zeigt die Verteilungsfunktion für $T \rightarrow 0$ und für $T > 0$. Für $T \rightarrow 0$ verschwindet die Besetzungswahrscheinlichkeit für Energien größer als die Fermi-Energie und ist die Besetzungswahrscheinlichkeit gleich Eins für Energien kleiner als die Fermi-Energie. Energiezustände unterhalb ε_F sind also alle besetzt, Zustände oberhalb ε_F alle leer. Die Fermienergie ist also die maximale Energie, die Fermionen am absoluten Nullpunkt der Temperatur besitzen können. Dies führt zu der folgenden Darstellung der Energiezustände von Elektronen in Metallen. Elektronen in Metallen, die als Fermionen zu behandeln sind und die die hohe elektrische Leitfähigkeit von Metallen ermöglichen, findet man im Leitungsband mit der Bandunterkante ε_C (C steht für conduction). ε_C stellt die potentielle Energie der Leitungselektronen dar. Alle Energiezustände oberhalb ε_C sind besetzt, und zwar für $T \rightarrow 0$ bis zur Fermikante ε_F . Um Elektronen aus einem Metall zu befreien, muss mindestens die sog. **Austrittsarbeit** ϕ_A aufgewandt werden. ϕ_A ist die Energiedifferenz zwischen der Vakuumenergie ε_{vac} und der Fermienergie:

$$\phi_A = \varepsilon_{vac} - \varepsilon_F \quad (323)$$

Die Energien $\varepsilon - \varepsilon_c$ der Elektronen im Inneren des Metalls sind die kinetischen Energien der Leitungselektronen. Bei der **Vakuumentergie** ε_{vac} ist ein Elektron nicht mehr ans Metall gebunden sondern frei mit einer verschwindenden kinetischen Energie. Bild 47 präsentiert dieses **Potentialtopf - Modell eines Metalls**.

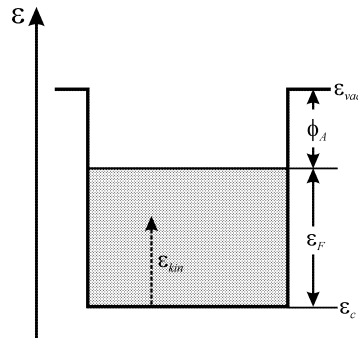


Bild 47: Potentialtopf-Modell eines Metalls

Die Austrittsarbeit kann entweder thermisch aufgebracht werden, indem das Metall auf so hohe Temperaturen hochgeheizt wird, dass es genügend energiereiche schnelle Elektronen gibt, die die Potentialbarriere der Höhe ϕ_A überwinden können, oder im Sinne des äußeren Photoeffekts dadurch, dass Lichtquanten mit einer Energie

$$h\nu > \phi_A \quad (324)$$

eingestrahlt werden. Thermische Elektronenemission und die Emission von Photoelektronen können dadurch erheblich verstärkt werden, dass das Metall auf eine höhere Temperatur gebracht wird. Wie Bild 46 zeigt, gibt es dann auch noch nennenswerte Wahrscheinlichkeiten für die Besetzung von Energiezuständen weit oberhalb der Fermienergie; die Potentialbarriere kann so entweder direkt von sehr schnellen, wenn auch sehr wenigen Elektronen überwunden werden oder indirekt durch Zufuhr zusätzlicher Photonenergie von außen.

Die Fermi-Energie von Metallen kann mit der Modellvorstellung abgeleitet werden, dass N quasifreie Elektronen mit der effektiven Masse m_n auf einen Potentialtopf beschränkt sind. Dann beträgt gemäß (120) im Volumen V die Anzahl der Zustände quasifreier Elektronen mit Energien zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = V \frac{2m_n^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} (\varepsilon - \varepsilon_C)^{1/2} d\varepsilon \quad (325)$$

(325) beinhaltet im Vergleich zu (120) einen zusätzlichen Faktor 2. Er berücksichtigt, dass jede räumliche Elektronenwellenfunktion mit zwei verschiedenen Quantenzuständen verknüpft ist, einem mit $m_s = 1/2$ (Spin aufwärts) und einem mit $m_s = -1/2$ (Spin abwärts). Die Zahl der Elektronen, d.h. mit Elektronen besetzter Energiezustände des Leitungsbandes, im Energieintervall von ε bis $\varepsilon + d\varepsilon$ ist durch

$$\frac{dn(\varepsilon)}{d\varepsilon} d\varepsilon = g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (326)$$

gegeben. Bild 48 zeigt neben der Zustandsdichte $g(\varepsilon)$ die Anzahldichte $n(\varepsilon)$ der Elektronen in Abhängigkeit von der Energie ε für endliche Temperatur und für $T \rightarrow 0$.

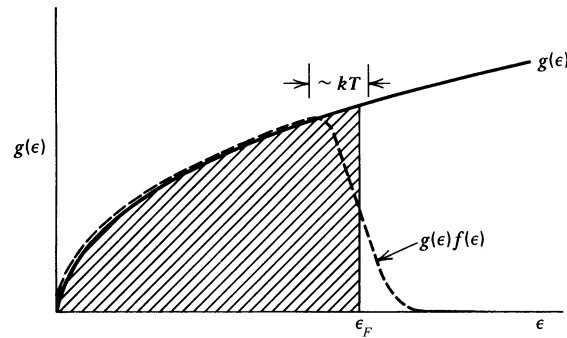


Bild 48: Zustandsdichte und Elektronendichte für $T > 0$ und für $T \rightarrow 0$ als Funktionen von der Energie ε

Integriert man (326) über alle Energien, so erhält man die Gesamtzahl der Elektronen:

$$\int_0^{\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = N \quad (327)$$

Dies stellt eine Bestimmungsgleichung für die Fermi-Energie ε_F dar:

$$V \frac{2m_n^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_{\varepsilon_C}^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_C)^{1/2} \frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/(kT)} + 1} d\varepsilon = N \quad (328)$$

Für $T \rightarrow 0$ geht (328) über in

$$V \frac{2m_n^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\varepsilon_F(0)} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = N \quad (329)$$

Damit erhält man für die **Fermi-Energie** am absoluten Nullpunkt der Temperatur

$$\varepsilon_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m_n} \left[3\pi^2 \frac{N}{V} \right]^{2/3} \quad (330)$$

Für eine typische Elektronendichte $N/V = 10^{29} m^{-3}$ in Metallen berechnet man hieraus eine Fermienergie von 7,85 eV. Elektronen nahe dem „Topfdeckel“ mit kinetischen Energien $\frac{m_n}{2} v_F^2 = \varepsilon - \varepsilon_C \approx \varepsilon_F(0)$ haben daher sehr große Geschwindigkeiten, im

Beispiel $v_F = 1,67 \cdot 10^6 m/s$, und dies auch am absoluten Nullpunkt der Temperatur. Die Erklärung hierfür kann nur quantenmechanisch sein. Entsprechend der Bedeutung der Fermi-Energie ε_F als chemisches Potential entspricht ε_F der Zunahme der Gesamtenergie E des Fermionensystems, wenn ein Fermion dem System hinzugefügt wird:

$$\varepsilon_F = \frac{\partial E}{\partial N} = \frac{\partial}{\partial N} \int_0^\infty \varepsilon n(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\partial}{\partial N} \int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (331)$$

denn es sind ja, sieht man einmal von einem Bereich der Breite kT um ε_F herum ab, alle Energiezustände bis ε_F besetzt und es muss daher jedes zusätzliche Teilchen bei der Fermi-Energie platziert werden. Die Fermi-Energie ist temperaturabhängig, wenn auch nur schwach. Aus (328) kann abgeleitet werden:

$$\varepsilon_F(T) = \varepsilon_F(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F(0)} \right)^2 \right] \quad (332)$$

Haben die Teilchen Energien, die um viele kT oberhalb ε_F liegen, so dass $(\varepsilon - \varepsilon_F)/(kT) \gg 1$ kann die Fermi-Verteilung (322) durch

$$f(\varepsilon) \approx e^{-(\varepsilon - \varepsilon_F)/(kT)} \quad (333)$$

genähert werden. Dies ist aber eine Boltzmann-Verteilung entsprechend (308). Für Energien hinreichend oberhalb der Fermi-Energie geht also die Fermi-Verteilung in die Boltzmann-Verteilung über. Definiert man mit

$$T_F = \frac{\varepsilon_F}{k} \quad (334)$$

die sog. **Fermi-Temperatur**, eine Art von Entartungstemperatur, so erhält man eine andere Formulierung für die Bedingung, dass vereinfacht mit der Boltzmann-Verteilung gerechnet werden darf:

$$T \gg T_F! \quad (335)$$

Für Metalle liegt die Fermi-Temperatur zwischen 10000 K und 100000 K. Die Verteilung der quasifreien Elektronen eines Metalls über der Energie ist also stets nach Fermi vorzunehmen. Indem man in (334) den Ausdruck (330) für die Fermienergie $\varepsilon_F(0)$ einsetzt, erhält man eine Verknüpfung zwischen der Teilchendichte N/V und der Fermi-Temperatur. Setzt man nun anstelle von T_F die wahre Temperatur T des Systems ein, ergibt sich die sog. **Entartungsdichte**

$$\left(\frac{N}{V}\right)_F = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2mkT}{\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (336)$$

Mit dieser Größe lautet nun die Bedingung für den Einsatz der Boltzmann-Verteilung:

$$\frac{N}{V} \ll \left(\frac{N}{V}\right)_F! \quad (337)$$

Die Entartungsdichte $(N/V)_F$ ist, vergleicht man mit (307), nur um den Faktor 1,5045 größer als das aufs Volumen V bezogene Zustandsintegral des Kontinuums von Zuständen freier Teilchen. Die Boltzmann-Verteilung kann also immer dann benutzt werden, wenn die Anzahl der Teilchen klein gegen die Anzahl der für die Teilchen zur Verfügung stehenden Zustände ist.

Als Konsequenz aus der Tatsache, dass Elektronen Fermionen sind, ergibt sich auch eine wesentlich kleinere Wärmekapazität pro Volumeneinheit eines Elektronengases als diejenige, die man bei klassischer Betrachtung eines Gases freier Elektronen erwarten würde. Klassisch würde man mit einer thermischen Elektronenenergie von

$(3/2)kT$ eine (innere) Energie des Elektronengases von $U = (N/V)(3/2)kT$ und damit eine spezifische Wärme $c_V = \partial U / \partial T = (3/2)(N/V)k$ erwarten. Quantenstatistisch ergibt sich

$$c_V = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\infty} \epsilon g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \frac{\pi^2}{2} \frac{N}{V} k \frac{kT}{\epsilon_F(0)} \quad (338)$$

eine wesentlich kleinere spezifische Wärme, und zwar bei $T = 300K$ eine um den Faktor $\epsilon_F(0)/(kT) \approx 300$ kleinere Größe. Dies liegt darin begründet, dass die vielen voll besetzten Energiezustände unterhalb der Fermi-Energie ($f(\epsilon) = 1$!) nicht zu c_V beitragen ($\partial f / \partial T = 0$!), sondern nur der Bruchteil der Elektronen mit Energien $\epsilon \approx \epsilon_F \pm kT$.

Wie bereits im Rahmen des Potentialtopf-Modells eines Metalls ausgeführt wurde, können hinreichend schnelle Elektronen die Potentialbarriere $\phi_A = \epsilon_{vac} - \epsilon_F$ überwinden und aus dem Metall austreten. Die hierdurch verursachte Stromdichte j_T **thermisch emittierter Elektronen** kann berechnet werden mit der Anzahlldichte dn_1/dv_1 der Elektronen, die eine Geschwindigkeit $v_1 > \sqrt{\frac{2(\epsilon_{vac} - \epsilon_C)}{m}}$ normal zur Oberfläche haben:

$$j_T = e \int_{\sqrt{\frac{2(\epsilon_{vac} - \epsilon_C)}{m}}}^{\infty} v_1 \frac{dn_1}{dv_1} dv_1$$

Berechnet man dn_1/dv_1 wieder mit der Zustandsdichte freier Elektronen und der Besetzungswahrscheinlichkeit nach Fermi und berücksichtigt, dass von den durch (326) und (325) gegebenen Elektronen nur ein Teil davon die gewünschte Geschwindigkeitskomponente haben, so erhält man als thermische Elektronenstromdichte

$$j_T = \frac{4\pi e m k^2}{h^3} T^2 e^{-\frac{\phi_A}{kT}} \quad (339)$$

Diese als **Richardson-Dushman-Gleichung** bekannte Beziehung besagt, dass der thermische Elektronenstrom exponentiell mit der Temperatur wächst. Die

Austrittsarbeit ϕ_A ist charakteristisch für jedes Material und liegt für Metalle in der Größenordnung von einigen Elektronenvolt. Obwohl der Exponentialfaktor in (339) an eine Boltzmann-Verteilung erinnert – schließlich sind die Elektronen ja bei der Vakuumenergie über der Energie nach Boltzmann verteilt – würde eine Rechnung nur mit der Boltzmann-Verteilung nicht das richtige Resultat liefern.

Bei Metallen endet die Besetzung des Leitungsbandes etwa bei der Fermi-Energie, d.h. es liegt ε_F im Leitungsband. In Eigenhalbleitern und normal dotierten Halbleitern liegt dagegen, wie im folgenden gezeigt wird, die Fermi-Energie nicht im Leitungsband. Die Fermi-Energie kann wieder mit der Beziehung (328) für Gesamtzahl N der Elektronen berechnet werden; hier allerdings ohne die Näherung $T \rightarrow 0$. Substituiert man in (328)

$$\eta = \frac{\varepsilon - \varepsilon_C}{kT}$$

$$\xi = \frac{\varepsilon_C - \varepsilon_F}{kT}$$
(340)

und führt die Elektronendichte

$$n = \frac{N}{V}$$
(341)

sowie die **effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes**

$$n_C = 2 \left(\frac{m_n kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}$$
(342)

ein, so erhält man aus (328) die folgende Bestimmungsgleichung für ξ :

$$\frac{2}{\pi^{1/2}} n_C \int_0^\infty \frac{\eta^{1/2}}{e^{\eta+\xi} + 1} d\eta = n$$
(343)

Für große positive Werte von ξ können wir im Nenner des Integranden die Eins vernachlässigen und damit vereinfachen:

$$e^{-\xi} \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty \eta^{1/2} e^{-\eta} d\eta = \frac{n}{n_C}$$

Das Integral ergibt $\Gamma(3/2) = \pi^{1/2} / 2$, so dass mit (340) folgt:

$$\varepsilon_F = \varepsilon_C + kT \ln \frac{n}{n_C} \quad (344)$$

und

$$n = n_C e^{\frac{\varepsilon_C - \varepsilon_F}{kT}} \quad (345)$$

Die Voraussetzung zur Auswertung voranstehenden Integrals, dass $\exp(\xi) \gg 1$, bedeutet, dass zur Gültigkeit von (344)

$$n \ll n_C \quad (346)$$

erfüllt sein muss. Berechnen wir mit der Zustandsdichte freier Elektronen gemäß (325) die Anzahl der Zustände pro Volumeneinheit im Energiebereich von ε_C bis $\varepsilon_C + kT$

$$\int_{\varepsilon_C}^{\varepsilon_C + kT} g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{4}{3\pi^{1/2}} n_C \quad (347)$$

so bekommen wir eine anschauliche Bedeutung der effektiven Zustandsdichte n_C ; n_C gibt bis auf einen Faktor 0,752 die Anzahl der Zustände pro Volumeneinheit im Leitungsband von ε_C bis $\varepsilon_C + kT$ an. Die Bedingung (346) besagt demnach, dass die Anzahldichte der Elektronen des Leitungsbandes klein gegen die effektive Zustandsdichte sein muss, damit die Beziehungen (344) und (346) für den Halbleiter gelten. Die effektiven Zustandsdichten sind tatsächlich für die meisten Halbleiter groß gegen die Elektronendichten. Beispielsweise beträgt bei $T = 300K$ für eigenleitendes Silizium die Elektronendichte $n = 1,5 \cdot 10^{15} m^{-3}$, die effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes dagegen $n_C = 2,895 \cdot 10^{25} m^{-3}$. Unter solchen Bedingungen kann die Beziehung (345) für die Elektronendichte folgendermaßen interpretiert werden. **Der Halbleiter verhält sich wie ein Boltzmann-Gas aus n_C Elektronen mit einer potentiellen Energie ε_F .** Tatsächlich sind aber die Elektronen Fermionen und es kann bei sehr hohen Elektronendichten $n \geq n_C$ die Boltzmann-Näherung (344) bzw.

(345) nicht mehr verwendet werden. Bei $n \geq n_C$ spricht man von **Entartung des Halbleiters**; sie wird durch sehr hohe Dotierungen erreicht. Man beachte, dass wegen normalerweise $n \ll n_C$ das Fermi-Niveau ε_F im Halbleiter unterhalb der Leitungsbandunterkante ε_C liegt. Beim Eigenhalbleiter mit $n = p$ liegt es, wie sich zeigen lässt, etwa in der Mitte der verbotenen Zone zwischen Valenz- und Leitungsband. (345) gibt der Fermi-Energie eine zusätzliche Bedeutung im Halbleiter; die Fermi-Energie ε_F ist ein Maß für die Elektronendichte.

4.2.3 Bose-Einstein-Verteilung

Auf Bosonen ist die Verteilung (298) der Quanten über der Energie mit $\beta = 1/(kT)$ anzuwenden. Der unbekannte Parameter α wurde bisher aus der Bedingung (282) konstanter Gesamtteilchenzahl abgeleitet. Diese Methode ist für Photonen ungeeignet. Photonen sind nicht unterscheidbare Quanten mit einem Spin von \hbar ($s=1$, $m_s = \pm 1$). Sie können aber auch als elektromagnetische Wellen mit Ausbreitungsvektor \mathbf{k} dargestellt werden. Die Energie des l -ten Strahlungsmodes (ebenen Welle bestimmter Frequenz ω_l und Ausbreitungsvektor \mathbf{k}_l) hat formal die Darstellung eines harmonischen Oszillators. Der zugehörige Hamilton-Operator ist durch Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren \hat{a}_l^+ bzw. \hat{a}_l darstellbar

$$\hat{H}_l = \hbar\omega_l(\hat{a}_l^+\hat{a}_l + \frac{1}{2}) \quad (348)$$

und seine Energieeigenwerte sind

$$E_{n_l} = \hbar\omega_l(n_l + \frac{1}{2}) \quad (349)$$

Die Oszillatoreigenfunktionen $|n_l\rangle$ sind auch Eigenfunktionen der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren:

$$\begin{aligned} \hat{a}_l^+|n_l\rangle &= \sqrt{n_l+1}|n_l+1\rangle \\ \hat{a}_l|n_l\rangle &= \sqrt{n_l}|n_l-1\rangle \end{aligned} \quad (350)$$

Photonen können, wie dies auch viele Experimente zeigen, erzeugt und vernichtet werden. Der Erzeugung bzw. Vernichtung entspricht die Erhöhung bzw. Erniedrigung

der Besetzung eines Oszillators bestimmter Frequenz um Eins. In einem Strahlungsfeld ist also N keine Erhaltungsgröße, die Bedingung (282) daher bedeutungslos und es kann $\alpha=0$ gesetzt werden. Damit ergibt sich aus (298) der folgende Ausdruck für die **Anzahl besetzter Strahlungsmoden** der Frequenz $\nu_k = \omega_k / (2\pi) = \varepsilon_k / h$

$$n_k = \frac{g_k}{e^{h\nu_k / (kT)} - 1} \quad (351)$$

$$f(\varepsilon_k) = \frac{1}{e^{h\nu_k / (kT)} - 1} \quad (352)$$

gibt die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Strahlungsmoden an. Die Anzahl der Strahlungsmoden g_k der Frequenz ν_k kann im thermischen Gleichgewicht mit der Anzahl der Strahlungsmoden derselben Frequenz ν_k , aber unterschiedlicher Ausbreitungsrichtung \mathbf{k}_l / k_l , die sich im Hohlraum mit Wänden der Temperatur T ausbilden, berechnet werden. Setzt man das Strahlungsfeld des Hohlraums als eine Überlagerung ebener Wellen mit Ausbreitungsvektor \mathbf{k} , Kreisfrequenz $\omega = c \cdot k$ und Polarisationsrichtung $\mathbf{e}_{\rho, \mathbf{k}}$ an

$$\mathbf{E}_{\rho, \mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{e}_{\rho, \mathbf{k}} E_{\rho, \mathbf{k}}^{(0)} e^{j(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (353)$$

und fordert, dass die Welle auf gegenüberliegenden Wänden des Hohlraums dieselbe Amplitude hat (periodisch ist)

$$\mathbf{E}_{\rho, \mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{\rho, \mathbf{k}}(\mathbf{r} + L\mathbf{e}_i, t) \quad (354)$$

– hier ist L die Länge des Hohlraums, der als Würfel angenommen wird, und \mathbf{e}_i der Einheitsvektor in x_i -Richtung – so erhält man diskrete Werte für den Ausbreitungsvektor:

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \{i_1, i_2, i_3\} \quad (355)$$

und damit unter Berücksichtigung zweier unabhängiger Polarisationsrichtungen ($\rho=1,2$) $dN_{\mathbf{k}}$ abzählbar viele Strahlungsmoden desselben Werts von \mathbf{k} pro Volumenelement

$$dN_k = 2di_1di_2di_3 = 2\frac{V}{(2\pi)^3}dk_1dk_2dk_3 = 2\frac{V}{(2\pi)^3}k^2dkd\Omega \quad (356)$$

Fasst man alle Moden desselben Werts von k (Betrags des Ausbreitungsvektors), aber unterschiedlicher Ausbreitungsrichtung zusammen, d.h. integriert (356) über den vollen Raumwinkel von 4π , so erhält man

$$dN_k = 8\pi\frac{V}{(2\pi)^3}k^2dk = V\frac{8\pi\nu_k^2}{c^3}d\nu \quad (357)$$

Da jeder Mode die Energie pro Photon von $h\nu_k$ beinhaltet, beträgt unter Berücksichtigung der Besetzungswahrscheinlichkeit (352) nach Bose-Einstein die gesamte Energie des thermischen Strahlungsfeldes im Frequenzintervall von ν_k bis $\nu_k + d\nu$

$$dU_k = h\nu_k f(\nu_k)dN_k = V\frac{8\pi h\nu_k^3}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu_k/(kT)} - 1}d\nu \quad (358)$$

Die spektrale Strahlungsenergie pro Volumeneinheit ist demnach

$$w_\nu(\nu_k, T) \equiv \frac{1}{V}\frac{dU_k}{d\nu} = \frac{8\pi h\nu_k^3}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu_k/(kT)} - 1} \quad (359)$$

Multipliziert man diesen Ausdruck mit $c/(4\pi)$, so erhält man die **Plancksche spektrale Strahldichte** $I_\nu(\nu_k, T)$ (Strahlungsleistung pro Flächen- und Raumwinkeleinheit) gemäß Formel (1). Eine Strahlung der Darstellung (359) bzw. (1) gibt, wie sich zeigen lässt, auch ein „Schwarzer Körper“ ab, der alle auf ihn treffende Strahlung vollständig absorbiert. Man nennt daher solche Strahlung auch black-body radiation. Die Bose-Einstein-Statistik ist also offensichtlich in der Lage, das Plancksche Strahlungsgesetz vorherzusagen. Die Temperaturstrahlung gemäß (359) und (1) ist von eminenter Bedeutung für den Wärmehaushalt der Erde, des menschlichen Körpers und auch für den elektronischer Bauelemente.